

Univerzita Karlova v Praze

Přírodovědecká fakulta

Studijní program Makromolekulární chemie



Mgr. Michal Bláha

Katalytická příprava polyanilinů

Catalytic synthesis of polyanilines

Autoreferát disertační práce

Školitel: Prof. RNDr. Jiří Vohlídal, CSc.

Praha, 2012

Úvod

Chemická oxidační polymerizace anilinu je nejčastější formou přípravy polyanilinu. Narozdíl od elektrochemické polymerizace, jejíž použití je limitováno na přípravu poměrně malých množství polymerů nanášených na vodivé elektrody, je tato metoda schopna poskytovat polyaniliny ve velkotonážním měřítku. Nejčastěji používaným oxidačním činidlem je peroxodisíran amonný, $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ [Chiang & MacDiarmid 1986]. Dalším běžně používaným oxidačním činidlem je chlorid železitý, FeCl_3 [Yasuda & Shimidzu 1993].

Polyaniliny připravené stechiometrickými oxidačními činidly jsou při svém vzniku vždy kontaminovány redukovanou formou oxidantu. Při polymerizaci peroxodisíranem amonným dochází ke kontaminaci vznikajícího polymeru hydrogensíranem amonným, v případě chloridu železitého pak chloridem železnatým. S ohledem na stechiometrický průběh polymerizace, tj. potřebu odebrat 2,5 elektronu pro zabudování jedné molekuly anilinu do rostoucího makromolekulárního řetězce, je míra kontaminace vysoká. Toto ilustrují stechiometrické bilance polymerizace anilinu oxidantem odnímajícím dva elektrony (peroxodisíran amonný) a oxidantem odnímajícím jeden elektron (chlorid železitý) znázorněné ve Schématu 1.

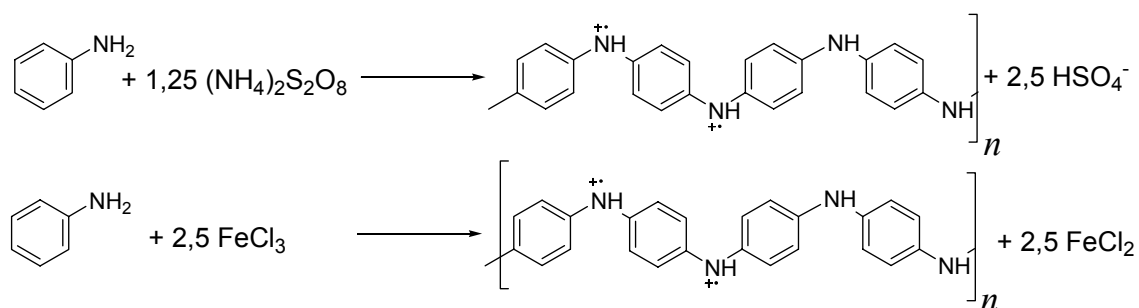


Schéma 1: Stechiometrie polymerizace anilinu peroxodisíranem amonným a chloridem železitým.

Je-li polymer připravován v průmyslovém měřítku, produkce reziduí oxidantu bude probíhat též ve velkém množství. Odstranění reziduí z polymeru před jeho izolací je ekonomicky a ekologicky náročný proces: uvádí se, že náklady na post-polymerizační procesy tvoří více než polovinu výrobních nákladů [Toshima & Hara 1995].

Kontaminaci vznikajících polyanilinů lze zabránit použitím peroxidu vodíku jako oxidačního činidla, které se při reakci mění na nekontaminující vodu: prakticky se to však ukázalo jako nemožné. Při $0\text{ }^\circ\text{C}$ polymerizace anilinu peroxidem vodíku neprobíhá [Pron *et al.* 1988]. Při $60\text{ }^\circ\text{C}$ sice reakce proběhne velmi rychle, ale vlastnosti vzniklého polymeru nejsou dobré [Sun *et al.* 1999]. Potenciál poskytnout v dobrém výtěžku kvalitní polyaniliny, jež nebudou kontaminovány reziduí oxidantu, tak mají pouze katalytické polymerizace.

Popsané **katalytické systémy** sestávají ze dvou složek: redoxně aktivního katalyzátoru, kterým je přechodný kov, případně enzym ze skupiny peroxidáz, a sekundárního oxidantu přeměňujícího se na vodu, kterým bývá peroxid vodíku, ozón či vzdušný kyslík. Konkrétně se jedná především o systémy: $\text{Cu}^{2+}/\text{O}_2$ [Toshima & Hara 1995, Bicak & Karagoz 2006],

$\text{Fe}^{3+}/\text{O}_3$ [Toshima & Hara 1995, Toshima *et al.* 2000, Yan *et al.* 2002], $\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2$ [Inoue *et al.* 1966, Moon *et al.* 1992, Liu *et al.* 1993, Sun *et al.* 1997, Sun *et al.* 1999, Zhu *et al.* 2001, Ayad *et al.* 2008b, Niziol *et al.* 2011], $\text{Cu}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ [Liu *et al.* 1993], Fe^{3+} porfyrin/ H_2O_2 [Nabid *et al.* 2005, Nabid *et al.* 2007], $\text{Ru}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2$ [Tandon *et al.* 2005], **Cu(II) škorpionát/ H_2O_2** [Dias *et al.* 2007] a různé **systemy na bázi peroxidáza v kombinaci s H_2O_2** [např. Liu *et al.* 1999].

Ze zmíněných systémů je z aplikační hlediska nejvhodnější věnovat pozornost systémům poskytujícím kvalitní polymer za současné vysoké efektivity a nízké ceny katalyzátoru, což nejlépe splňuje **katalytický systém na bázi Fe^{3+} iontů a H_2O_2 v kyselém vodném prostředí**, který poskytuje polyanilin i při poměru Fe^{3+} /anilin rovném 1:500 [Sun *et al.* 1999].

Moon a kol. uvádějí, že vedle anilinu poskytují při katalytické polymerizaci Fentonovým činidlem příslušné polyaniliny ve vysokém výtěžku i 2-ethylanilin a 2-propylanilin [Moon *et al.* 1992]. S výjimkou vyšší rozpustnosti katalyticky připraveného polyanilinu se dle autorského kolektivu jeho chemické, fyzikální a spektrální vlastnosti neliší od polyanilinu připraveného peroxodisíranem amonným [Moon *et al.* 1992]. V ostatních pracích též není kvalita (spektrální a další fyzikální vlastnosti) polyanilinů připravených katalyticky detailněji diskutována, obvykle je konstatováno, že vlastnosti katalyticky připraveného polyanilinu se více či méně blíží vlastnostem polyanilinu připraveného peroxodisíranem amonným.

Polyaniliny připravené katalytickým systémem $\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2$ ale vykazují v porovnání s polymery připravenými peroxodisíranem amonným nižší vodivost a vyšší poměr absorbcí (intenzit) B a Q pásu, A_B/A_Q . Zhu a kol. bez hlubších experimentálních důkazů navrhli jako vysvětlení to, že Fentonův systém má příliš vysoký oxidační potenciál, takže jím připravené polyaniliny jsou „přeoxidované“ [Zhu *et al.* 2001]. To je ale v rozporu s tím, že přítomnost pernigranilinové soli jako reakčního meziprojektu nebyla zjištěna ani v *in situ* měřených UV/vis spektrech reakční směsi v počátečním stadiu polymerizace [Sun *et al.* 1999].

Z výše uvedeného vyplývá, že polymerizace anilinu Fentonovým činidlem poskytuje polyanilin ve vysokém výtěžku, ale o mechanismu reakce není stejně jako o její kinetice téměř nic známo. O vlastnostech takto připravených polyanilinů se toho mnoho neuvádí. Z dostupných dat je ale patrné, že měrná vodivost katalyticky připravených polyanilinů je nižší než měrná vodivost polyanilinů připravených $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ v kyselém prostředí.

Cíle práce

Katalytická syntéza polyanilinu s použitím katalytického systému $\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2$ je dosud nepříliš známým a z hlediska dostupné literatury nepříliš detailně probádaným syntetickým postupem vedoucím k polyanilinu, jehož vlastnosti jsou sice blízké, ale přece jen mírně odlišné od vlastností polyanilinů připravených peroxodisíranem amonným. Proto cílem mé dizertační práce bylo důkladné systematické prostudování této reakce s cílem získat nové poznatky o mechanismu katalytické polymerizace anilinu systémem $\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2$ a o strukturních faktorech, díky kterým se takto připravené polyaniliny svými vlastnostmi liší od polyanilinů připravených peroxodisíranem amonným.

Výsledky a diskuze

Reakční mechanismus a průběh polymerizace anilinu systémem $\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2$

Abychom získali informace o roli obou komponent Fentonova činidla během polymerizace anilinu, provedli jsme sérii polymerizací anilinu různými oxidačními činidly při teplotách 0 °C, 15 °C, 30 °C a 45 °C. Výťažky polymerizací provedených stechiometricky FeCl_3 , CuSO_4 a H_2O_2 a katalyticky $\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2$ a $\text{Cu}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ jsou uvedeny v Tabulce 1.

Tabulka 1: Závislost výtěžků polyanilinu na reakční teplotě pro polymerizace provedené stechiometricky H_2O_2 , FeCl_3 a CuSO_4 a katalyticky $\text{FeCl}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ a $\text{CuSO}_4/\text{H}_2\text{O}_2$. $[\text{ANI}]_0 = 0,5 \text{ M}$, $[\text{HCl}]_0 = 1,0 \text{ M}$. Reakční čas 24 h.

	$[\text{M}]/[\text{ANI}]_0$	$[\text{H}_2\text{O}_2]_0/[\text{ANI}]_0$	Izolovaný výtěžek polymeru, %			
			$t = 0 \text{ }^\circ\text{C}$	$t = 15 \text{ }^\circ\text{C}$	$t = 30 \text{ }^\circ\text{C}$	$t = 45 \text{ }^\circ\text{C}$
H_2O_2	–	1,25	0	0	≈ 1	≈ 1
Fe^{3+}	2,5	–	≈ 1	5	14	45
$\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2$	0,01	1,25	61	57	56	54
$\text{Cu}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$	0,01	1,25	$\approx 0,1$	$\approx 0,5$	47	42
Cu^{2+}	2,5	–	0	0	0	0

Z Tabulky 1 je patrné, že polymerizace anilinu H_2O_2 za zvolených podmínek neposkytuje při teplotách 0 °C a 15 °C žádný polymer. Při teplotách 30 °C a 45 °C byl při oxidaci samotným peroxidem vodíku získán polyanilin ve výtěžku cca 1 %. Polymerizace anilinu stechiometrickým množstvím chloridu železitého při 0 °C a 15 °C vedla po 24 hodinách k relativním výtěžkům polymeru řádově v jednotkách %, přičemž výtěžek stoupal s rostoucí teplotou: při 30 °C byl roven 14 % a při 45 °C pak 45 %. Polymerizace Fentonovým činidlem při teplotách 0 °C a 15 °C, kdy jedna jeho komponenta je neaktivní a druhá jen velmi málo aktivní, poskytla polyanilin v izolovaném výtěžku kolem 60 %; navíc byl pozorován opačný trend při polymerizaci samotným FeCl_3 – růst výtěžku polyanilinu s klesající reakční teplotou. Jedná se tedy o typický synergický efekt komponent katalytického systému.

Analogický systém $\text{Cu}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$, v němž též dochází ke kovem katalyzovanému rozkladu peroxidu vodíku na HO^\bullet radikály [Kim *et al.* 2007, Ozawa *et al.* 1991], neposkytuje při teplotách 0 °C a 15 °C prakticky žádný polyanilin. Z toho vyplývá, že není pravdivá hypotéza Suna a kol. [Sun *et al.* 1999], že rychlost určujícím krokem polymerizace anilinu Fentonovým činidlem je rychlost rozkladu peroxidu vodíku. Z téměř nulových výtěžků těchto polymerizací vyplývá, že samotné HO^\bullet radikály při uvedených teplotách anilin nepolymerizují stejně jako ionty Cu^{2+} , jejichž oxidační potenciál ($E^0(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = 0,432 \text{ V}$) není dostatečně vysoký.

Z uvedených výsledků je zřejmé, že přítomnost Fe^{3+} iontů je zcela zásadní pro polymerizaci anilinu Fentonovým činidlem. Jelikož systém $\text{FeCl}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ ($\text{Fe}^{3+}/\text{anilin}$ rovno 1/100 a $\text{H}_2\text{O}_2/\text{anilin}$ rovno 1,25) při teplotě 0 °C poskytuje po 24 hodinách izolovaný výtěžek vyšší než 60 %, musí role peroxidu vodíku při této polymerizaci spočívat nejen v reoxidaci Fe^{2+} iontů na Fe^{3+} ionty. Na druhou stranu: Jelikož Fe^{3+} ionty při 0 °C i při vysoké koncentraci odpovídající stechiometrii ($\text{Fe}^{3+}/\text{anilin}$ rovno 2,5) vykazují jen velmi malou schopnost

oxidovat anilin na polyanilin, musí se i volné HO[•] radikály vznikající při reoxidaci kovu nějakým způsobem zapojovat do souhrnného polymerizačního mechanismu. Přítomnost Fe³⁺ iontů se tedy jeví být zásadní pro počáteční fázi polymerizace a role HO[•] radikálů bude, minimálně za nižších teplot, pravděpodobně spočívat v dehydrogenaci reakčních meziproductů vzniklých spojením dvou aniliniových kation-radikálů či aniliniového kation-radikálu a polyaniliniového kation-radikálu. Na základě výše diskutované role Fe³⁺ iontů a HO[•] radikálů lze navrhnout předpokládaný reakční mechanismus uvedený ve Schématu 2.

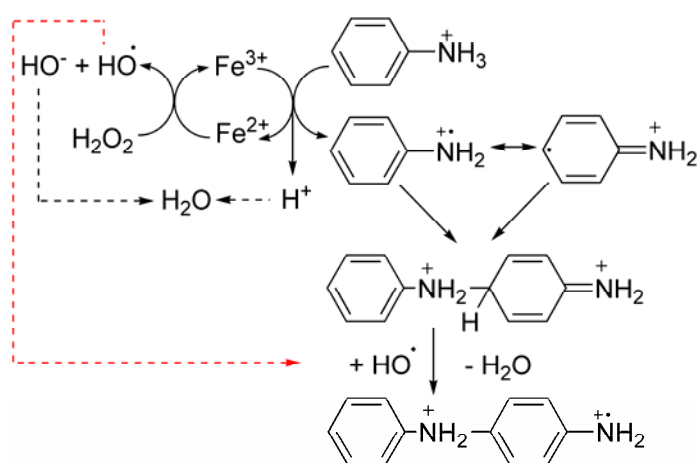


Schéma 2: Pravděpodobná role HO[•] radikálů vznikajících reoxidací Fe²⁺ iontů na Fe³⁺ ionty v reakčním mechanismu polymerizace anilinu Fentonovým činidlem. (převzato z Bláha *et al.* 2011, *Synth. Met.*)

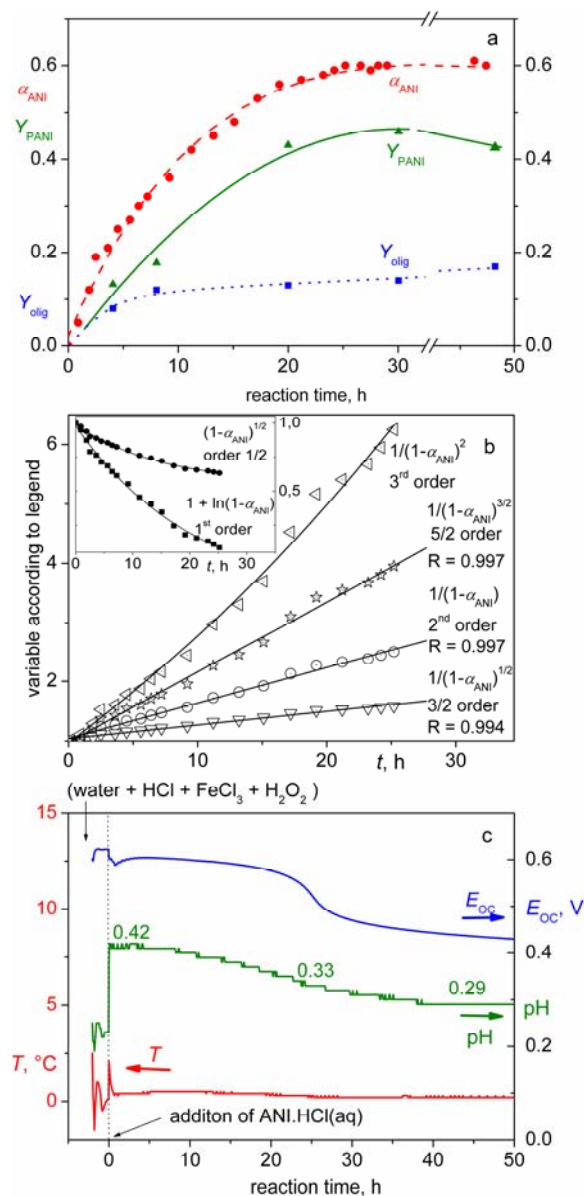
Pokud bychom uvažovali, že HO[•] radikály nevstupují do žádných

bočních reakcí, tak peroxid vodíku při polymerizaci anilinu vystupuje jako dvouelektronový oxidant a ideální stechiometrický poměr peroxid vodíku k anilinu je roven 1,25. Boční reakce HO[•] radikálů budou diskutovány později v rámci rozboru vlastností takto připravených polyanilinů.

Informace o průběhu polymerizace anilinu poskytují konverzní křivky znázorněné na obrázku 1a. Jedná se o časový vývoj stupně konverze anilinu, α_{ANI} , stanovený metodou kapilární zónové elektroforézy a o časový vývoj izolovaných výtěžků polyanilinu, Y_{PANI} , a jeho oligomerů, Y_{olig} . Křivky α_{ANI} a Y_{PANI} vykazují z kvalitativního hlediska shodný charakter. Pozorovanou systematickou nerovnost $Y_{\text{PANI}} < \alpha_{\text{ANI}}$ je možné vysvětlit vymýváním anilinových oligomerů při izolaci polymeru, jak je zřejmé ze závislosti výtěžku oligomerů, Y_{olig} , na čase. K výtěžku oligomerní frakce přispívají i ty částice polyanilinu, jejichž hydrodynamický poloměr je natolik malý, že se při centrifugaci udrží díky Brownovu pohybu ve vznosu, takže se nedostanou do izolované polymerní frakce. Dosažená limitní hodnota stupně konverze $\alpha_{\text{ANI}} = 0,6$ je v souladu s poměrem $r = [\text{H}_2\text{O}_2]_0 / [\text{ANI}]_0 = 0,75$. Stupeň konverze anilinu stanovený kapilární zónovou elektroforézou byl potvrzen i izolací nezreagovaného anilinu, kterou byl získán v čistotě (stanovené plynovou chromatografií a ¹H NMR) odpovídající 95 – 98 % v množství dobře odpovídajícím zjištěné konverzi anilinu.

Na obrázku 1b je pak znázorněno fitování časového vývoje stupně konverze anilinu integrálními tvary rychlostních rovnic s řádem vůči anilinu rovným od 1/2 do 3. Nejlepší shody bylo dosaženo pro reakční řád od 3/2 do 5/2. Toto je ovšem nutno brát pouze jako zajímavé empirické zjištění neposkytující detailní informaci pro objasnění skutečného reakčního

mechanismu, jelikož polymerizace anilinu je proces, při němž průběžně dochází k agregaci a srážení rostoucích i již polymerizačně neaktivních makromolekul.



Obr. 1: Grafické znázornění průběhu polymerizace anilinu katalytickým systémem $\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2$: (a) konverzní křivky: stupeň konverze anilinu, α_{ANI} , a izolované výtěžky polyanilinu, Y_{PANI} , a oligomerů, Y_{olig} . (b) Porovnání výše uvedené experimentálně získané časové závislosti stupně konverze, α_{ANI} , s integrálními formami rychlostních rovnic pro reakční řád od $\frac{1}{2}$ do 3. (c) Časový průběh teploty, T , pH a rovnovážného potenciálu, E_{OC} , reakční směsi. Reakční podmínky: $[\text{ANI}\cdot\text{HCl}]_0 = 0,5 \text{ M}$; $[\text{HCl}]_0 = 0,5 \text{ M}$; $[\text{FeCl}_3]_0 = 0,005 \text{ M}$ a $[\text{H}_2\text{O}_2]_0/[\text{ANI}]_0 = 0,75$.

Reakční profily teploty, pH a rovnovážného potenciálu, E_{OC} , pro polymerizaci, pro níž byly sledovány konverzní křivky, jsou uvedeny na obrázku 1c. Teplota zůstává po celou dobu polymerizace prakticky konstantní, nejspíše z důvodu toho, že polymerizace je pomalá. Průběh pH vykazoval trvalý pokles v průběhu polymerizace a ještě nějakou dobu poté, co již stupeň konverze anilinu dále nerostl. V experimentu znázorněném na obr. 1c se mění hodnota pH reakční směsi z hodnoty 0,42 na počátku polymerizace přes hodnotu 0,33 v čase t_{infl} (viz další odstavec) k hodnotě 0,29 na konci sledování pH. Odpovídající hodnoty

aktivit H_3O^+ iontů jsou: 0,38 M, 0,48 M a 0,51 M. Uvažujeme-li aktivitní koeficient 1 M HCl: $\gamma_{\pm} = 0,76$ [Vohlídal *et al.* 1999], dostáváme následující hodnoty koncentrací H_3O^+ : $[\text{H}_3\text{O}^+]_0 = 0,5 \text{ M}$, $[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{infl}} = 0,63 \text{ M}$ a $[\text{H}_3\text{O}^+]_{\infty} = 0,67 \text{ M}$. Transformace čtyř aniliniových iontů do ideální PANI-ES tetřady vede k uvolnění dvou protonů, jak je zřejmé ze Schématu 3.

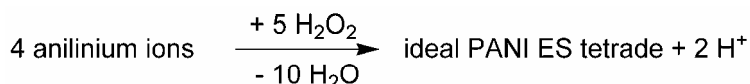


Schéma 3: Stechiometrie polymerizace anilinu.

Vzhledem k tomu, že reakce začala při $[\text{ANI}\cdot\text{HCl}]_0 = 0,5 \text{ M}$ a bylo dosaženo konverze 60 %, činí teoretický přírůstek koncentrace H_3O^+ iontů $\Delta[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{teor}} = 0,15 \text{ M}$. Pozorované hodnoty

$\Delta[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{infl}} = 0,13 \text{ M}$ (v čase t_{infl}) a $\Delta[\text{H}_3\text{O}^+]_{\infty} = 0,17 \text{ M}$ (na konci měření) jsou blízké $\Delta[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{teor}}$.

Na obrázku 1c je znázorněna časová závislost rovnovážného potenciálu pro polymerizaci s počátečním stechiometrickým poměrem $r = [\text{H}_2\text{O}_2]_0/[\text{ANI}]_0 = 0,75$. Je z ní patrný trvalý pokles potenciálu a inflexní bodem v čase, kdy se konverze blíží ke své limitní hodnotě pro dané složení reakční směsi, která je dána počáteční koncentrací H_2O_2 .

Informaci o tom, co je příčinou poklesu rovnovážného potenciálu v době dosažení limitní hodnoty konverze, poskytl experiment, při kterém byly zahřáty na teplotu nad $60 \text{ }^\circ\text{C}$ roztoky získané po odseparování vzniklého polyanilinu centrifugací. Byly provedeny dvě totožné polymerizace (reakční směsi získány rozdělením jedné počáteční polymerizační směsi) provedených s $r = 0,75$ byla u jedné provedena izolace v čase $t = 20 \text{ h}$, u druhé až v čase po dosažení inflexního bodu. V obou případech byl roztok získaný po odseparování pevného polyanilinu zahřát na $70 \text{ }^\circ\text{C}$. Zatímco u první směsi došlo po zahřátí k bouřlivé reakci, během níž vznikl hnědozelený polyanilin v množství odpovídajícím nezreagovanému H_2O_2 , ve druhém případě nedošlo k žádné reakci, ačkoliv roztok ještě obsahoval 40 % výchozího množství nezreagovaného anilinu. Vzhledem k tomu, že samotný H_2O_2 při teplotě vyšší než $60 \text{ }^\circ\text{C}$ polymerizuje anilin [Sun *et al.* 1999] plyne z těchto experimentů, že v čase před inflexním bodem je v reakční směsi přítomen peroxid vodíku a v čase po inflexním bodu se již v reakční směsi peroxid vodíku nenachází. Proto je možné jako příčinu poklesu rovnovážného potenciálu označit úplné zreagování peroxidu vodíku v reakční směsi.

Vlastnosti polyanilinů připravených systémem $\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2$ – vliv substituce anilinu

Abychom porovnali vlastnosti katalyticky a stechiometricky připravených polyanilinů, provedli jsme sérii polymerizací anilinu, 2-methoxyanilinu a 2-chloroanilinu. Výtěžky polymerizací provedených $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ a FeCl_3 a systémem $\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2$ jsou uvedeny v Tabulce 2.

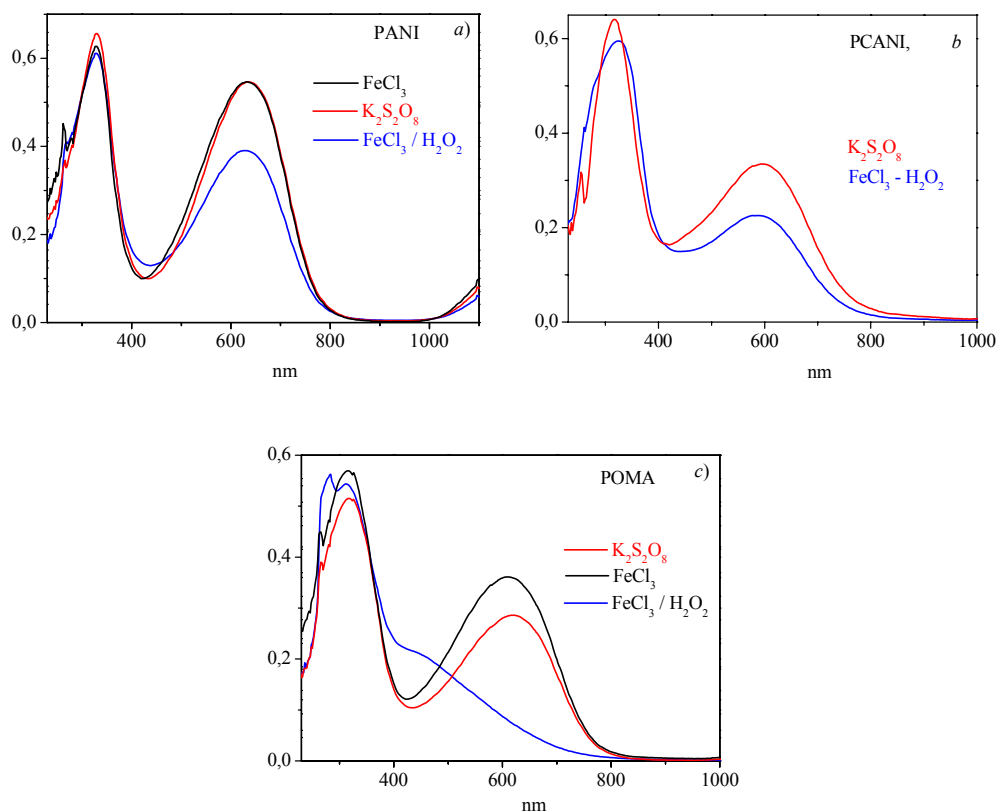
Tabulka 2: Srovnání výtěžků polyanilinu (PANI), poly(2-chloroanilin)u (PCANI) a poly(2-methoxyanilin)u (POMA) připravených různými oxidačními činidly. Reakční podmínky: $[\text{ANI}]_0 = 0,5 \text{ M}$, $[\text{HCl}]_0 = 1,0 \text{ M}$, reakční teplota $0 - 5 \text{ }^\circ\text{C}$, reakční čas 48 hodin.

polymer	$[\text{FeCl}_3]_0/$ $[\text{ANI}]_0$	$[\text{H}_2\text{O}_2]_0/$ $[\text{ANI}]_0$	$[\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8]_0/$ $[\text{ANI}]_0$	výtěžek %
PANI	0,01	1,25	–	84
PCANI	0,01	1,25	–	79
POMA	0,01	1,25	–	73
PANI	–	–	1,25	92
PCANI	–	–	1,25	10
POMA	–	–	1,25	78
PANI	2,5	–	–	3
PCANI	2,5	–	–	0
POMA	2,5	–	–	20

Všechny tři monomery byly úspěšně polymerizovány katalytickým systémem $\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2$, při čemž bylo dosaženo vysokých výtěžků, v případě anilinu a 2-methoxyanilinu srovnatelných

s výtěžky polymerizace $K_2S_2O_8$ a v případě 2-chloroanilinu byl výtěžek polymeru dokonce podstatně větší.

Zatímco IR spektra polyanilinů, poly(2-methoxyanilinů) a poly(2-chloranilinů) připravených $K_2S_2O_8$ a Fentonovým činidlem vykazala principiální shodu v polohách jednotlivých vibračních pásů, v UV/vis spektrech (viz obr. 11) jsou patrné rozdíly v intenzitách Q pásu mezi stechiometricky připravenými polymery a jejich katalyticky připravenými analogy. V případě polyanilinu byla u katalyticky připraveného polymeru pozorována nižší intenzita Q pásu než v případě polymeru připraveného peroxididíranem. Taktéž hodnota vodivosti katalyticky připraveného polyanilinu ($\sigma = 0,5 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$) byla nižší než hodnota vodivosti stechiometricky připraveného polyanilinu ($\sigma = 2,76 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$). Intenzita Q pásu poly(2-chloranilinu) je též nižší než v případě stechiometricky připraveného polymeru. V UV/vis spektru katalyticky připraveného poly(2-methoxyanilinu) pak Q pás zcela chybí a vodivost tohoto vzorku po dotování HCl dosáhla hodnot pouze $\sigma \approx 10^{-11} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$, zatímco vodivost polymeru připraveného peroxidisíranem činila $\sigma \approx 10^{-3} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$.



Obr. 2: UV/vis spektra polyanilinu, poly(2-chloranilinu) a poly(2-methoxyanilinu) připravených různými oxidanty.

Jelikož poly(2-methoxyanilin) připravený stechiometricky $FeCl_3$ vykazuje ve svém UV/vis spektru dobře vyvinutý Q pás, je nutné za příčinu odlišných spektrálních vlastností katalyticky připraveného polymeru považovat strukturální defekty polymerních řetězců způsobené bočními reakcemi $HO\cdot$ radikálů.

Závislost struktury polyanilinu na poměru peroxid vodíku – anilin

V této části budou detailně diskutovány vlastnosti polymerů připravených katalytickou polymerizací anilinu s rozdílným počátečním stechiometrickým poměrem $r = [\text{H}_2\text{O}_2]_0/[\text{ANI}]_0$.

Na snímcích ze skenovacího elektronového mikroskopu byla patrná granulární morfologie katalyticky připravených polyanilinů. Detailní struktura byla závislá na poměru peroxidu vodíku a anilinu. Polyaniliny připravené s $r \leq 1,25$ vykazovaly granulární morfologii blízkou polyanilinu připravenému peroxodisíranem amonným [Sapurina & Stejskal 2008], přičemž s rostoucím r rostla velikost jednotlivých částic. Pro výrazně nadstechiometrické poměry pak byly pozorovány aglomerované nanostruktury mikronových rozměrů.

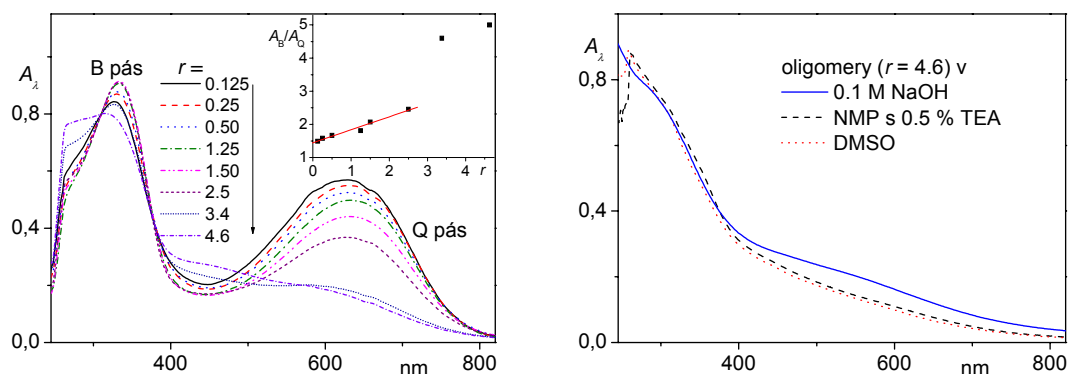
Vodivosti těchto polyanilinů jsou uvedeny v Tabulce 3. Pro polyaniliny připravené s $r < \text{cca } 1,75$ dosahuje hodnot řádu $10^0 - 10^{-1} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$. Pro $r > 2$ pak dochází k výraznému poklesu vodivosti.

Tabulka 3: Závislost elektrické vodivosti, σ , na r pro ES formy katalyticky připravených polyanilinů.

$r =$	$\sigma \text{ (S}\cdot\text{cm}^{-1}\text{)}$
0,25	1,07
1,00	0,81
1,25	0,38
1,50	0,58
1,75	0,46
2,5	$8,6 \times 10^{-2}$
3,4	$2,3 \times 10^{-6}$
4,6	$1,3 \times 10^{-7}$

Na obr. 3a jsou prezentována UV/vis spektra deprotonovaných forem polyanilinů připravených katalyticky při různém poměru r . Poměr intenzit benzenoidního (B) pásu a chinoidního (Q) pásu $A_B/A_Q = 1,45 - 1,50$ pro polyaniliny připravené s $r = 0,063$ a $0,125$ je blízký hodnotě pozorované pro polyanilin připravený peroxodisíranem amonným s $A_B/A_Q = 1,39$, což naznačuje podobnou strukturu takto připravených polyanilinů. S rostoucím r pak dochází k růstu poměru A_B/A_Q , což naznačuje jinou strukturu či oxidační stav než jakou vykazuje polyanilin připravený stechiometricky. Nedostatečnou oxidací (tj. rostoucí podíl leukoemeraldinových jednotek) je možné vyloučit, neboť hodnota podílu A_B/A_Q roste s rostoucím poměrem peroxidu vodíku k anilinu.

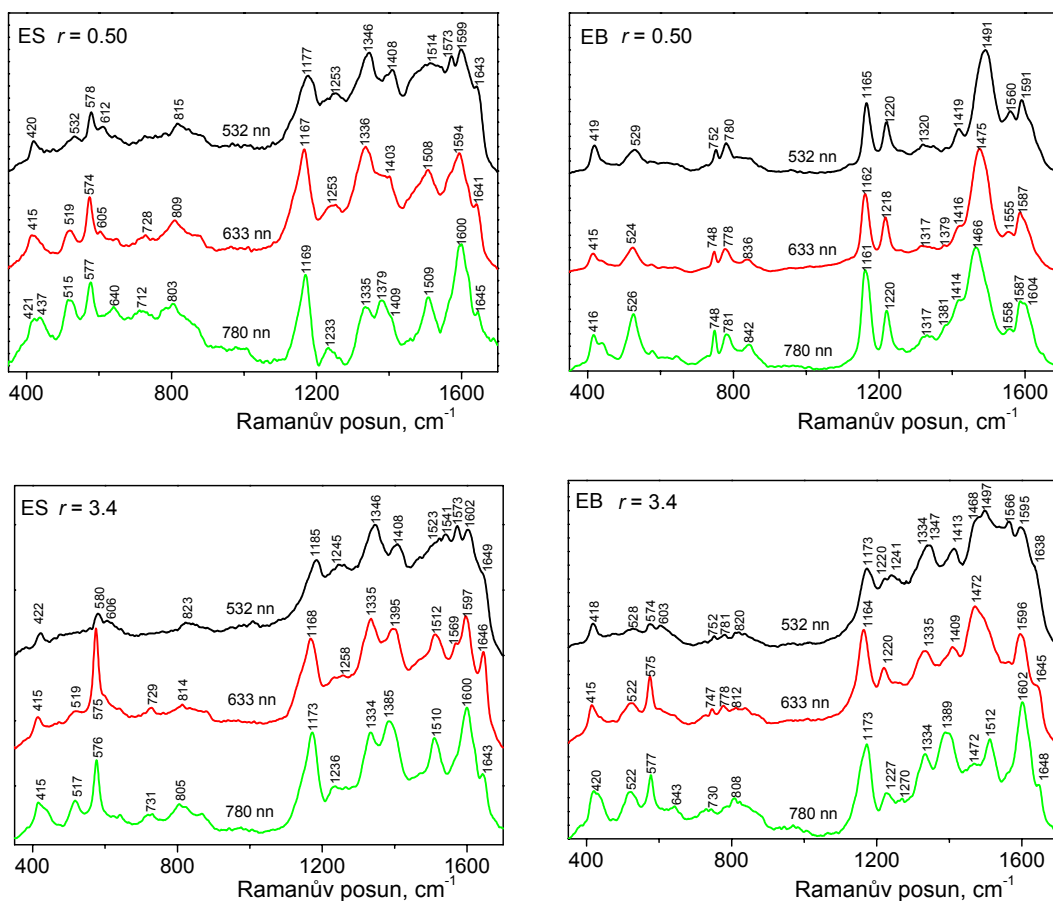
Naopak, bylo třeba vzít v úvahu přílišnou oxidaci vzorků, tj. posun směrem k pernigranilinové struktuře. Výsledky redukce dvou vzorků ($r = 2,5$ a $3,4$) rozdílnými množstvími kyseliny askorbové však neukázaly předpokládaný nárůst Q pásu, ale naopak jeho pokles, což odpovídalo redukci na leukoemeraldin. Odtud vyplývá i to že ani výrazný nadbytek peroxidu vodíku v reakční směsi nevedl ke vzniku pernigranilinu.



Obr. 3: (a) UV/vis spektra EB (emeraldinová báze) forem polyanilinů připravených s rozdílným poměrem $r = [\text{H}_2\text{O}_2]_0/[\text{ANI}]_0$; rámeček: závislost poměru benzenoidního a chinoidního pásu, A_B/A_Q , na poměru r ; (b) UV/vis spektra frakce rozpustných a/nebo solubilizovaných částic získaných ze supernatantu po izolaci polyanilinu připraveného s $r = 4,6$.

V UV/vis spektrech polyanilinů připravených s $r = 3,4$ a $4,6$ pak dochází k potlačení Q pásu za současného nárůstu absorbance v oblasti mezi 400 a 500 nm a nárůstu absorbance kolem 270 nm. Spektra tohoto charakteru jsou typická pro polyaniliny nesoucí vázané kyselé skupiny – sulfonové a karboxylové skupiny [Mav *et al.* 2004]. Byl tedy proveden test rozpustnosti polyanilinu ($r = 4,6$) a jeho oligomerní frakce v 0,1 M vodném roztoku NaOH. Zatímco polymer nebyl rozpustný, nízkomolekulární frakce se rozpustila. Spektrum této frakce v NaOH bylo prakticky shodné jako v NMP a DMSO (viz obr. 3b) a shodovalo se i se spektrem příslušného polyanilinu. Studovaná látka se tedy chová jako polykyselina a toto pozorování podporuje další nepřímé důkazy přítomnosti kyselých skupin na katalyticky připravených polyanilinech.

Ramanova spektra polyanilinů byla měřena při excitačních vlnových délkách $\lambda_{\text{exc}} = 532, 633$ a 780 nm při velmi malých výkonech (0,1 – 0,2 mW), aby bylo v maximální možné míře předejito karbonizaci vzorků. Každá z excitačních vlnových délek se nachází v rozdílné oblasti absorpčních spekter polyanilinů: $\lambda_{\text{exc}} = 532$ nm se dotýká Q-pásu a pásu typického pro auto-dotované polyaniliny (450–500 nm) [Mav *et al.* 2004, Mav *et al.* 2000, Ayad *et al.* 2008a], $\lambda_{\text{exc}} = 633$ nm protíná Q-pás emeraldinové báze a $\lambda_{\text{exc}} = 780$ nm polaronový pás emeraldinové soli [Ginder & Epstein 1990]. Toto umožňuje při studiu struktur polyanilinů využít dvou efektů: rezonančního Ramanova efektu (selektivní zesílení vibračních pásů příslušejících skupinám, které vykazují optickou absorpci kolem λ_{exc}) a efektu Ramanské disperze (poloha pásů příslušejících vazbám tvořícím π -konjugovaný systém vykazuje posun v závislosti na změně vlnové délky excitačního záření [Gussoni *et al.* 1991, Zerbi *et al.* 1991]). Ramanova spektra EB a ES forem polyanilinů připravených katalyticky s poměry $r = 0,5$ (dále značeno jako *PANI*($r=0,5$)) a $r = 3,4$ (dále značeno jako *PANI*($r=3,4$)) jsou uvedena v obrázku 4.



Obr. 4: Ramanova spektra ES a EB forem polyanilinů připravených systémem $\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2$ ($r = 0,50$ a $3,4$), tj. $\text{PANI}(r=0,50)$ a $\text{PANI}(r=3,4)$. Excitace při vlnových délkách $\lambda_{\text{exc}} = 532, 633$ a 780 nm.

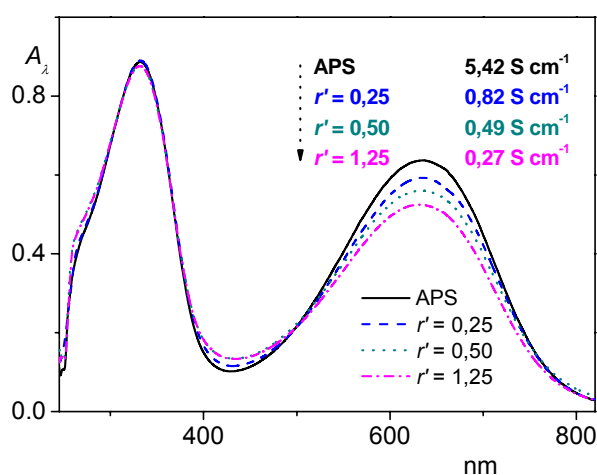
Ramanova spektra EB formy $\text{PANI}(r=0.5)$ byla téměř shodná se spektry EB formy polyanilinu připraveného $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$. Naopak spektra EB formy $\text{PANI}(r=3.4)$ obsahují téměř všechny pásy typické pro ES formu. Ve spektru měřeném s excitační vlnovou délkou $\lambda_{\text{exc}} = 780$ nm se pásy příslušející ES formě stávají dominantními díky zesílení signálu protonizovaných jednotek rezonančním Ramanovým efektem, nejvýraznější pás EB formy (při cca 1470 cm^{-1}) je téměř potlačen. Při excitaci $\lambda_{\text{exc}} = 633$ nm (maximum Q pásu) jsou naopak rezonančním Ramanovým efektem zesíleny pásy typické pro EB formu a ve spektru EB formy $\text{PANI}(r=3,4)$ dominuje pro báze typický pás při 1475 cm^{-1} . Oba zmíněné rezonanční efekty se pak uplatňují ve spektru změřeném $\lambda_{\text{exc}} = 532$ nm, v němž jsou patrné pásy jak EB, tak ES formy, ale oboje jsou poměrně špatně rozlišené. Ramanova spektra (shodně jako UV/vis spektra) prokazují, že působením vodného amoniaku není možné z ES forem polyanilinů připravených s $r \geq 1,25$ odstranit všechny dotující protony, což je chování typické pro auto-dotované polyaniliny.

V IR spektrech EB forem byly též s rostoucím r patrný rostoucí intenzity pásů naznačujících jistou míru protonizace, kterou se nepovedlo odstranit během vystavení polymeru vodnému NH_3 .

Vliv systému $\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2$ na vlastnosti polyanilinu připraveného $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$

Nepříliš vysoká věrohodnost v literatuře popsaného síťování polyanilinů působením Fentonova činidla, tak skutečnost, že polyaniliny připravené Fentonovým systémem vykazují v závislosti na zvoleném poměru $\text{H}_2\text{O}_2/\text{ANI}$ určitý obsah vázaných kyselých skupin, nás vedly k provedení experimentu analogického polymerizací anilinu ovšem s tím rozdílem, že místo anilinu byl použit jemně rozetřený polyanilin připravený peroxodisíranem amonným.

V UV/vis spektrech polymerů měřených v NMP s přídavkem 0,5 % TEA (viz obr. 19) byl u polymerů vystavených Fentonovu činidlu pozorován pokles Q pásu vůči Q pásu výchozího polyanilinu, přičemž větší počáteční poměr $r' = [\text{H}_2\text{O}_2]_0/[\text{ANI-jednotka}]$ vedl k většímu poklesu Q pásu. S klesající intenzitou Q pásu koreluje i klesající vodivost polymeru (obr. 5).



Obr. 5: UV/vis spektra a vodivosti polyanilinu připraveného peroxodisíranem amonným (APS) a následně vystaveného působení katalytického systému $\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2$ s různým poměrem $r' = [\text{H}_2\text{O}_2]_0/[\text{ANI-jednotka}]$.

V IR i Ramanových spektrech EB forem těchto látek byl též patrný rostoucí obsah protonizovaných jednotek. Získaná Ramanova spektra navíc potvrzují náš dřívější závěr, že pás při 575 cm^{-1} , jenž je obvykle společně s pásy při 1380 a 1640 cm^{-1} připisován strukturám fenazinového typu [Pereira da Silva *et al.* 2000], přísluší deformacím ES formy polyanilinu.

Vliv postupného přidávání peroxidu vodíku na vlastnosti vznikajícího polyanilinu

Předchozí studie ukázaly, že polyaniliny připravené s malým počátečním poměrem $r = [\text{H}_2\text{O}_2]_0/[\text{ANI}]_0$ vykazují vyšší vodivost a menší míru auto-dotování než polyaniliny připravené s větším poměrem r . Dalo by se tedy čekat, že při postupném (dávkovém) přidávání peroxidu vodíku bude koncentrace HO^\bullet v reakční směsi snížena a bude možné ve vysokém výtěžku získat polyaniliny s dobrými fyzikálními vlastnostmi. Pro ověření této hypotézy byla provedena série polymerizací, v nichž byl peroxid vodíku dávkován postupně. Vždy před dalším přídavkem peroxidu vodíku byla jedna z paralelně probíhajících polymerizací ukončena a polymer izolován (získány vzorky C1 až C6).

Referenční vzorek polyanilinu označený A byl připraven oxidací hydrochloridu anilinu peroxodisíranem amonným podle předpisu popsaného v Technické zprávě IUPAC [Stejskal & Gilbert 2002]. Polymerizace byla zahájena při $24\text{ }^\circ\text{C}$, na konci indukční periody dosáhla teplota hodnoty $42\text{ }^\circ\text{C}$. Hodnoty izolovaného výtěžku polyanilinu (90 %) a vodivosti

polyanilinu ($2,71 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$) se nacházejí v intervalu hodnot uvedeném ve zmíněné Technické zprávě.

Katalyticky připravený vzorek **B** (připravený se shodným poměrem oxidant/ANI jako vzorek **A**) byl získán v izolovaném výtěžku 64 %. Jeho vodivost ($0,21 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$) byla o zhruba jeden řád nižší než vodivost vzorku **A**. Katalyticky připravované vzorky **C1** až **C5** byly získány v izolovaných výtěžcích (vztažených k množství přidaného H_2O_2) od 79 do 89 %, naproti tomu výtěžek vzorku **C6** byl pouze 69 %, což je srovnatelné s výtěžkem vzorku **B** (64 %). Pokles výtěžku od **C5** k **C6** naznačuje nízkou polymerizační aktivitu studovaného katalytického systému při nízkých koncentracích anilinu (nižších než $0,1 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$).

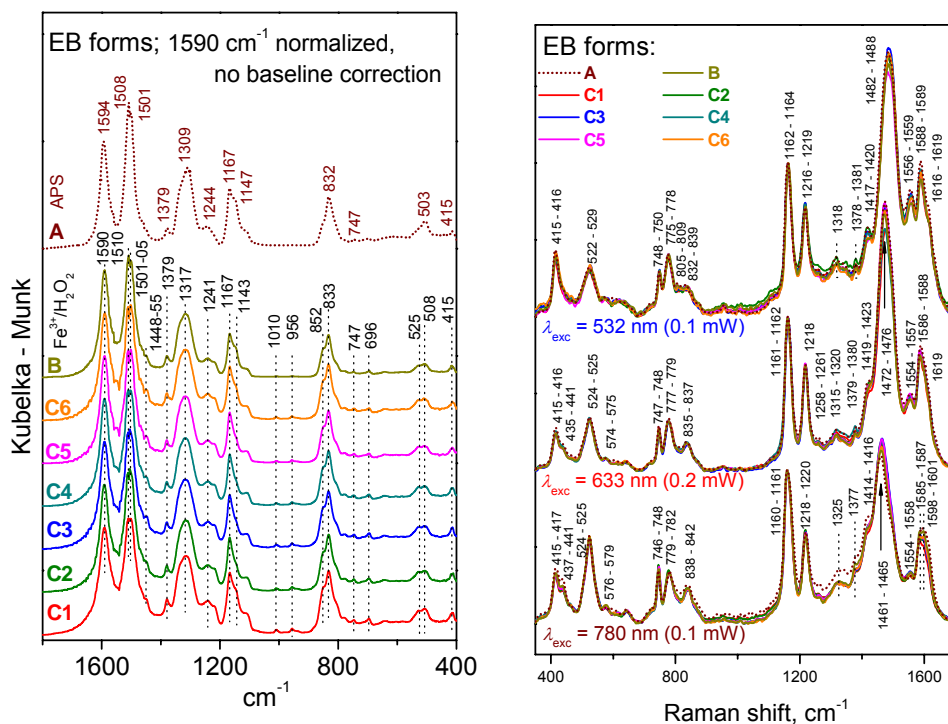
UV/vis spektra katalyticky připravených polyanilinů vykazala mírný až zanedbatelný pokles intenzity Q pásu (635 nm, EB forma) s rostoucím hodnotou poměru r . Ačkoliv byla spektra EB forem vzorků **B** (H_2O_2 přidán v jedné dávce) a **C6** (H_2O_2 přidáván v celkem šesti dávkách) připravených paralelně téměř shodná, poměr A_B/A_Q byl o něco menší pro vzorek **C6**, tj. pro polymer připravený s postupným přidáváním peroxidu vodíku. Zatímco poměr A_B/A_Q mírně až nezatelně rostl od **C1** k **C6**, elektrická vodivost vzorků **C3** až **C6** v tomto směru klesala (výtěžek polyanilinů **C1** a **C2** byl příliš nízký na to, aby mohla být provedena měření vodivosti). Elektrická vodivost vzorku **C3** byla rovna $1,58 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$, vzorek **C4** získaný po dalším přidavku peroxidu vodíku vykazoval elektrickou vodivost $0,83 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$. Vzorky **C5** a **C6** pak vykazaly elektrickou vodivost kolem $0,38 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$.

Ačkoliv je vodivost vzorku **C6** téměř dvakrát vyšší než vodivost vzorku **B** (tj. produktu analogické polymerizace během níž byl všechen H_2O_2 přidán najednou), pokles vodivosti od **C3** k **C6** ukazuje, že postupné přidávání peroxidu vodíku do polymerizační směsi nevede k polyanilinu s výrazně menším množstvím strukturních poruch ovlivňujících jeho elektrickou vodivost. V této souvislosti je vhodné zmínit fakt, že čas mezi přidavky H_2O_2 byl srovnatelný s časem potřebným pro úplné zreagování předchozí dávky peroxidu vodíku, a tedy by maximální koncentrace peroxidu vodíku v reakční směsi neměla v průběhu celého polymerizačního procesu přesáhnout hodnotu 0,125 M.

IR spektra EB forem všech vzorků (viz obr. 6a) se jeví být téměř shodná; je ovšem možné vysledovat drobné rozdíly: Zatímco ve spektrech katalyticky připravených PANI jsou rozlišeny málo intenzivní pásy a ramena při 525, 852, 956 a 1010 cm^{-1} , ve vzorku **A** tyto pásy chybí. Ve vzorcích je též patrná různá intenzita raménka při 1143 cm^{-1} , resp. při 1147 cm^{-1} (v případě vzorku **A**); vibrace při tomto vlnočtu bývají připisovány protonizovaným strukturám [Šeděnková *et al.* 2008]. Intenzita tohoto pásu je největší u vzorku **A**, u ostatních je nižší, ale v rámci série **C1** až **C6** není pozorován žádný trend. Pás obvykle připisovaný na polymer vázaným HSO_3^- skupinám (s vlnočtem při 1048 cm^{-1}) není ve spektru látky **A** vůbec patrný.

Při $\lambda_{\text{exc}} = 780 \text{ nm}$ se Ramanovo spektrum stechiometricky připraveného polymeru **A** se od spekter katalyticky připravených polyanilinů liší vyplněním oblasti mezi pásy při 780 a 840 cm^{-1} a zvýšením základní linie Ramanova spektra v oblasti při 1325 cm^{-1} a 1377 cm^{-1} (viz obr. 6b). Zmíněné změny jsou spojeny s poklesem intenzity pásu typického pro báze ($\text{V}_{\text{C}=\text{N}}$ chinoidních jednotek) při 1461 cm^{-1} a se sloučením pásů při 1587 cm^{-1} a 1598 cm^{-1} do

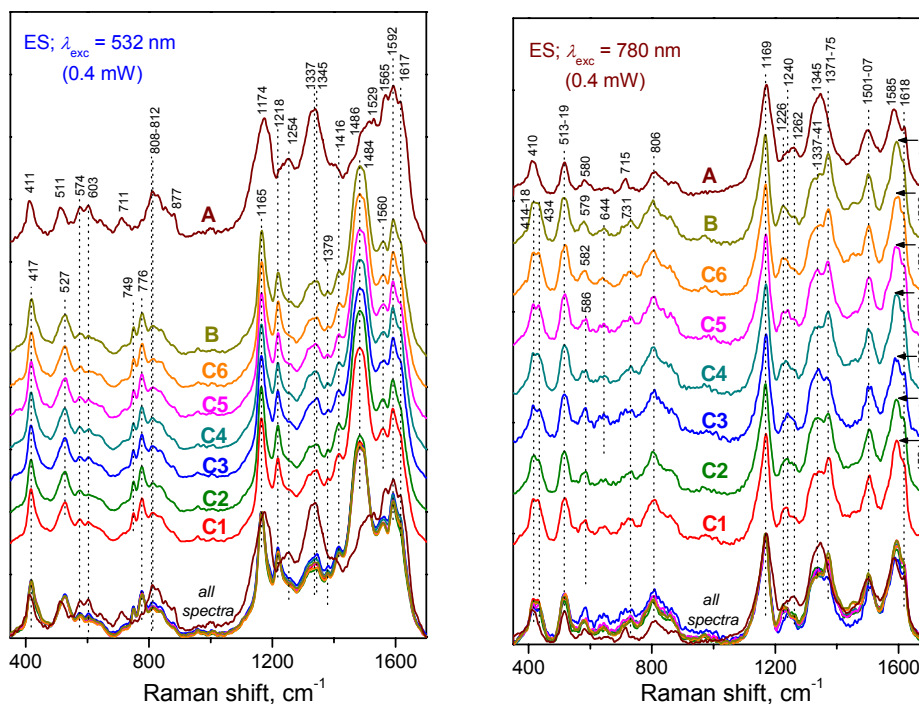
jednoho pásu s maximem při 1593 cm^{-1} . Tyto změny pozorované pouze při $\lambda_{\text{exc}} = 780\text{ nm}$ ve spektrálních oblastech, kde $\lambda_{\text{exc}} = 780\text{ nm}$ díky rezonančnímu Ramanovu efektu selektivně zesiluje protonizované struktury v EB formách polyanilinů, indikují přítomnost autodujících skupin v polymeru **A**. To je v souladu se zvýšenou intenzitou pásu při 1147 cm^{-1} pozorovanou v IR spektru jeho EB formy.



Obr. 6: IR a Ramanova spektra EB forem polyanilinu připraveného peroxidisíranem amonným (**A**), polyanilinů připravených katalyticky (**B** a **C1**) a připravených katalyticky s postupným dávkováním peroxidu vodíku (**C2** až **C6**).

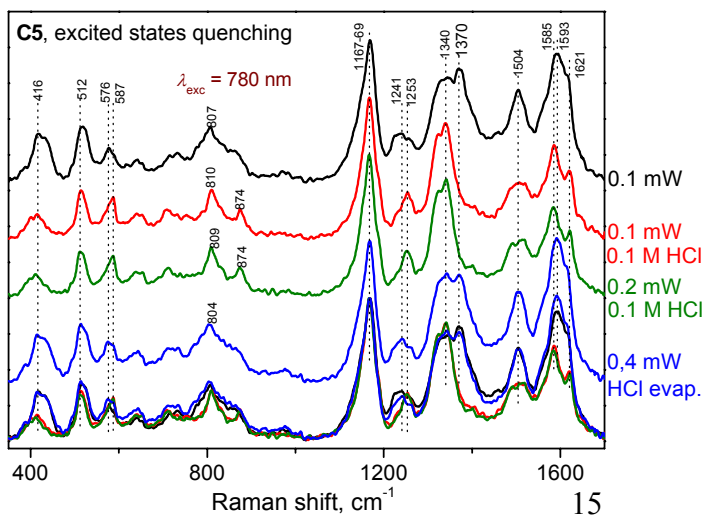
V obr. 7 jsou porovnávána Ramanova spektra ES forem stechiometricky připraveného polyanilinu **A** a katalyticky připravených polyanilinů **B** a **C1** až **C6**. Při $\lambda_{\text{exc}} = 532\text{ nm}$ a výkonu $0,4\text{ mW}$ jsou ve spektrech polymerů **B** a **C1** až **C6** jasně rozlišeny pásy příslušející EB formě polyanilinu a současně dochází k potlačení pásů příslušejících ES formě, tedy při vystavení těchto katalyticky připravených polymerů relativně malému výkonu excitačního záření dochází k lokální deprotonizaci. Peroxidisíranem amonným připravený polyanilin **A** zůstává za shodných podmínek stabilní.

Nyní k původu Ramanského pásu při 1375 cm^{-1} rozlišeného v Ramanových spektrech ES forem katalyticky připravených polyanilinů měřených s $\lambda_{\text{exc}} = 780\text{ nm}$. V literatuře je možné najít tři možná vysvětlení původu tohoto pásu: i) může příslušet “D” pásu grafitických struktur [Trchová *et al.* 2006], ii) spolu s pásy při 575 cm^{-1} a 1643 cm^{-1} může příslušet strukturám fenazinového typu [Pereira da Silva *et al.* 2000], iii) nebo se může jednat o fotoindukovaný pás příslušející delokalizovaným polaronům, jak uvádějí Gospodinova a kol. [Gospodinova *et al.* 2007].



Obr. 7: Ramanova spektra ES forem polyanilinu připraveného peroxidisíranem amonným (A), polyanilinů připravených katalyticky (B a C1) a připravených katalyticky s postupným dávkováním peroxidu vodíku (C2 až C6). Spektra měřena při výkonu 0,4 mW.

S ohledem na malý výkon excitačního laseru a dobré rozlišení všech pásů příslušejících polyanilinu můžeme prakticky s jistotou vyloučit to, že by docházelo k částečné grafitizaci struktur polymeru. Vzhledem k tomu, že v žádném z výše uvedených spekter nejsou patrna raménka při 1643 cm^{-1} , se připsání tohoto pásu strukturám fenazinového typu nejvíe být příliš věrohodné. Pokud by se jednalo o fotoindukovaný pás příslušející delokalizovaným polaronům, tak by jeho přítomnost ve spektru měla být dle Gospodinove a kol. potlačena zhášečem excitovaných stavů, kterým je pro polyaniliny, dle téže publikace, voda. Aby byla zachována míra protonizace polymeru, je vhodné aplikovat vodný roztok kyseliny chlorovodíkové. Pro potvrzení či vyvrácení fotoindukovaného původu pásu při cca 1375 cm^{-1} bylo provedeno měření Ramanova spektra ES formy vzorku C5 převrstveného 0,1 M kyselinou chlorovodíkovou (obr. 8).



Obr. 8: Ramanova spektra ES formy polyanilinu C5 připraveného katalyticky s postupným dávkováním H_2O_2 měřená s $\lambda_{\text{exc}} = 780\text{ nm}$ znázorňující zhášení excitovaných stavů PANI-ES po jeho převrstvení 0,1 M HCl a jejich opětovnou aktivitu po odpaření zmíněné kyseliny.

Ve spektru PANI-ES převrstveného 0,1 M HCl nejenže nebyl pás při 1370 cm^{-1} rozlišen, ale došlo k zúžení pásu s maximem při 1340 cm^{-1} nejen oproti běžně změřenému spektru polymeru **C5**, ale i oproti spektru stechiometricky připraveného polymeru **A**. Po vysušení vzorku se pás při 1370 cm^{-1} opět objevil. Fotoindukovanému původu pásu při 1370 cm^{-1} nasvědčují nejen změny jeho intenzity s vlhkostí, ale i to, že v rámci série **C1** až **C6** nevykazuje žádný zřejmý trend a že jeho intenzita v souladu s literaturou [Gospodinova *et al.* 2007] roste s rostoucí vlnovou délkou excitačního záření.

Pozornost byla věnována i spektroskopickému chování polymeru **A0**, tj. polyanilinu připravenému $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ při 0°C . Spektroskopické chování polymeru **A0** připraveného za nižší teploty se shodovalo s chováním katalyticky připravených polymerů **B** a **C1** až **C6** v následujících bodech:

- v IR spektrech EB forem není rozlišen pás při 1147 cm^{-1} indikující přítomnost kyselých skupin navázaných na řetězce PANI;
- během měření Ramanových spekter ES formy dochází především s $\lambda_{\text{exc}} = 532\text{ nm}$ k částečné lokální deprotonizaci;
- v Ramanových spektrech ES forem měřených s $\lambda_{\text{exc}} = 780\text{ nm}$ je rozlišen pás při 1375 cm^{-1} příslušející delokalizovaným polaronům.

Naproti tomu v IR spektru vzorku **A** je pás při 1147 cm^{-1} rozlišený, během měření Ramanových spekter ES formy vzorku **A** s $\lambda_{\text{exc}} = 532\text{ nm}$ nepozorujeme při výkonech do 0,4 mW lokální deprotonizaci a v Ramanově spektru ES formy téhož polymeru měřeném s $\lambda_{\text{exc}} = 780\text{ nm}$ není pás při 1375 cm^{-1} příslušející delokalizovaným polaronům při výkonu laseru do 0,8 mW rozlišen.

Z literatury je známo, že ve struktuře PANI-ES protonizovaném HCl je obsažena voda vázaná vodíkovými vazbami k řetězcům polymeru. Molekuly vody přítomné v řetězcích PANI-ES můžeme rozdělit do dvou skupin: (i) na molekuly vody, které je možné z polymeru odstranit sušením za laboratorní teploty; a (ii) na molekuly vody, které lze z polymeru odstranit pouze za současné částečné dehydrochlorace [Pron *et al.* 1988]. Vezmeme-li v úvahu, že voda vystupuje jako zhášec excitovaných stavů PANI-ES, ale zároveň je v určité míře potřebná pro to, aby došlo ke stackingu řetězců, a byl tak rozlišen pás příslušející delokalizovaným polaronům [Gospodinova *et al.* 2007], můžeme se domnívat, že to, zda bude ve spektru konkrétní PANI-ES tento pás rozlišen, závisí na množství vody vázané v polymeru. Množství vody vázané v polymeru bude do značné míry řízeno množstvím auto-dotujících skupin navázaných na řetězce PANI-ES. Podobným způsobem bude nejspíše řízen i rozsah lokální deprotonizace pozorované během měření Ramanových spekter.

Závěr

Předkládaná disertační práce byla věnována studiu katalytické polymerizace anilinu a některých jeho derivátů systémem $\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2$. Pozornost byla věnována zejména průběhu polymerizace, jejímu mechanismu, struktuře a vlastnostem katalyticky připravených polyanilinů a důkladnému porovnání jejich spektroskopických charakteristik s charakteristikami polyanilinů připravených nejčastěji používanou metodou, tj. oxidační polymerizací anilinu peroxodisíranem amonným.

Bylo prokázáno, že při reakčních teplotách do 20 °C samotný FeCl_3 ani samotný H_2O_2 a dokonce ani HO^\bullet radikály generované reakcí H_2O_2 s ionty mědi nejsou dostatečně aktivními oxidanty pro rozumně rychlou polymerizaci anilinu na polyanilin a že skutečně aktivní oxidační systém tvoří H_2O_2 s katalytickým množstvím FeCl_3 . Synergický účinek indikuje, že do polymerizace anilinu jsou v rozdílných stádiích polymerizace zapojeny jak ionty Fe^{3+} , tak i radikály HO^\bullet vznikající při reoxidaci Fe^{2+} iontů zpět na Fe^{3+} ionty. Na základě skutečnosti, že FeCl_3 vykazuje nezanedbatelnou, byť malou, zatímco H_2O_2 žádnou polymerizační aktivitu při 0 °C, byla postulována hypotéza, že klíčovou rolí Fe^{3+} iontů je oxidace aniliniových kationtů na aniliniové radikál-kationty vstupujících do spojovacích reakcí s aktivními konci rostoucích PANI řetězců. Role HO^\bullet radikálů pravděpodobně spočívá v odnímání nadbytečných vodíkových atomů z těchto aduktů. Bylo též prokázáno, že H_2O_2 , který je *de facto* stechiometrickou složkou systému, funguje jako dvouelektronový oxidant, a že systém $\text{FeCl}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ je při polymerizaci anilinu s elektrony odčerpávajícím substituentem, 2-chloroanilinu, podstatně aktivnější než peroxodisíranové anionty.

Výtěžky polymerizací prováděných studovaným katalytickým systémem jsou obecně vysoké i při nízkých polymerizačních teplotách: blíží se teoretickým výtěžkům vzhledem k peroxidu vodíku. Vlastnosti vznikajících polymerů jsou však mírně odlišné od vlastností polymerů připravených peroxodisíranem amonným. Série polymerizací s odlišnými počátečními poměry peroxidu vodíku k anilinu a studie zabývající se vlivem katalytického systému $\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2$ na vlastnosti polyanilinu připraveného peroxodisíranem amonným ukázaly, že vlastnosti vznikajících polyanilinů jsou ovlivněny bočními reakcemi HO^\bullet radikálů s rostoucími a patrně též s polymerizačně neaktivními řetězci. Důkladné studium vlastností polyanilinů připravených systémem $\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2$ s různým počátečním poměrem $[\text{H}_2\text{O}_2]_0/[\text{ANI}]_0$ ukázalo, že ve struktuře polymerů připravených se stechiometrickým a vyšším poměrem $[\text{H}_2\text{O}_2]_0/[\text{ANI}]_0$ jsou vázány auto-dotující, tj. kyselé funkční skupiny. Tyto skupiny sice nebyly jednoznačně identifikovány, protože jejich koncentrace v polymeru je nízká, avšak nepřímé důkazy svědčí o tom, že se zřejmě jedná o fenolické hydroxyly generované bočními reakcemi radikálů HO^\bullet .

Modifikace polymerizačního protokolu, spočívající v rozdělení celkového množství potřebného H_2O_2 do většího počtu malých dávek, aby koncentrace H_2O_2 byla nízká v průběhu celé polymerizace, přinesla jisté, nikoliv však zásadní snížení koncentrace strukturních poruch v řetězcích katalyticky připravených polyanilinů.

Bylo prokázáno, že polyaniliny připravené katalytickým systémem $\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2$ v kyselém prostředí vznikají ve formě emeraldinové soli, že nejsou v žádném případě přeoxydované, a to ani při čtyřnásobném stechiometrickém nadbytku H_2O_2 . Bylo též ukázáno, že působením katalytického systému $\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2$ na polyanilin připravený peroxodisíranem amonným vzniká polyanilin s vlastnostmi a spektroskopickými charakteristikami obdobnými, jaké mají polyaniliny připravené tímtož katalytickým systémem přímou polymerizací. Dále bylo ukázáno, že strukturní poruchy vznikají i v polyanilinu připraveném standardní polymerizací anilinů peroxodisíranem amonným, a že tyto defekty lze omezit snížením polymerizační teploty. Detailní studium spektroskopických vlastností katalyticky připravených polyanilinů a jejich porovnání s vlastnostmi polyanilinů připravených peroxodisíranem amonným přinesla nové zajímavé poznatky v oblasti vibrační spektroskopie polyanilinů, zejména jejich Ramanových spekter. Ta byla proměřena s velmi nízkými energiemi na vzorku (0,1 – 0,2 mW) a použitím excitačních linií: 780 nm (je v absorpčním pásu PANI-ES), 633 nm (je rovna λ_{max} Q pásu PANI-EB) a 532 nm (zasahuje do Q pásu a pásu typického pro auto-dotované PANI), což umožnilo zlepšit identifikaci Ramanových pásů s využitím rezonančního Ramanova efektu a disperze Ramanových spekter s excitační vlnovou délkou. Kromě jiného bylo prokázáno, že Ramanský pás u 1375 cm^{-1} ($\lambda_{\text{exc}} = 780 \text{ nm}$) je fotoindukovaný pás příslušející delokalizovaným polaronům, a že změny intenzit některých pásů jsou vzájemně korelované, což umožnilo zlepšit jejich identifikace.

Literatura

- [Ayad *et al.* 2008a] M.M. Ayad, N.A. Salahuddin, A.K. Abou-Seif, M.O. Alghaysh, *Eur. Polym. J.* 44 (2008) 426-435.
- [Ayad *et al.* 2008b] M.M. Ayad, E.A. Zaki, *J. Appl. Polym. Sci.* 110 (2008) 3410-3419.
- [Bicak & Karagoz 2006] N. Bicak, B. Karagoz, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* 44 (2006) 6025-6031.
- [Dias *et al.* 2007] H.V.R. Dias, R.M.G. Rajapakse, D.M.M. Krishantha, M. Fianchini, X.Y. Wang, R.L. Elsenbaumer, *J. Mater. Chem.* 17 (2007) 1762-1768.
- [Ginder & Epstein 1990] J.M. Ginder, A.J. Epstein, *Phys. Rev. B* 41 (1990) 10674-10685.
- [Gospodinova *et al.* 2007] N. Gospodinova, S. Dorey, A. Ivanova, H. Zhekova, A. Tadjer, *Int. J. Polym. Anal. Character.* 12 (2007) 251-271.
- [Gussoni *et al.* 1991] M. Gussoni, C. Castiglioni, G. Zerbi, in: R.J.H. Clark, R.E. Hester (Eds.), *Spectroscopy of Advanced Materials*, Wiley, New York, 1991, p. 251.
- [Chiang & MacDiarmid 1986] J.C. Chiang, A.G. MacDiarmid *Synth. Met.* 13 (1986) 193-205.
- [Inoue *et al.* 1966] H. Inoue, Y. Kida, E. Imoto, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 39 (1966) 551-555.
- [Kim *et al.* 2007] J.-C. Kim, E.R. Allen, *Chemosphere* 34 (1997) 587-610.
- [Liu *et al.* 1993] C.F. Liu, D.K. Moon, T. Maruyama, T. Yamamoto, *Polym. J.* 25 (1993) 775-779.
- [Liu *et al.* 1999] W. Liu, J. Kumar, S. Tripathy, K.J. Senecal, L. Samuelson, *J. Am. Chem. Soc.* 121 (1999) 71-78.
- [Mav *et al.* 2000] I. Mav, M. Žigon, A. Šebenik, J. Vohlřidal, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* 38 (2000) 3390-3398.
- [Mav *et al.* 2004] I. Mav, M. Žigon, J. Vohlřidal, *Macromol. Symp.* 212 (2004) 307-314.
- [Moon *et al.* 1992] D.K. Moon, K. Osakada, T. Maruyama, T. Yamamoto, *Macromol. Chem. Phys.* 193 (1992) 1723-1728.
- [Nabid *et al.* 2005] M.R. Nabid, R. Sedghi, P.R. Jamaat, N. Safari, A.A. Entezami, *J. Appl. Polym. Sci.* 102 (1995) 2929-2934.
- [Nabid *et al.* 2007] M.R. Nabid, R. Sedghi, P.R. Jamaat, N. Safari, A.A. Entezami, *Appl. Catal. A* 328 (2007) 52-57.
- [Niziol *et al.* 2011] J. Niziol, M. Sniechowski, A. Podraza-Guba, J. Pielichowski, *Polym. Bull.* 66 (2011) 761-770.
- [Ozawa *et al.* 1991] T. Ozawa, A. Hanaki, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 5 (1991) 330-332.
- [Pereira da Silva *et al.* 2000] J.E. Pereira da Silva, D.L.A. de Faria, S.I. Cordoba de Torresi, M.L.A. Temperuji, *Macromolecules* 33 (2000) 3077-3083.
- [Pron *et al.* 1988] A. Pron, F. Genoud, C. Menardo, M. Nechtschein, *Synth. Met.* 24 (1988) 193-201.
- [Sapurina & Stejskal 2008] I. Sapurina, J. Stejskal, *Polym. Int.* 57 (2008) 1295-1325.
- [Stejskal & Gilbert 2002] J. Stejskal, R.G. Gilbert, *Pure Appl. Chem.* 74 (2002) 857-867.

- [Sun *et al.* 1997] Z.C. Sun, Y.H. Geng, J. Li, X.B. Jing, F.S. Wang, *Synth. Met.* 84 (1997) 99-100.
- [Sun *et al.* 1999] Z.C. Sun, Y.H. Geng, J. Li, X.H. Wang, X.B. Jing, F.S. Wang, *J. Appl. Polym. Sci.* 72 (1999) 1077-1084.
- [Šeděnková *et al.* 2008] I. Šeděnková, M. Trchová, J. Stejskal, *Polym. Degrad. Stab.* 93 (2008) 2147-2157.
- [Tandon *et al.* 2005] P.K. Tandon, R. Baboo, A.K. Singh, G. Purwar, M. Purwar, *Appl. Organometal. Chem.* 19 (2005) 1079-1082.
- [Toshima & Hara 1995] N. Toshima, S. Hara, *Prog. Polym. Sci.* 20 (1995) 155-183.
- [Toshima *et al.* 2000] N. Toshima, H. Yan, M. Kajita, Y. Honda, N. Ohno, *Chem. Lett.* (2000) 1428-1429.
- [Trchová *et al.* 2006] M. Trchová, P. Matějka, J. Brodinová, A. Kalendová, J. Prokeš, J. Stejskal, *Polym. Degrad. Stab.* 91 (2006) 114-121.
- [Vohlídal *et al.* 1999] J. Vohlídal, A. Julák, K. Štulík, *Chemické a analytické tabulky*. Grada Publishing, Praha; 1999.
- [Yan *et al.* 2002] H. Yan, M. Kajita, N. Toshima, *Macromol. Mater. Eng.* 287 (2002) 503-508.
- [Yasuda & Shimidzu 1993] A. Yasuda, T. Shimidzu, *Polym. J.* 25 (1993) 329-338.
- [Zerbi *et al.* 1991] G. Zerbi, M. Gussoni, C. Castiglioni, in: J.L. Bredas, R. Silbey (Eds.), *Conjugated Polymers*, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 1991, p.435.
- [Zhu *et al.* 2001] H.P. Zhu, S.L. Mu, *Synth. Met.* 123 (2001) 293-297.

Přehled publikací

Publikace související s dizertační prací:

1. Svoboda J., Bláha M., Sedláček J., Vohlídal J., Balcar H., Mav-Golež I., Žigon M.: *New Approaches to the Synthesis of Pure Conjugated Polymers*, Acta Chimica Slovenica 53 (4): 407-416, **2006**.
2. Bláha M., Riesová M., Zedník J., Anžlovar A., Žigon M., Vohlídal J.: *Polyaniline synthesis with iron(III) chloride–hydrogen peroxide catalyst system: Reaction course and polymer structure study*, Synthetic Metals 161 (13-14): 1217-1225, **2011**.
3. Mav-Golež I., Pahovnik D., Bláha M., Žigon M., Vohlídal J.: *Copolymers of 2-methoxyaniline with 2- and 3-aminobenzenesulfonic and 2- and 3-aminobenzoic acids: Relationships between the polymerization conditions, structure, spectroscopic characteristics and conductivity*, Synthetic Metals 161 (17-18): 1845-1855, **2011**.
4. Bláha M., Zedník J., Vohlídal J.: *Polyaniline Synthesis with Iron(III) Chloride - Hydrogen Peroxide Catalyst System: Effect of Stepwise Addition of H₂O₂ on Polymer Structure*. Rukopis v přípravě.

Další publikace:

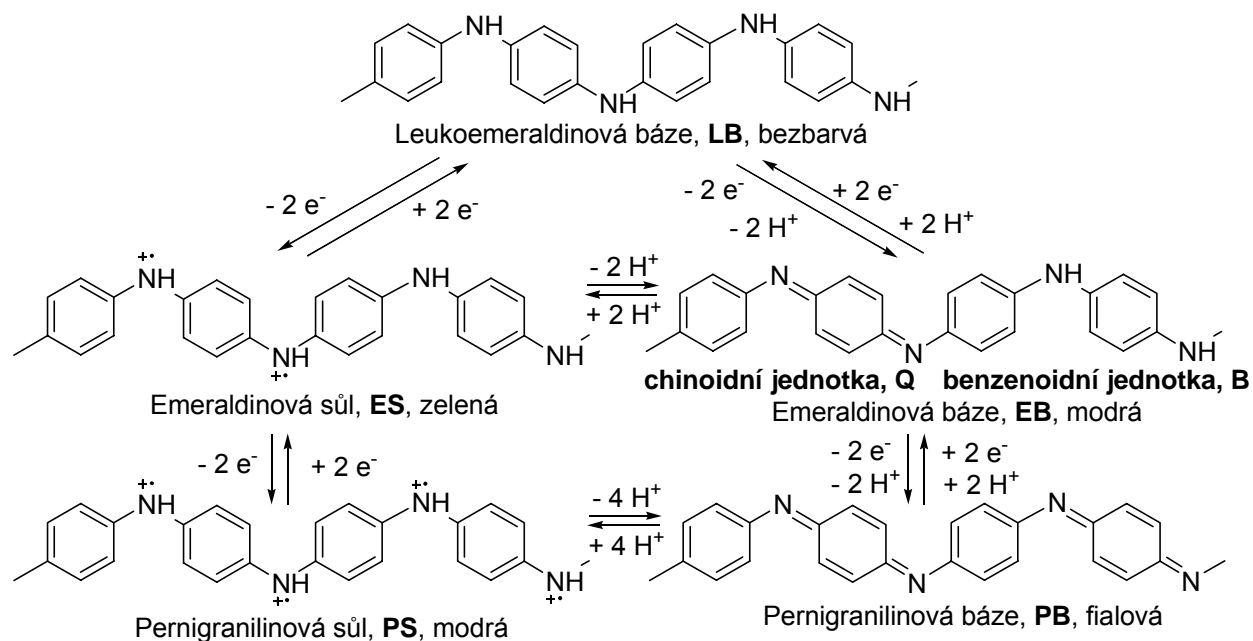
1. Sivkova R., Vohlídal J., Bláha M., Svoboda J., Sedláček J., Zedník J.: *Poly(disubstituted acetylene)s with Naphthalimide-based Fluorophore in Pendant Groups*, accepted in Macromolecular Chemistry and Physics. doi:10.1002/macp.201100509
2. Sedláček J., Matějka P., Havlíček D., Bláha M., Košovan P., Zusková I.: *Příklady z obecné chemie*, skriptum PřF UK, 3. přepracované vydání, Karolinum **2009**. ISBN 978-80-246-1646-9

Abstract

This Ph.D. thesis is dealing with catalytic polymerization of aniline (ANI) and partially also of substituted anilines with $\text{FeCl}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ catalyst system, in which according to obtained results both active species, Fe^{3+} and HO^\bullet , participate in the overall polymerization mechanism, creating a synergic system. The $\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2$ catalyst system, also called Fenton's system can considerably lower contamination of forming neat polyanilines (PANIs) by side-products characteristic of stoichiometric polymerization. However, catalytically prepared PANIs exhibit reduced conductivity related most probably to side reactions involving radicals generated as integral components of the $\text{FeCl}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ system. Catalytic polymerization of ANI with $\text{FeCl}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ system was found to be the reaction of approx. 2nd order with respect to ANI and gives PANIs of a good quality only when $[\text{H}_2\text{O}_2]$ in the reaction mixture was kept low, i.e., at under-stoichiometric ratios $[\text{H}_2\text{O}_2]/[\text{ANI}]$. At over-stoichiometric ratio $[\text{H}_2\text{O}_2]/[\text{ANI}]$, PANIs of lowered conductivity, worse spectroscopic characteristics and increased size of PANI nanostructures were obtained; nevertheless, these PANIs were not over-oxidized to pernigraniline state. The reaction-time profiles of the open-circuit potential of reaction mixtures exhibited an inflection related to the H_2O_2 depletion from the system. Total consumption of H_2O_2 exceeded its consumption necessary on ANI polymerization, which proves partial decomposition of H_2O_2 by Fe ions. UV/vis and resonance Raman spectra indicate incomplete deprotonization of PANIs prepared with $\text{FeCl}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ system and subsequently treated with aqueous ammonia, which proves partial self-doping of these PANIs. However, IR and NMR spectra indicate rather low extent of self-doping. It has been proposed that self-doping of PANI involves phenolic OH groups originated from side reactions involving radical species formed from H_2O_2 . Since change of spectral properties of polyaniline prepared by ammonium peroxodisulfate after its exposure to Fenton's reagent was of the same character, we expect that HO^\bullet radicals attack not only growing polymer chains, but also non-active ones to form proposed phenolic groups. Ours idea, that giving hydrogen peroxide into reaction mixture in small consecutive doses can lead to PANIs containing lower amount of structural defects, fulfilled just partially. Comparison of spectral properties of PANIs prepared by ammonium persulfate at room temperature and at 0 °C showed presence of same structural defects in chains of polyaniline prepared at room temperature.

Keywords:

Catalysis, catalytic oxidation, polyanilines, reaction mechanism



Formy polyanilinu.



Roztoky emeraldinové soli a emeraldinové báze dokumentují rostoucí konverzi anilinu na polyanilin při postupném přidávání H_2O_2 do reakční směsi.