

Univerzita Karlova v Praze

Přírodovědecká fakulta

Studijní program Makromolekulární chemie



Mgr. Michal Bláha

Katalytická příprava polyanilinů

Catalytic synthesis of polyanilines

Disertační práce

Školitel: Prof. RNDr. Jiří Vohlídal, CSc.

Praha, 2012

Abstrakt

V rámci disertační práce byla věnována pozornost katalytické polymerizaci anilinu a částečně i substituovaných anilinů katalytickým systémem $\text{FeCl}_3/\text{H}_2\text{O}_2$. Do mechanismu polymerizace se, na základě získaných experimentálních dat, zapojují jak Fe^{3+} ionty, tak HO^\bullet radikály, které společně tvoří synergický systém. Katalytický systém $\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2$, často označovaný jako Fentonův systém, dokáže značně snížit kontaminaci vznikajících polyanilinů vedlejšími reakčními produkty, ke které ve značné míře dochází při stechiometrické oxidační polymerizaci. Katalyticky připravované polyaniliny však vykazují sníženou vodivost, což je patrně způsobeno vedlejšími reakcemi radikálů, které jsou nedílnou součástí Fentonova systému. Katalytická polymerizace anilinu systémem $\text{FeCl}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ probíhá kinetikou cca druhého řádu vzhledem k anilinu a poskytuje polymer dobrých vlastností pouze tehdy, když je $[\text{H}_2\text{O}_2]$ v reakční směsi nízká, tj. poměr $[\text{H}_2\text{O}_2]/[\text{anilin}]$ je menší než stechiometrický. Při vyšších než stechiometrických poměrech $[\text{H}_2\text{O}_2]/[\text{anilin}]$ vznikají polyaniliny s nižší vodivostí a odlišnými spektroskopickými vlastnostmi. Morfologii takto připravených polyanilinů dominují větší částice. Překvapivě není příčinou odlišných vlastností přílišná oxidace polymeru, tj. jeho přeměna na pernigranilinový oxidační stav. Závislost rovnovážného potenciálu reakční směsi na reakčním čase vykazovala ve všech případech inflexi, která indikovala spotřebování H_2O_2 v reakční směsi. Celková spotřeba peroxidu vodíku převyšovala množství potřebné pro polymerizaci, což prokazuje částečný rozklad H_2O_2 ionty Fe^{3+} . UV/vis a rezonanční Ramanova spektra polyanilinů připravených systémem $\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2$ měřená po jejich vystavení vodnému roztoku amoniaku naznačují neúplnou deprotonizaci, což prokazuje částečné auto-dotování těchto polymerů. Na základě IR a NMR spekter se míra auto-dotování jeví poměrně malá. Předpokládáme, že auto-dotování polyanilinu má svůj původ ve fenolických OH skupinách, které se váží nejen na rostoucí řetězce, ale i na řetězce již polymerizačně neaktivní, což vyplynulo z obdobné změny vlastností polyanilinu připraveného peroxodisíranem amonným po jeho vystavení studovanému katalytickému systému. Naše hypotéza, že při postupném přidávání H_2O_2 do reakční směsi bude snížena koncentrace strukturních defektů ve vznikajícím polymeru, se naplnila pouze z části. Srovnání IR a Ramanových spekter polyanilinů připravených peroxodisíranem amonným při 0°C a za laboratorní teploty ukázalo, že ve struktuře polymeru připraveného za laboratorní teploty jsou patrné stejné strukturní defekty jako v katalyticky připravených polyanilinech.

Klíčová slova:

Katalýza, polyanilin, katalytická oxidace, reakční mechanismus

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

Prohlašuji, že jsem tuto disertační práci zpracoval samostatně pod vedením prof. RNDr. Jiřího Vohlídala, CSc., a že jsem uvedl všechny použité informační zdroje a literaturu. Tato práce ani její podstatná část nebyla předložena k získání jiného nebo stejného akademického titulu.

V Praze

.....

Michal Bláha

Děkuji svému školiteli prof. Jiřímu Vohlídalovi za vedení disertační práce, rady, zájem a pomoc při vyhodnocování a publikování výsledků. Děkuji kolegům ze skupiny speciálních polymerů Katedry fyzikální a makromolekulární chemie, obzvláště dr. Jiřímu Zedníkovi a dr. Janu Svobodovi, za pomoc, diskuze a vytváření dobré atmosféry.

Taktéž děkuji svým nejbližším za podporu a ohromnou dávku trpělivosti.

Obsah

Seznam zkratek	1
Literární přehled	2
Polyanilin	2
Formy polyanilinu a jejich UV/vis spektra	2
Substituované polyaniliny	4
Aplikace polyanilinů	5
Příprava polyanilinu metodami chemické oxidační polymerizace	5
Katalytická příprava polyanilinu	9
Cíle práce	13
Experimentální část	14
Výsledky a diskuze	18
Reakční mechanismus a průběh polymerizace anilinu systémem $\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2$	18
Vlastnosti polyanilinů připravených systémem $\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2$ – vliv substituce anilinu	29
Závislost struktury polyanilinu na poměru peroxid vodíku – anilin	31
Vliv systému $\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2$ na vlastnosti polyanilinu připraveného $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$	39
Vliv postupného přidávání peroxidu vodíku na vlastnosti vznikajícího polyanilinu	43
Závěr	55
Literatura	57
Přehled publikací	62
Přílohy	63

Příloha A: 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.

Příloha B: 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.

Příloha C: 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.

Seznam zkratek

A – absorbance

ANI – anilin

B – benzenoidní pás v UV/vis spektru polyanilinu

DAD – diode array detektor, UV/vis detektor snímající v jednom okamžiku celé spektrum

DMF – *N,N*-dimethylformamid

DMSO – dimethylsulfoxid

EB – emeraldinová báze

ES – emeraldinová sůl

IR – infračervená spektroskopie (*infrared spectroscopy*)

NHE – vodíková elektroda (*normal hydrogen electrode*)

NIR – blízká infračervená oblast

NMP – *N*-methylpyrolidon

NMR – jaderná magnetická rezonance

LB – leukoemeraldin

PANI – polyanilin

PB – pernigranilinová báze

PCANI – poly(2-chloranilin)

PMMA – polymethylmethakrylát

POMA – poly(2-methoxyanilin)

PS – pernigranilinová sůl

Q – chinoidní pás v UV/vis spektru polyanilinu

r – počáteční poměr peroxidu vodíku k anilinu v reakční směsi: $r = [\text{H}_2\text{O}_2]_0 / [\text{ANI}]_0$

r' – poměr peroxidu vodíku k anilinovým jednotkám polymeru: $r' = [\text{H}_2\text{O}_2]_0 / [\text{ANI-jednotka}]$

SEC – molekulová vylučovací chromatografie, size exclusion chromatografie

SCE – nasycená kalomelová elektroda (*saturated calomel electrode*)

TEA – triethylamin

TGA – termogravimetrická analýza

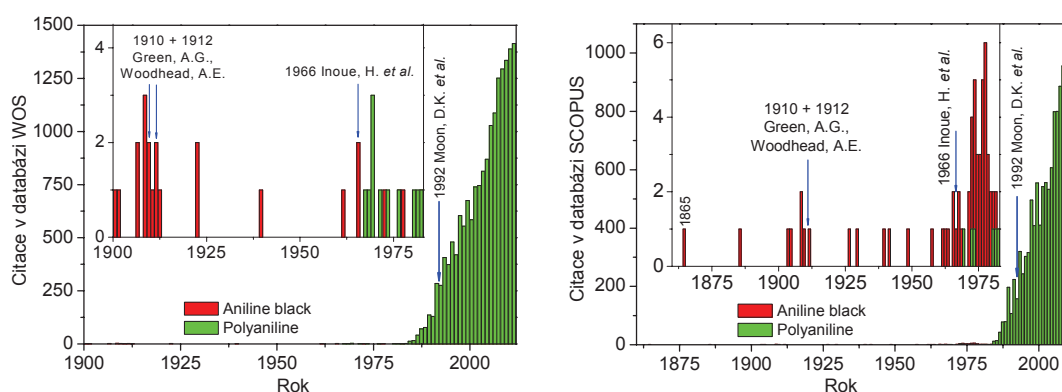
THF – tetrahydrofuran

Literární přehled

Polyanilin

Polyaniliny, produkty oxidační polymerizace anilinu a jeho derivátů, patří spolu s polythiofeny, polyacetyleny a polypyrroly k nejintenzivněji studovaným konjugovaným polymerům. Ačkoliv vznik polyanilinu, tehdy označovaného jako anilinová čern, byl poprvé pozorován a popsán nejspíše již v roce 1840 [Fritzsche 1840], popisu vlastností a návrhu své chemické struktury se dočkal až před první světovou válkou v člancích pánů Greena a Woodheada z let 1910 a 1912, kteří popsali jeho různé formy a pojmenovali je podle drahokamů [Green & Woodhead 1910, Green & Woodhead 1912]. Následujících více než sedmdesát let nepřineslo výrazný pokrok v chemii polyanilinů.

Ke změně došlo na přelomu sedmdesátých a osmdesátých let dvacátého století poté, co Shirakawa, MacDiarmid a Heeger v roce 1977 popsali dotování nevodivého polyacetyleny parami jódu za současného vzrůstu elektrické vodivosti z řádu 10^{-6} S·cm⁻¹ až k hodnotám řádu 10^5 S·cm⁻¹ [Shirakawa *et al.* 1977]. Od té doby se datuje intenzivní vzrůstající zájem o konjugované polymery včetně polyanilinu, jak je patrné z vývoje počtu publikací v databázích *Web of Science* a *Scopus* obsahujících v názvu, abstraktu či klíčových slovech výrazy *aniline black* a *polyaniline*. Tento vývoj je znázorněn na Obr. 1.



Obr. 1: Vývoj počtu publikací v databázích *Web of Science* a *Scopus* obsahujících v názvu, abstraktu či klíčových slovech výrazy *aniline black* a *polyaniline*. Stav k 22. listopadu 2011.

Formy polyanilinu a jejich UV/vis spektra

Polyaniliny (obvykle zkracované PANI), produkty polymerizace anilinu a jeho derivátů patří z hlediska své struktury do polymerní třídy polyaminů [Baron *et al.* 2009]. V závislosti na stupni oxidace a míře protonizace existují v několika strukturálně definovaných formách [Masters *et al.* 1991] uvedených ve Schématu 1.

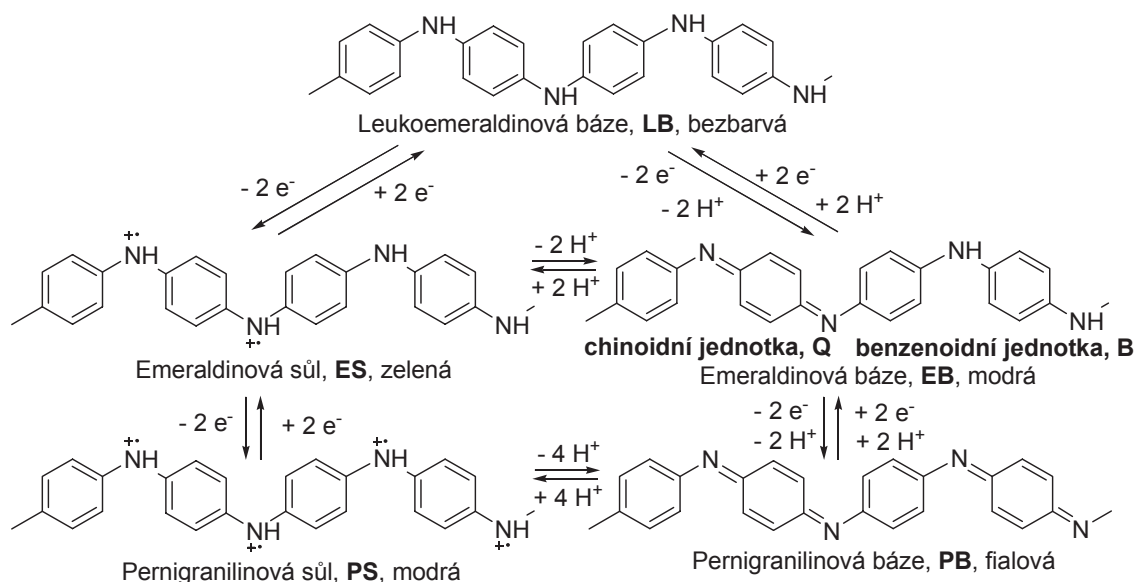


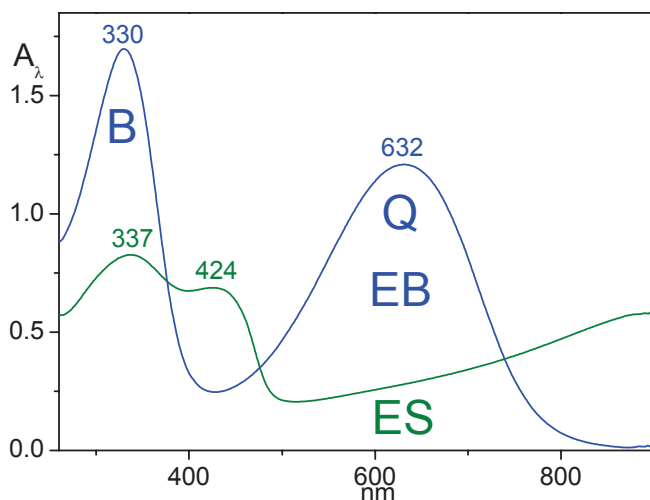
Schéma 1: Formy polyanilinu.

Při chemické oxidační polymerizaci anilinu v kyselém prostředí vzniká PANI ve formě emeraldinové soli (ES), která je zelená a vykazuje elektrickou vodivost řádu $10^0 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$. Působením vhodné báze (např. amoniaku) lze ES formu polyanilinu deprotonizovat a získat tak nevodivou emeraldinovou bázi (EB), která je modrá a její elektrická vodivost je řádu $10^{-8} - 10^{-10} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$. V hlavních řetězcích EB formy PANI je polovina dusíků ve formě skupin imino ($-\text{NH}-$) a polovina ve formě skupin nitrilo ($-\text{N}=\text{C}$), takže jedna čtvrtina benzenových jader je v chinoidní formě. Působením kyselin lze PANI-EB protonizovat a opět získat PANI-ES; protolytické přeměny mezi PANI-EB a PANI-ES jsou reverzibilní. Protože protonizací se nevodivá EB forma polyanilinu mění na jeho vodivou ES formu, je protonizace klasifikována jako dotování (doping) měnící izolant na vodič.

Po navázání protonů na volné elektronové páry dusíků dochází k částečnému přesunu elektronů z protonizované skupiny $-\text{NH}^+=\text{C}$ do chinoidních aromatických jader, která tak přecházejí do benzenoidní formy. Na původně nitrilových dusících zůstávají nepárové elektrony, čímž vznikají radikál-kationty schopné delokalizovat se dále po řetězci polyanilinu. Z hlediska fyziky pevných látek se tedy jedná o pozitivní polarony. Ty přebírají roli nositelů náboje, výsledkem čehož je již zmíněná měrná vodivost emeraldinové soli řádu $10^0 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$.

PANI-ES lze v kyselém prostředí dále oxidovat na pernigranilinovou sůl (PS), která je modrá, a tuto lze následně bázi převést na pernigranilinovou bázi (PB), která je fialová. V pernigranilinové bázi jsou všechny dusíky v hlavním řetězci ve formě nitrilo skupin. Obě pernigranilinové formy jsou silná oxidační činidla. Naopak redukcí PANI-EB získáme bezbarvou (obvykle nažloutlou) leukoemeraldinovou formu (LB), která je stabilní pouze ve formě báze, v jejíž struktuře jsou všechny dusíky ve formě imino

skupin. Tato nevodivá forma PANI není na vzduchu stálá a snadno se oxiduje na emeraldinový oxidační stav. Při převodu nevodivé LB formy PANI na jeho vodivou ES formu se uplatňují dva typy dotování: (i) oxidační – přeměna LB na EB, a (ii) protolytický – přeměna EB na ES.



Obr. 2: UV/vis spektra emeraldinové soli a emeraldinové báze. U EB formy vyznačen benzenoidní (B) a chinoidní (Q) pás. Měřeno při shodné koncentraci cca 0,02 mg/ml.

Odlišnost barev jednotlivých forem polyanilinu je spojena s přítomností či absencí různých absorpčních pásů různých typů monomerních jednotek v jejich UV/vis spektrech. Leukoemeraldinová forma polyanilinu má jen pás u 320 nm příslušející $\pi-\pi^*$ přechodům benzenoidních jednotek, který se proto nazývá B-pás. Emeraldinová báze má vedle tohoto pásu též pás u 630 nm, který přísluší přechodům excitonového typu v rámci chinoidních jednotek, je to tzv. Q-pás excitonového původu [Hopkins *et al.* 1996]. Poměr intenzit Q a B pásu PANI je v úzké korelaci se stupněm oxidace LB na EB. UV/vis spektrum emeraldinové soli Q-pás neobsahuje, ale obsahuje úzký slabý pás (rameno) kolem 425 nm a široký intenzivní pás nad 700 nm zasahující do NIR (near infrared) oblasti, který přísluší polaronovým přechodům v protonizovaných konjugovaných řetězcích [Albuquerque *et al.* 2000, Mav *et al.* 2004]. Při oxidaci emeraldinové báze na pernigranilinovou bázi pak Q pás emeraldinové báze postupně mizí za současného nárůstu pásu při cca 530 nm, jehož intenzita je ale nižší než intenzita Q pásu EB [Albuquerque *et al.* 2004].

Substituované polyaniliny

Kromě nesubstituovaného polyanilinu byla připravena celá řada homopolymerů a kopolymerů substituovaných anilinů, např. od 2-methoxyanilinu [MacInnes *et al.* 1988, Gupta & Umare 1992, Gazotti & De Paoli 1996], 2-fluoranilinu, 2-chloranilinu, 2-bromanilinu, 2-jódanilinu [Gök *et al.* 2004], 2- a 3-aminobenzoové kyseliny [Mav *et al.*

2004], 2- a 3-aminobenzensulfonové kyseliny [Mav *et al.* 1999, Mav & Žigon 2000] a dalších. Některé je možné připravit jako homopolymery, ale např. anilinsulfonové kyseliny samotné nepolymerizují. Lze ale připravit jejich kopolymery s anilinem či 2-methoxyanilinem. Polyaniliny nesoucí vázané kyselé skupiny (tj. karboxylové či sulfonové) označujeme jako auto-dotované (v angličtině *self-doped*).

UV/vis spektra substituovaných polyanilinů bez vázaných kyselých skupin jsou v hlavních rysech shodná se spektry PANI a liší se především posuny maxim příslušných pásů v důsledku efektů substituentů. V případě auto-dotovaných polymerů pak s rostoucí obsahem kyselých skupin v polyanilinu dochází k zeslabování Q pásu přesto, že se polymer nachází v EB formě [Mav *et al.* 2000, Mav *et al.* 2004].

Aplikace polyanilinů

V aplikacích polyanilinů se využívají jeho redoxní vlastnosti, jeho protolytické vlastnosti, schopnost měnit vodivost o mnoho řádů při vhodně zvolené změně pH okolního prostředí, ale i dobrá stabilita a zajímavé optické vlastnosti. Polyanilin je využíván nejen v čistě materiálové oblasti, např. jako antikoroziní ochrana kovů, antistatická výplň do obalových materiálů či součást vodivých textilií, ale i v oblasti inteligentních aplikací, tj. jako součást senzorů pH a různých chemických látek, součást elektrochromních oken, jako materiál pro tištěnou elektroniku [Angelopoulos 2001, de Barros *et al.* 2005] či Schottkyho diody [Nadfeý & Kelkar 2005]. Mezi potenciální aplikace patří použití polyanilinu jako součásti umělých svalů – aktuátorů [Smela *et al.* 2005].

Příprava polyanilinu metodami chemické oxidační polymerizace

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 peroxidisíran 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]. Popsány jsou i polymerizace dichromanem draselným, $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ [Pron *et al.* 1988], jodičnanem draselným, KIO_3 [Pron *et al.* 1988], dusičnanem stříbrným, AgNO_3 [Bober *et al.* 2010], peroxidem vodíku, H_2O_2 [Pron *et al.* 1988, Surwade *et al.* 2009] či chlornanem sodným, NaOCl [Ragimov *et al.* 1987, Ragimov *et al.* 1988].

Polymerizace anilinu chloridem železitým je pomalá [Yasuda & Shimidzu 1993] a při teplotě blízké 0°C jsou během 48 hodin dosahovány výtěžky pouze v řádu jednotek % [Toshima & Hara 1995]. Oproti tomu polymerizace anilinu peroxidisíranem amonným

je rychlý, exotermní proces. Po smísení roztoků hydrochloridu anilinu a peroxodisíranu amonného následuje takzvaná indukční perioda, kdy vznikají pouze oligomery a teplota reakční směsi se prakticky nemění. Poté nastartuje vlastní polymerizace, během níž dochází k rychlému nárůstu teploty; maximální dosažená teplota závisí především na koncentraci anilinu v reakční směsi. Při vysokých koncentracích a velkých reakčních objemech může dojít dokonce k ohřátí reakční směsi nad teplotu 100 °C a následně explozi. Po proběhlé polymerizaci následuje post-polymerizační období, kdy teplota klesá zpět na teplotu okolního prostředí. Provádí-li se polymerizace 0,2 M hydrochloridu anilinu 0,25 M peroxodisíranem amonným za laboratorní teploty trvá indukční perioda cca 5 minut a maximální dosažená teplota na konci polymerizace dosahuje v závislosti na objemu reakční směsi hodnot kolem 40 °C [Stejskal & Gilbert 2002].

Při polymerizaci anilinu peroxodisíranem amonným vzniká polyanilin nejprve ve formě pernigranilinové soli, která následně oxiduje nezreagovaný anilin a sama se redukuje na ES formu [Manohar *et al.* 1991]. Vznik pernigranilinu jako reakčního meziprojektu dokumentuje vedle UV/vis spekter reakční směsi i vzrůst rovnovážného potenciálu (E_{OC} , open-circuit potential) na hodnotu téměř 0,8 V vůči nasycené kalomelové elektrodě (SCE) pozorovaný brzy po smísení roztoků výchozích látek. Na konci indukční periody pak začíná pokles k hodnotě cca 0,43 V, jež je přisuzována potenciálu emeraldinové soli.

Polymerizaci anilinu peroxodisíranem amonným je možné polymerizaci lze provést nejen v silné kyselině, ale i ve slabé kyselině, vodě nebo dokonce v roztoku amoniaku. Vzniklé polyaniliny se pak liší ve své morfologii, která se mění od granulárních struktur (polymerizace zahájena v silné kyselině) přes nanotuby (ve slabé kyselině) až po kulové mikročástice (v NH_3) [Stejskal *et al.* 2008]. Příčina vzniku PANI o různé morfologii je řadou autorů hledána v rozdílných strukturách oligomerů vznikajících během indukční periody. Při vyšších pH se předpokládá, že kromě vzniku lineárních oligomerů vznikají i struktury fenazinového typu (ukázka viz Schéma 2), jež dle názoru některých autorů hrají roli prekursorů vznikajících nanostruktur polyanilinu [Stejskal *et al.* 2010].

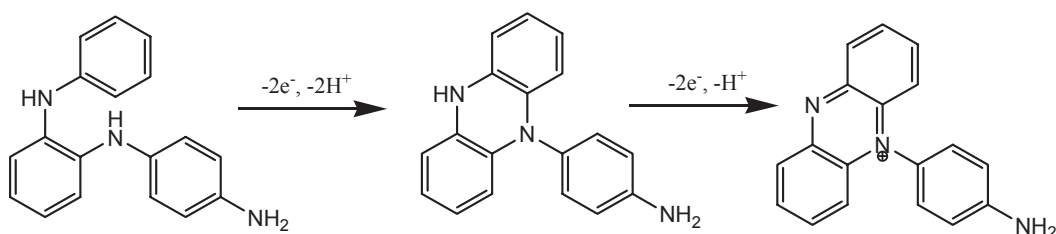


Schéma 2: Ukázka vzniku struktur fenazinového typu v počátečním stádiu polymerizace (převzato z [Čirić-Marjanović *et al.* 2006]).

Vznikem prosířovaných struktur fenazinového typu (viz Schéma 3) bývají obvykle vysvětlovány i strukturální změny řetězců polyanilinu, k nimž dochází při jeho vystavení zvýšeným teplotám [Pereira da Silva *et al.* 2000].

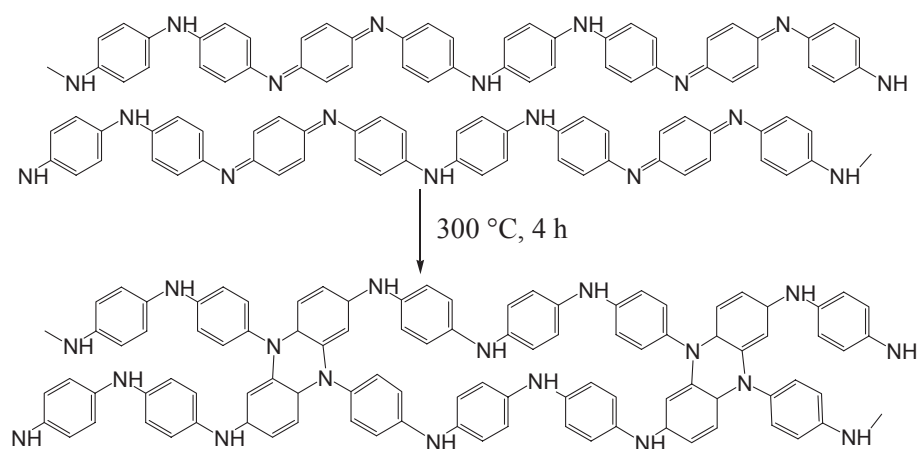


Schéma 3: Navržené struktury sířování polyanilinu (emeraldinové báze) při teplotě 300 °C v inertní atmosféře. (na základě Scherr *et al.* 1991, *Synth. Met.*)

Kromě možného výskytu struktur fenazinového typu se v řetězcích PANI vyskytují i další odchylky od ideálních struktur znázorněných ve Schématu 1. Je známo, že dochází k částečné sulfonaci aromatických jader polyanilinu v průběhu polymerizace [Stejskal *et al.* 2004, Marjanović *et al.* 2011]. O sulfonaci polyanilinu svědčí přítomnost pásů, které lze přisoudit sulfonovým skupinám v IR spektrech polyanilinových bází, tj. látek, z nichž byly deprotonací odstraněny hydrogensíranové anionty. Jedná se především o pás při 1044 cm^{-1} a případně pás při 620 cm^{-1} .

Byla též popsána chlorace benzenového jádra, k níž dochází v reakčním prostředí o $[\text{HCl}] > 4 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$. Tato chlorace byla prokázána metodou XPS spektroskopie [Kang *et al.* 1996] a podporu nachází v IR spektrech EB forem chlorovaných polyanilinů, v nichž byly pozorovány vibrace typické pro 1,2,4-trisubstitovaný benzen (1074, 1044, 918 a 854 cm^{-1}) [Morales *et al.* 1997, Morales *et al.* 1999, Tang *et al.* 1988].

V rovině teoretických kvantově-mechanických prací byly studovány reakce hydroxidových aniontů s intermediárními anilin-nitreniovými kationty vedoucí ke vzniku fenolických OH skupin na řetězci polyanilinu [Marjanović *et al.* 2011]. Zatímco polymerizace 2-hydroxyanilinu peroxodisíranem amonným nebo draselným vede k polymeru oxy(1,4-fenylen)ového typu [Rivas & Sanchez 2001, Rivas *et al.* 2002], elektrochemická polymerizace 2-aminofenolu vede dle některých autorů k polymerům se dvěma redoxními přechody, a tedy jsou těmto polymerům přisuzovány žebříčkovité struktury s kyslíkovými můstky v *ortho*- polohách aromatických jader polyanilinu [Shah *et al.* 2006a, Shah *et al.* 2006b]. Naopak dle jiných autorů jsou OH skupiny v elektrochemicky připraveném poly(2-hydroxyanilin)u volné a zapojují se do interakcí s ionty v roztoku [Yano *et al.* 1999] či vystupují jako auto-dotující skupiny [Sayyah *et al.* 2006]. Jelikož vlastnosti poly(2-hydroxyanilin)u připraveného „odchráněním“ OH

skupiny poly(3-aminophenylboronové kyseliny) nebyly příliš detailně studovány [Yu *et al.* 2005], experimentální důkaz přítomnosti hydroxylových skupin na řetězcích polyanilinu připraveného oxidační polymerizací anilinu peroxodisíranem amonným chybí.

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 4.

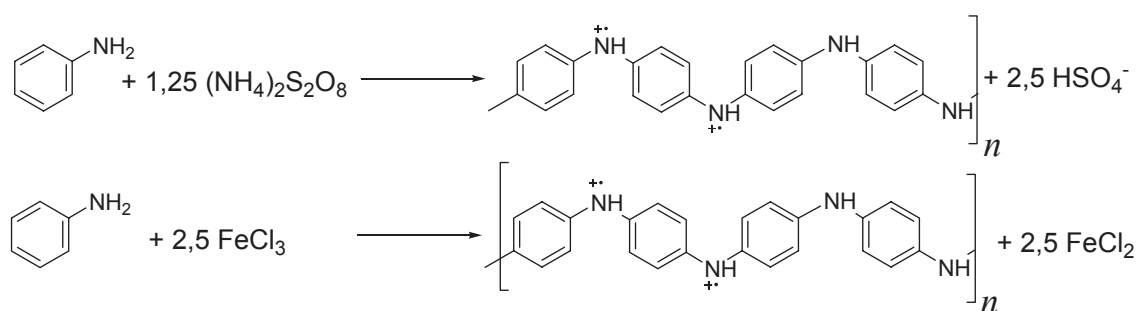


Schéma 4: Stechiometrie polymerizace anilinu peroxodisíranem amonným a chloridem železitým.

Je-li polymer připravován v průmyslovém měřítku, produkce reziduí oxidantu bude probíhat též ve velkém množství. Odstranění reziduí z polymeru před jeho izolací 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 °C polymerizace anilinu peroxidem vodíku neprobíhá [Pron *et al.* 1988]. Za laboratorní teploty lze přijatelné reakční rychlosti dosáhnout pouze při [HCl] > 4 M, ale vzniklý PANI vykazuje nižší vodivost a dle elementární analýzy i menší množství vodíku a větší množství kyslíku než polymery připravené (NH₄)₂S₂O₈, K₂Cr₂O₇ a KIO₃ [Pron *et al.* 1988]. Při 60 °C sice reakce proběhne velmi rychle, ale vlastnosti vzniklého polymeru nejsou dobré [Sun *et al.* 1999]. Teplotně indukovaná polymerizace anilinu v nasyceném roztoku NaCl ($T_{\text{inic}} = 50$ °C, pak zchlazení na laboratorní teplotu) sice poskytuje polyanilin přijatelné kvality, ale výtěžek je malý a polymer je kontaminován chloridem sodným [Surwade *et al.* 2009]. Potenciál

poskytnout v dobrém výtěžku kvalitní polyaniliny, jež nebudou kontaminovány rezidui oxidantu, tak mají pouze katalytické polymerizace.

Katalytická příprava polyanilinů

Příprava anilinové černi katalytickým systémem na bázi železitých iontů a peroxidu vodíku byla prvně popsána již v roce 1966 [Inoue *et al.* 1966], aby se na tento článek až do roku 2001 pozapomnělo. Další práce o katalytické polymerizaci anilinu se objevily v první polovině devadesátých let dvacátého století.

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: **Cu²⁺/O₂** [Toshima & Hara 1995, Bicak & Karagoz 2006], **Fe³⁺/O₃** [Toshima & Hara 1995, Toshima *et al.* 2000, Yan *et al.* 2002], **Fe³⁺/H₂O₂** [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], **Cu²⁺/H₂O₂** [Liu *et al.* 1993], **Fe³⁺ porfyrin/H₂O₂** [Nabid *et al.* 2005, Nabid *et al.* 2007], **Ru³⁺/H₂O₂** [Tandon *et al.* 2005], **Cu(II) škorpionát/H₂O₂** [Dias *et al.* 2007] a různé **systémy na bázi peroxidáza v kombinaci s H₂O₂** [Liu *et al.* 1999, Nagarajan *et al.* 2000, Sakharov *et al.* 2003, Caramyshev *et al.* 2005, Jin *et al.* 2001, Alvarez *et al.* 2003, Takamuku *et al.* 2003].

Ze zmíněných systémů je z aplikační hlediska nejvhodnější věnovat pozornost systémům poskytujícím kvalitní polymer za současné vysoké efektivity a nízké ceny katalyzátoru. Z uvedených systémů tyto podmínky nejlépe splňuje katalytický systém na bázi Fe³⁺ iontů a H₂O₂ v kyselém vodném prostředí, který poskytuje polyanilin i při poměru Fe³⁺/anilin rovném 1:500 [Sun *et al.* 1999]. Na základě pozorování, že polymerizace anilinu samotným peroxidem vodíku probíhá při teplotě 60 °C kvantitativně, Sun a kol. předpokládají, že katalytická role železitých iontů spočívá ve zvýšení rychlosti přeměny peroxidu vodíku na hydroxylové radikály, které jsou oxidačním činidlem, které polymerizuje anilin [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 peroxidisíranem amonným [Moon *et al.* 1992]. V případě poly(2-ethylanilin)u pak autoři zmiňují shodu UV/vis spekter (λ_{\max} = 310 a 620 nm, v DMF) s v literatuře uvedenými spektry polymeru připraveného (NH₄)₂S₂O₈ [Leclerc *et al.* 1989].

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. Strukturní defekty (zanesení substituentů v průběhu polymerizace, intramolekulární síťování, ...) katalyticky připravených polyanilinů nejsou až na výjimky zmíněny.

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 absorbancí (intenzit) B a Q pásu, A_B/A_Q . Zhu a kol. bez hlubších experimentálních důkazů navrhli jako vysvětlení zmíněných odlišných vlastností 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 meziproductu nebyla zjištěna ani v *in situ* měřených UV/vis spektrech reakční směsi v počátečním stadiu polymerizace, ani metodou měření rovnovážného potenciálu v průběhu reakce [Sun *et al.* 1999].

Vznik nekvalitních katalyticky připravených polyanilinů byl pozorován při použití systémů na bázi $\text{Cu}^{2+}/\text{O}_2$:

- i) Při polymerizaci anilinu kyslíkem za použití $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ jako katalyzátoru byl získán polyanilin rozpustný v THF a v UV/vis spektru jeho deprotonované formy (předpokládané emeraldinové báze) zcela chyběl Q pás [Bicak & Karagoz 2006];
- ii) Při polymerizaci anilinu kyslíkem katalyzované solemi CuBr_2 a CuCl_2 prováděné ve směsi vody a acetonitrilu byl dle tvrzení autorů pozorován vznik polyanilinu v emeraldinovém oxidačním stavu s řetězcí nesoucími fenylamino- substituenty na aromatických jádrech. Tyto substituenty bylo možné z polymeru odstranit zahřátím nad 284 °C za současného uvolnění anilinu a vzniku stabilního polymeru [Toshima *et al.* 1994]. V literatuře jsem nenašel zmínku, že by toto pozorování bylo později někým reprodukováno.

Chybějící či málo intenzivní Q pás ale může mít i jinou příčinou než navrženou oxidaci emeraldinu směrem k pernigranilinu (při této dochází k posunu maxima od 633 nm k cca 530 nm za současného poklesu absorbance [Albuquerque *et al.* 2004]). Tento pokles může být způsoben jednak přítomností na polymer vázaných protonizujících skupin, tj. auto-dotováním, a jednak nízkými hodnotami dosažených molekulových hmotností takto připravených polyanilinů. Yang a kol. [Yang *et al.* 2009] použili SEC chromatografii s DAD detektorem a ukázali, že poměr Q a B pásu klesá s klesající MW polymeru (na sestupné hraně píku příslušejícího polyanilinu). Další možnou příčinou poklesu Q pásu mohou být případné strukturní defekty v PANI řetězcích.

Případné strukturní defekty mohou být do řetězců PANI vneseny nejen v průběhu růstu polymerních řetězců, ale může docházet i k napadání již polymerizačně neaktivních

řetězců HO[•] radikály vznikajícími při rozkladu peroxidu vodíku železitými ionty. Pereira da Silva a kol. [Pereira da Silva *et al.* 2000] studovali teplotní závislost Ramanových spekter elektrochemicky připraveného PANI dotovaného kafrsulfonovou kyselinou. Při 100 °C zpozorovali pásy při 574, 1381 a 1643 cm⁻¹, které se při 150 °C staly dominantními ve spektru. Pomocí TGA nebyla pozorována ztráta dopantu (dotující kyseliny) při teplotách do 150 °C a zároveň *in situ* UV/vis/NIR spektroskopie s teplotně temperovanou měřicí celou neprokázala teplotně indukovaný vznik polaronů. S odkazem na tato fakta dospěli tito autoři k závěru, že Ramanský pás při 1381 cm⁻¹, který dříve Engert a kol. [Engert *et al.* 1994] s odkazem na jejich dosud nevyšlý rukopis připsali delokalizovaným polaronům, musí příslušet jiným strukturám. S odkazem na v literatuře popsane či naznačené případy síťování řetězců polyanilinu [Geniès *et al.* 1989, Scherr *et al.* 1991, Rodrigue *et al.* 1992] navrhli Pereira da Silva a kol., že zmíněné tři pásy mohou příslušet heterocyklickým strukturám vzniklým síťováním za zvýšené teploty. Aby tuto svoji domněnku potvrdili, vystavili svůj elektrochemicky připravený polyanilin působení Fentonova činidla, které s odkazem na Ravveho učebnici *Principles of Polymer Chemistry* [Ravve 1995] použili jako síťovací činidlo (Ovšem v této učebnici je síťování vyvolané radikály popsáno pouze pro vulkanizaci polyisoprenů (kaučuků) a v kapitole věnované polyanilinu není o jeho síťování žádná zmínka). V Ramanových spektrech vzorku vystaveného působení Fentonova činidla pak pozorovali pásy u výše uvedených vlnočtů (574, 1381 a 1643 cm⁻¹), které bez dalších experimentálních důkazů přiřadili jednotkám fenazinového typu. Toto chápali jako potvrzení své teorie o síťování řetězců PANI za vyšší teploty.

Přiřazení pásu při cca 1380 cm⁻¹ pouze síťování polymeru je navíc v rozporu s tím, že Gospodinova a kol. nedávno na základě kombinace teoretického a experimentálního přístupu dospěli k závěrům, že v malých částicích polyanilinu (cca 3 μm) není možné osvitom laseru fotoindukovat polaronový pás při 1376 cm⁻¹, ve větších částicích (cca 20 μm) pak ozařováním vzorku laserem pás při 1376 cm⁻¹ fotoindukovat lze, přičemž s rostoucí vlnovou délkou budícího záření laseru roste intenzita tohoto pásu [Gospodinova *et al.* 2007]. S pomocí kombinované metody Monte Carlo/molekulová dynamika (ve výpočtu byly zahrnuty nejen různě protonizované emeraldinové tetramery, ale i molekuly vody) pak jako příčinu výskytu diskutovaného pásu pouze u větších makromolekul uvádějí intermolekulární interakce (stacking) segmentů makromolekulárních řetězců. Fotoindukovaný charakter pásu při cca 1380 cm⁻¹ pak dle autorů prokazuje pokles jeho relativní intenzity, resp. vymizení ze spektra poté, co byl vzorek převrstven vodou, která zhasí excitované stavy PANI. Voda použitá ke zhasení excitovaných stavů obsahovala kyselinu chlorovodíkovou, aby byla zachována protonizace vzorků.

Z výše uvedeného je zřejmé, 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 v literatuře mnoho neuvádí. Z dostupných dat je ale patrné, že měrná vodivost katalyticky připravených polyanilinů je nižší než měrná vodivost polyanilinů připravených peroxidisíranem amonným 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 peroxidisíranem 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 peroxidisíranem amonným.

Experimentální část

Chemikálie

Monomery

- anilin, p.a. (Lach-Ner, ČR) – použit po přečištění vakuovou destilací
- anilin hydrochlorid, 99+% (Sigma-Aldrich)
- 2-ethylanilin, 98% (Sigma-Aldrich) – použit po přečištění vakuovou destilací
- 2-methoxyanilin, 99+% (Sigma-Aldrich) – použit po přečištění vakuovou destilací
- 2-chloranilin, 98% (Sigma-Aldrich) – použit po přečištění vakuovou destilací

Oxidační činidla

- peroxid vodíku, p.a. (Lach-Ner, ČR) – před použitím jeho koncentrace stanovena manganometrickou titrací
- chlorid železitý hexahydrát, 97% (Sigma-Aldrich)
- peroxodisíran amonný, 98% (Sigma-Aldrich)
- peroxodisíran draselný, p.a. (Lachema)

Rozpouštědla

- *N*-methylpyrrolidinon, 99+% (Sigma-Aldrich)
- dimethylsulfoxid, 99,9% (Sigma-Aldrich)
- *N,N*-dimethylformamid 99,9% (Sigma-Aldrich)
- chloroform pro HPLC, 99,8% (Lab-Scan)

Další chemikálie

- kyselina chlorovodíková, p.a. (Lachema)
- chlorid lithný, 99% (Sigma-Aldrich)
- triethylamin, 99% (Sigma-Aldrich)
- triethanolamin, 99+% (Sigma-Aldrich)
- amoniak – vodný roztok, p.a. (Lachema)

Metody studia průběhu polymerizace a charakterizace produktů

Měření rovnovážného potenciálu, teploty a pH

Pro monitorování rovnovážného potenciálu (*open-circuit potential*, E_{OC}), pH a teploty polymerizací byl použit pH metr PHM 220 (výrobce Radiometer Copenhagen) připojený k počítači. Pro měření E_{OC} byly použity platinový drát jako měrná elektroda a nasycená kalomelová elektroda jako referentní elektroda. Pro měření pH byla použita skleněná elektroda a pro měření teploty teplotní senzor T 201 (Radiometer Analytical).

Kapilární zónová elektroforéza

Kapilární zónová elektroforéza byla použita pro stanovení koncentrace nezreagovaného anilinu. Podmínky měření jsou uvedeny v publikaci Bláha *et al.* 2011, *Synth. Met.* uvedené v příloze.

UV/vis spektroskopie

UV/vis spektra roztoků polyanilinů (koncentrace cca 0,02 mg/ml) v *N*-methylpyrolidonu obsahujícím 0,5 obj. % triethylaminu byla měřena v křemenných květáčích ($l = 1$ cm) za použití přístrojů HP 8542, Shimadzu UV-2401 a Unicam Helios α .

IR spektroskopie

FTIR spektra byla měřena spektrometrem Thermo Nicolet 6700. Před měřením metodou difúzní reflektance byly vzorky rozetřeny s KBr. Pro měření v transmisním módu byly použity slisované KBr tablety.

Ramanova spektroskopie

Ramanova spektra byla měřena na Ramanově mikroskopu Nicolet DXR (výrobce Thermo Scientific) s excitačními vlnovými délkami při 532 nm, 633 nm a 780 nm (měřeno většinou při výkonech 0,1 – 0,4 mW s použitím neředných vzorků) a na spektrometru Dimension P1 XL (výrobce Lambda Solution) s excitační vlnovou délkou 785 nm (výkon 7 mW, vzorky před měřením ředěny KBr).

SEC chromatografie

SEC analýzy byly provedeny na chromatografu (výrobce Thermo Separation Product, USA) vybaveném RI a UV/vis detektorem. Pro kalibraci systému využívajícího kolonu mixed-C (Polymer Laboratories, UK) a *N,N*-dimethylformamid s přídavkem 0,5 obj. % triethylaminu a 0,5 hmot. % LiCl jako rozpouštědla byly použity polymethylmethakrylátové standardy. Polyaniliny byly detekovány při 310 nm. Pro kalibraci systému využívajícího kolonu mixed-E (Polymer Laboratories, UK) a *N*-methylpyrolidon s přídavkem 0,5 obj. % triethanolaminu a 0,5 hmot. % LiCl jako rozpouštědla byly použity polystyrenové standardy. Detekce polymerů byla provedena UV/vis DAD detektorem (výrobce Thermo Finnigan 6000) snímajícím spektrum eluátu se vzorkovací frekvencí 1 Hz v rozmezí vlnových délek od 200 nm do 750 nm. V obou případech byl použit průtok 0,7 ml/min.

Měření elektrických vodivostí

Elektrická vodivost PANI ES slisovaného manuálněm lisem při tlaku 700 MPa do tablet ($d = 13$ mm) byla měřena čtyřbodovou metodou s použitím zdroje SMU Keithley 237 a voltmetru Multimeter Keithley 2010.

Polymerizace

Příprava polyanilinu peroxodisíranem amonným

Vzorek použitý pro srovnání vlastností stechiometricky a katalyticky připravených PANI označený **PANI(APS)** byl připraven následovně: Polyanilin byl připraven oxidační polymerizací 0,2 M anilinu 0,25 M peroxodisíranem amonným v kyselém vodném prostředí. Anilin (5,00 g, 4,99 ml, 53,6 mmol) byl rozpuštěn ve 125 ml kyseliny chlorovodíkové o koncentraci 1 M. Peroxodisíran amonný (15,67 g, 67 mmol) byl rozpuštěn ve 130 ml 1 M kyseliny chlorovodíkové. Po hodině stání za laboratorní teploty byly oba roztoky smíšený v kádince (vložené ve vodné lázni o laboratorní teplotě) a krátce intenzivně promíchány. Po 3 hodinách byl vzniklý polyanilin izolován dekantací za promývání 0,1 M HCl (5 x ca 50 ml), vodou (2x 50 ml) a na závěr acetonem (1x 50 ml). Izolovaný polymer byl sušen proudem vzduchu v digestoři a následně v exsikátoru nad P₂O₅. Před měřením IR a Ramanových spekter a molekulárně-hmotnostních charakteristik byl polymer získaný v ES formě deprotonizován vodným roztokem NH₃ (šestinásobný nadbytek stechiometrie, c(NH₃) = 0,2 M, cca 10 hod.), promyt velkým množstvím vody a sušen.

Stechiometricky připravený polyanilin označený **A** byl připraven dle postupu popsaného v Technické zprávě IUPAC [Stejskal & Gilbert 2002]: Vodné roztoky (každý o objemu 50 ml) ANI·HCl (2.59 g, 20 mmol) a peroxodisíranu amonného (5.71 g, 25 mmol) připravené v odměrných baňkách byly po hodině stání smíšený v kádince. Molární poměr $n_0((\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8)/n_0(\text{ANI})$ byl roven 1,25. Izolace polymeru byla zahájena 4 hodiny po smísení reaktantů a byla provedena výše popsaným postupem.

Polymerizace substituovaných anilinů peroxodisíranem amonným a peroxodisíranem draselným byly provedeny analogicky.

Příprava polyanilinů chloridem železitým

Stechiometrické polymerizace anilinů chloridem železitým byly prováděny ve skleněné vialce umístěné v termostátované lázni následovně: Odměřený objem monomeru odpovídající 0,01 mol (pro ANI: 0,922 ml, 0,940 g) byl rozpuštěn v 10 ml HCl ($c = 2$ M; $n = 0,02$ mol) a doplněn odměřeným množstvím deionizované vody (pro ANI: 2,86 ml). Polymerizace byla zahájena přidáním 6,22 ml roztoku FeCl₃ o $c = 4,02$ mol·dm⁻³ ($n_0(\text{Fe}^{3+}) = 0,025$ mol). Počáteční koncentrace byly následující: $[\text{ANI}]_0 = 0,5$ mol·dm⁻³, $[\text{HCl}]_0 = 1,0$ mol·dm⁻³, $[\text{FeCl}_3]_0 = 1,25$ mol·dm⁻³. Celkový reakční objem byl 20 ml. Po uběhnutí reakční doby byl vzniklý polymer izolován postupem popsaným výše. Polymerizace substituovaných anilinů byly provedeny analogicky.

Příprava polyanilinů systémem Fe^{3+}/H_2O_2

Katalytické polymerizace anilinu a substituovaných anilinů systémem Fe^{3+}/H_2O_2 byly prováděny následujícím postupem: Odměřené objemy monomeru (odpovídající 25 mmol; pro ANI: 2,30 ml) a vodného roztoku $FeCl_3$ (1 M, 250 μ l, 0,25 mmol $FeCl_3$) byly rozpuštěny ve vodném roztoku HCl (2 M, 25 ml, 50 mmol HCl), vzniklý roztok byl za použití termostatu s vnějším okruhem ochlazen na 0 °C a zředěn vypočteným množstvím předchlazené destilované vody (od 10,06 do 22,28 ml pro polymerizace prováděné s různým poměrem $[H_2O_2]_0/[ANI]_0$). Po 30 minutách míchání při 0 °C byla polymerizace zahájena přidáním odměřeného množství peroxidu vodíku (9,49 M, 0,165 – 12,38 ml, tj. 1,56 – 117,5 mmol H_2O_2 pro polymerizace prováděné s různým poměrem $[H_2O_2]_0/[ANI]_0$). Celkový objem polymerizační směsi činil 50 ml. Počáteční koncentrace byly: $[ANI]_0 = 0,5 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$, $[HCl]_0 = 1,0 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$, $[FeCl_3]_0 = 1,25 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$. $[H_2O_2]_0$ v rozmezí od 0,03125 do 2,30 M odpovídaly počáteční poměry $r = [H_2O_2]_0/[ANI]_0$ od 0,0625 do 4,6. Po proběhnutí reakční doby byl polymer izolován výše popsaným postupem.

Vliv systému $Fe^{3+}/H_2O_2/HCl$ na vlastnosti polyanilinu připraveného $(NH_4)_2S_2O_8$

Zvážené množství jemně rozetřeného polyanilinu **PANI(APS)** (1,10 g, přibližně 10 mmol monomerních jednotek) bylo dispergováno s destilovanou vodou (7,87 – 8,85 ml) a vodným roztokem kyseliny chlorovodíkové (2 M, 10 ml, 20 mmol HCl) a ochlazen na 0 °C. Do získané disperze byl pipetován vodný roztok $FeCl_3$ (1 M, 100 μ l, 0,1 mmol). Po 30 minutách míchání byl přidán odměřený objem (0,25 – 1,235 ml) peroxidu vodíku ($c = 10,12 \text{ M}$; tj. 2,5, 5,0 a 12,5 mmol H_2O_2). Získaná směs (o celkovém objemu cca 20 ml) byla za stálého chlazení na 0 °C míchána po dobu 20 hodin. Poměr H_2O_2 vůči anilinovým jednotkám r' činil 0,25, 0,50 a 1,25. Polyaniliny vystavené katalytickému systému $Fe^{3+}/H_2O_2/HCl$ byly izolovány výše popsaným postupem.

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. Výtěžky 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.

	[M]/[ANI] ₀	[H ₂ O ₂] ₀ /[ANI] ₀	Izolovaný výtěžek polymeru, %			
			t = 0 °C	t = 15 °C	t = 30 °C	t = 45 °C
H ₂ O ₂	–	1,25	0	0	≈1	≈1
Fe ³⁺	2,5	–	≈1	5	14	45
Fe ³⁺ /H ₂ O ₂	0,01	1,25	61	57	56	54
Cu ²⁺ /H ₂ O ₂	0,01	1,25	≈0,1	≈0,5	47	42
Cu ²⁺	2,5	–	0	0	0	0

Z Tabulky 1 je patrné, že polymerizace anilinu peroxidem vodíku 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. Toto bylo potvrzeno tím, že stechiometrická polymerizace anilinu síranem měďnatým neposkytla po 24 hodinách ve studovaném rozmezí teplot žádný polymer.

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 $0\text{ }^\circ\text{C}$ 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 $0\text{ }^\circ\text{C}$ 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^\bullet radikály vznikající při reoxidaci kovu nějakým způsobem zapojovat do souhrnného polymerizačního mechanismu. Přítomnost Fe^{3+} iontů se tedy jeví být zásadní pro počáteční fázi polymerizace a role HO^\bullet 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. Nedostatečná schopnost Fe^{3+} iontů eliminovat vodíkový atom z reakčních meziproductů je pak pravděpodobnou příčinou velmi nízké polymerizační aktivity FeCl_3 při teplotách do $15\text{ }^\circ\text{C}$. Na základě výše diskutované role Fe^{3+} iontů a HO^\bullet radikálů je možné navrhnout předpokládaný reakční mechanismus uvedený ve Schématu 5.

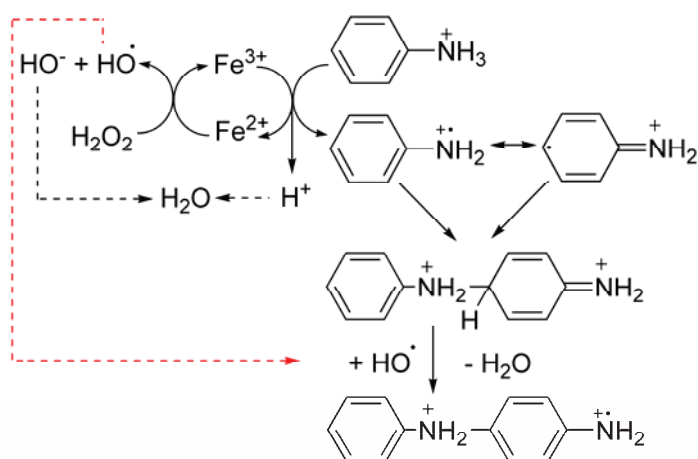
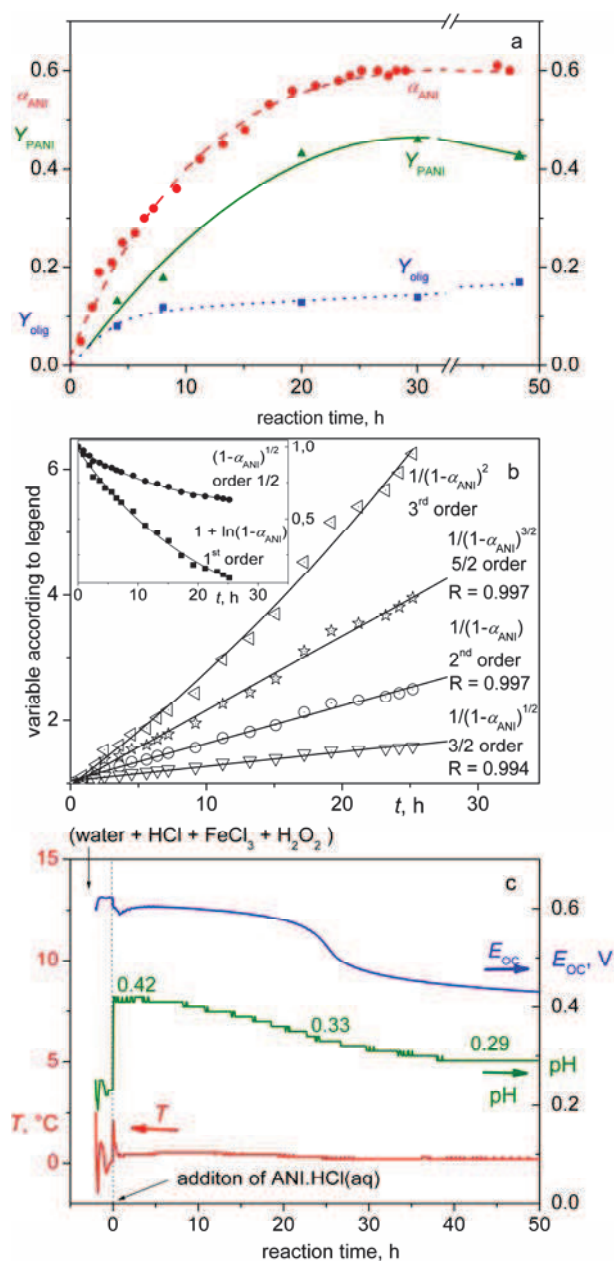


Schéma 5: Pravděpodobná role HO^\bullet radikálů vznikajících reoxidací Fe^{2+} iontů na Fe^{3+} ionty v reakčním mechanismu polymerizace anilinu Fentonovým činidlem. (převzato z Bláha *et al.* 2011, *Synth. Met.*)

Pokud bychom uvažovali, že HO^\bullet 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^\bullet radikálů budou diskutovány později v rámci rozboru vlastností takto připravených polyanilinů. Tomu, že H_2O_2 vystupuje jako dvouelektronový oxidant, nasvědčuje i to, že izolované výtěžky polyanilinů připravených systémem $\text{FeCl}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ ($\text{Fe}^{3+}/\text{anilin}$ rovno 1/100 a $\text{H}_2\text{O}_2/\text{anilin}$ rovno 1,25) byly při všech zvolených teplotách vyšší než 50 %.

Informace o průběhu polymerizace anilinu poskytují konverzní křivky znázorněné na obrázku 3a. 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.



Obr. 3: 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 $[\text{H}_2\text{O}_2]_0/[\text{ANI}]_0 = 0,75$. (převzato z Bláha *et al.* 2011, *Synth. Met.*)

Na obrázku 3b je pak znázorněno fitování časového vývoje stupně konverze anilinu integrálními tvary rychlostních rovnic s řádem vůči anilinu rovným od $\frac{1}{2}$ do 3. Nejlepší shody bylo dosaženo pro reakční řád od $\frac{3}{2}$ do $\frac{5}{2}$. 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. Reakční profily teploty, pH a rovnovážného potenciálu, E_{OC} , pro polymerizaci, pro níž byly sledovány konverzní křivky, jsou uvedeny na obrázku 3c. Teplota zůstává po celou dobu polymerizace prakticky konstantní (totéž pozorovali Sun *et al.* [Sun *et al.* 1999]), nejspíše z důvodu toho, že polymerizace je pomalá. Průběh pH (též zobrazen na obr. 3c) vykazoval trvalý pokles v průběhu polymerizace a ještě nějakou dobu poté, co již stupeň konverze anilinu dále nerostl. Tento pokles v post-polymerizačním období může být způsoben pomalým ustavováním protolytických rovnováh ve vznikajícím heterogenním systému a/nebo kontaminací povrchu elektrod polyanilinem. V experimentu znázorněném na obr. 3c 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^+ : $[H_3O^+]_0 = 0,5$ M, $[H_3O^+]_{infl} = 0,63$ M a $[H_3O^+]_{\infty} = 0,67$ M. Transformace čtyř aniliniových iontů do ideální PANI-ES tetrady vede k uvolnění dvou protonů, jak je zřejmé ze Schématu 6.

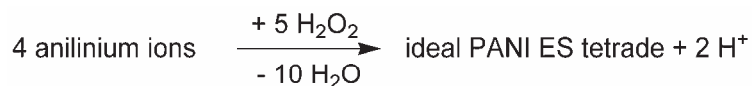
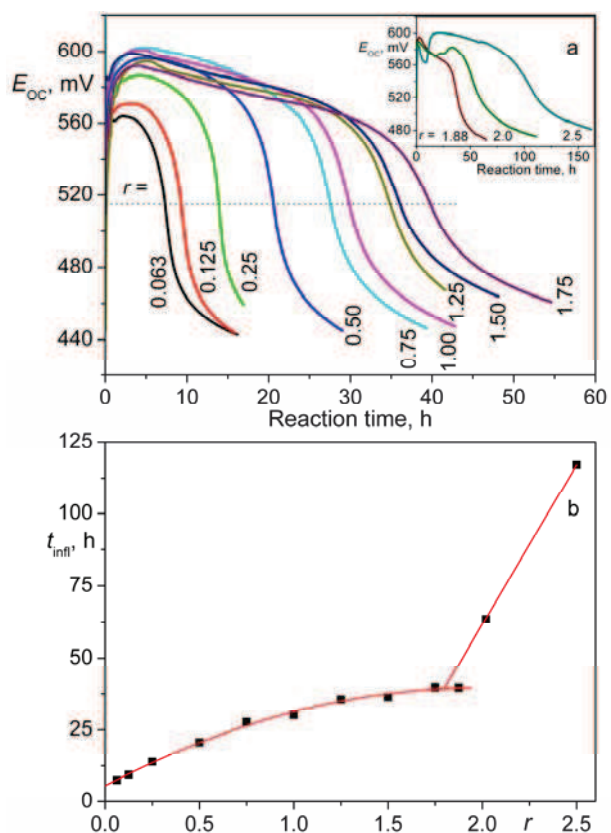


Schéma 6: Stechiometrie polymerizace anilinu. (převzato z Bláha *et al.* 2011, *Synth. Met.*)

Vzhledem k tomu, že reakce začala při $[ANI \cdot HCl]_0 = 0,5$ M a bylo dosaženo konverze 60 %, činí teoretický přírůstek koncentrace H_3O^+ iontů $\Delta[H_3O^+]_{teor} = 0,15$ M. Pozorované hodnoty $\Delta[H_3O^+]_{infl} = 0,13$ M (v čase t_{infl}) a $\Delta[H_3O^+]_{\infty} = 0,17$ M (na konci měření) jsou blízké $\Delta[H_3O^+]_{teor}$.

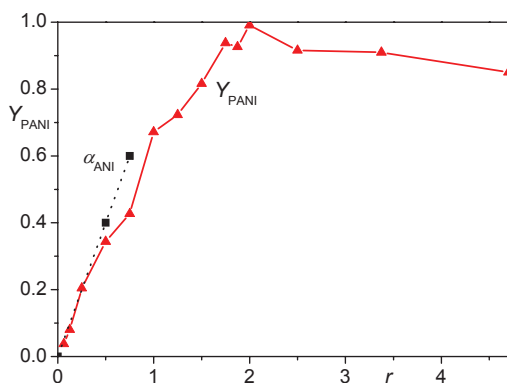
Na obrázku 3c je znázorněna časová závislost rovnovážného potenciálu pro polymerizaci s počátečním stechiometrickým poměrem $r = [H_2O_2]_0/[ANI]_0 = 0,75$. Je z ní patrný trvalý pokles potenciálu a inflexní bodem v čase, kdy se konverze blíží ke své limitní hodnotě pro dané složení reakční směsi, která je dána počáteční koncentrací H_2O_2 . Shodný charakter průběhu rovnovážného potenciálu byl pozorován i pro jiné počáteční stechiometrické poměry r (viz obr. 4), přičemž pro r do 1,75 byla pozorována prakticky konstantní hodnota rovnovážného potenciálu v inflexním bodě $E_{OC,infl} = 510 \pm 5$ mV. Při vyšších stechiometrických nadbytcích H_2O_2 hodnota rovnovážného potenciálu v inflexním bodě, $E_{OC,infl}$, mírně rostla. Naproti tomu časová souřadnice

inflexního bodu je složitou funkcí zvolené počáteční stechiometrie (obr. 4b), do níž se promítá nejen počáteční složení reakční směsi, ale i kinetika polymerizace.



Obr. 4: (a) Časový průběh rovnovážného potenciálu (*open-circuit potential*), E_{OC} , pro reakční směsi o různé počáteční stechiometrii $r = [\text{H}_2\text{O}_2]_0/[\text{ANI}]_0$. (b) závislost času inflexe, t_{inf} , na počáteční stechiometrii r . (převzato z Bláha *et al.* 2011, *Synth. Met.*)

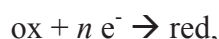
Informaci o tom, co je příčinou poklesu rovnovážného potenciálu v době dosažení limitní hodnoty konverze, poskytl experiment, při kterém byly zahřáty na teplotu nad 60 °C roztoky získané po odseparování vzniklého polyanilinu centrifugací. Byly provedeny dvě totožné polymerizace (reakční směsi získány rozdělením jedné počáteční polymerizační směsi) provedených s $r = 0,75$ byla u jedné provedena izolace v čase $t = 20$ h, u druhé až v čase po dosažení inflexního bodu. V obou případech byl roztok získaný po odseparování pevného polyanilinu zahřát na 70 °C. Zatímco u první směsi došlo po zahřátí k bouřlivé reakci, během níž vznikl hnědozelený polyanilin v množství odpovídajícím nezreagovanému peroxidu vodíku, ve druhém případě nedošlo k žádné reakci, ačkoliv roztok ještě obsahoval nezreagovaný anilin ve velkém množství (cca 40 % výchozího množství). Vzhledem k tomu, že samotný peroxid vodíku při teplotě vyšší než 60 °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 (Časová poloha inflexního bodu tedy neposkytuje informaci o spotřebování anilinu!).



Obr. 5: Izolovaný relativní výtěžek polymerizací s různou počáteční stechiometrií r . V polymerizacích s $r < 3$ polymer izolován po dosažení inflexního bodu na křivce E_{OC} (viz obr. 4); pro $r > 3$ reakční čas 24 hodin. (převzato z Bláha *et al.* 2011, *Synth. Met.*)

Na obr. 5 jsou uvedeny relativní izolované výtěžky polymerizací zahájených s různou počáteční stechiometrií r . Při výpočtech výtěžků bylo uvažováno, že peroxid vodíku při polymerizaci anilinu systémem Fe^{3+}/H_2O_2 vystupuje jako dvouelektronový oxidant. Pro $r < 0,75$ je uvedeno srovnání s dosaženou konverzí anilinu, α , stanovenou kapilární zónovou elektroforézou i gravimetrií nezreagovaného anilinu.

Zajímavým problémem je vysvětlení hodnoty potenciálu v inflexním bodě. Vzhledem k tomu, že naměřený rovnovážný potenciál chápeme z hlediska rovnovážné elektrochemie jako rozdíl potenciálů na příslušných poločláncích/elektrodách, mezi nimiž neteče proud (toto je zajištěno dostatečným odporem pH metru-voltmetru), a vzhledem k tomu, že nasycená kalomelová elektroda je referentní elektrodou, jejíž potenciál považujeme za konstantní, je nutné hledat příčinu změn rovnovážného potenciálu během polymerizace v redoxních dějích, které pozorujeme prostřednictvím platinové elektrody. Pro libovolný redoxní poločlánek sestávající z oxidované a redukované formy téže látky, který můžeme popsat následující rovnicí:



pak příslušný potenciál popisuje Nernstova rovnice:

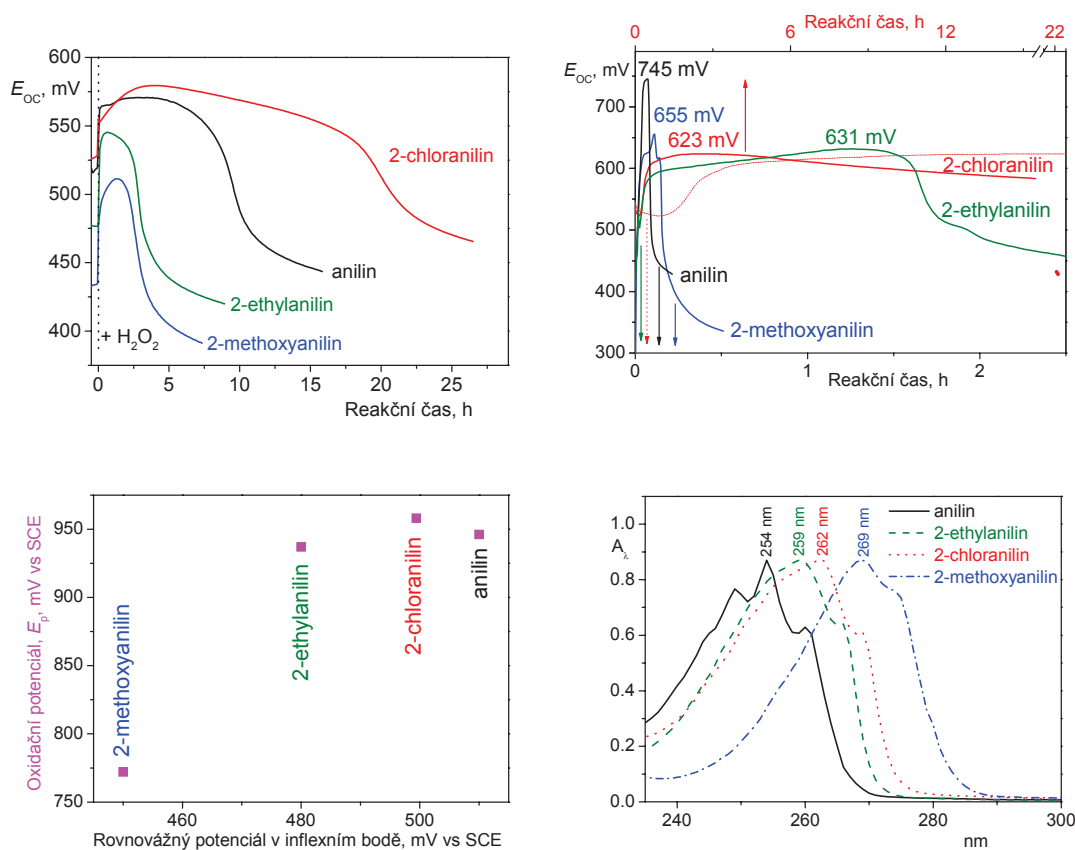
$$E_{ox/red} = E^0_{ox/red} + (RT/nF) \cdot \ln(a_{ox}/a_{red}),$$

kde n je počet vyměněných elektronů, R je univerzální plynová konstanta, T je termodynamická teplota a F je Faradayův náboj. Veličina $E^0_{ox/red}$ je pak standardním redukčním potenciálem příslušného redoxního páru.

Na základě toho, že pozorovaná hodnota potenciálu pro sérii polymerizací provedených s různým počátečním poměrem peroxidu vodíku k anilinu (viz obr. 4a) vykazovala konstantní $E_{OC,inf} = 510 \pm 5$ mV jak pro reakce, v nichž zbylo velké množství nezreagovaného anilinu, tak pro reakce, v nichž byl prakticky všechen anilin zkonvertován na polyanilin, je možné předpokládat, že množství nezreagovaného anilinu neovlivňuje hodnotu $E_{OC,inf}$.

Potenciál redoxního páru Fe^{3+}/Fe^{2+} přepočítaný na teplotu 0 °C činí $E^0_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} = 0,741$ V při 0 °C (E^0 a dE/dT dle [Vohlídal *et al.* 1999]), po přepočtu na použitou referentní

elektrodu ($E^0_{SCE} = 260$ mV oproti NHE při 0 °C; extrapolace z hodnot pro 10 – 30 °C dle [Vohlídal *et al.* 1999]) pak dojdeme k hodnotě $E^0_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} = 0,481$ V oproti SCE při 0 °C. Dokud bude v reakční směsi dostatek peroxidu vodíku i anilinu, lze očekávat, že se v reakci ustaví stacionární (ve smyslu Bodensteinovy aproximace) koncentrace Fe^{3+} a Fe^{2+} iontů. S ubýváním peroxidu vodíku z reakční směsi, pak bude docházet ke změně poměru Fe^{3+} a Fe^{2+} iontů až jejich koncentrace dospějí opět k jisté stacionární hodnotě, která bude ovlivňována redukčními a oxidačními činidly v konečné, již neaktivní (jelikož peroxid neobsahující) polymerizační směsi.



Obr. 6: (a) Časový průběh rovnovážného potenciálu, E_{OC} , pro katalytické polymerizace anilinu, 2-ethylanilinu, 2-methoxyanilinu a 2-chloranilinu. Reakční podmínky: $[(\text{subst})\text{ANI}\cdot\text{HCl}]_0 = 0,5$ M; $[\text{HCl}]_0 = 0,5$ M; $[\text{FeCl}_3]_0 = 0,005$ M a $r = [\text{H}_2\text{O}_2]_0/[(\text{subst})\text{ANI}]_0 = 0,125$; $t = 0$ °C (termostatováno). (b) Časový průběh rovnovážného potenciálu, E_{OC} , pro polymerizace anilinu, 2-methoxyanilinu, 2-ethylanilinu a 2-chloranilinu peroxidisíranem amonným. Reakční podmínky: $[(\text{subst})\text{ANI}\cdot\text{HCl}]_0 = 0,2$ M; $[\text{HCl}]_0 = 0,2$ M; $[(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8]_0 = 0,25$ M; laboratorní teplota. Číselně je vždy uvedena maximální hodnota rovnovážného potenciálu v průběhu polymerizace. (c) Korelace oxidačního potenciálu, E_p , s hodnotou E_{OC} pozorovanou v inflexním bodě (viz (a)). Oxidační potenciály byly měřeny na přístroji pro cyklickou voltametrii UM μ E (výrobce EcoTrend, Praha). Podmínky: $[(\text{subst})\text{ANI}\cdot\text{HCl}]_0 = 0,5$ M; $[\text{HCl}]_0 = 0,5$ M. (d) UV/vis spektra aniliniových kationtů anilinu, 2-ethylanilinu, 2-methoxyanilinu a 2-chloranilinu. Měřeno v HCl o $c = 0,5$ M.

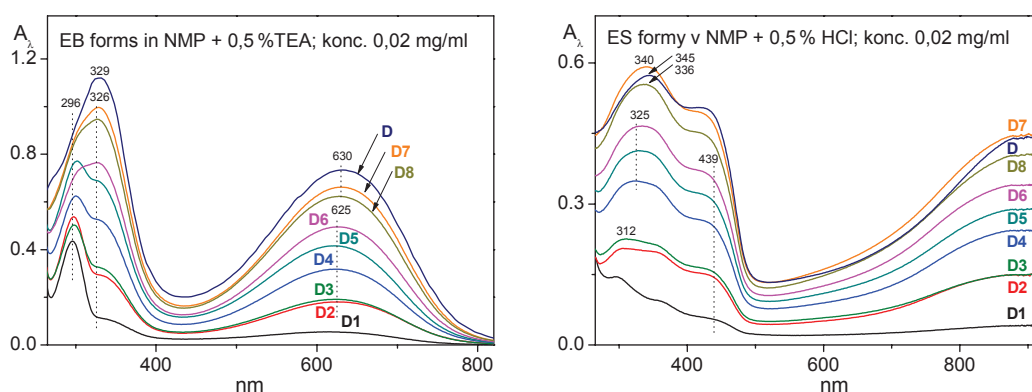
Zmíněné stacionární stavy ani přechod mezi nimi není možné exaktně popsat bez znalosti přesného tvaru rychlostních rovnic všech elementárních reakcí a příslušných rychlostních konstant, a tedy, bohužel, nelze ani určit poměr aktivit Fe^{3+} a Fe^{2+} iontů v čase t_{infl} . Pouze lze předpokládat, že molární poměr $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ bude v post-polymerizačním období nižší než v průběhu polymerizace, neb peroxid vodíku není v čase po inflexním bodě v reakční směsi přítomen, a tedy již nereoxiduje Fe^{2+} ionty na Fe^{3+} ionty.

To, že kromě redoxního páru $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ přispívá k pozorovanému rovnovážnému potenciálu i některá z forem vnikajícího polymeru, pak plyne z rovnovážných potenciálů $E_{\text{OC,infl}}$ pozorovaných při polymerizacích anilinu, 2-chloranilinu, 2-ethylanilinu a 2-methoxyanilinu provedených za totožných reakčních podmínek (viz obr. 6a), u nichž byly příslušné hodnoty $E_{\text{OC,infl}}$ v uvedeném pořadí monomerů rovny 510, 500, 480 a 450 mV. Ačkoliv se nabízí srovnání s průběhem rovnovážného potenciálu polymerizací zmíněných monomerů peroxodisíranem amonným (viz obr. 6b), tato probíhá obecně jiným mechanismem (minimálně v případě anilinu dochází v počáteční fázi polymerizace ke vzniku pernigranilinové soli jako reakčního meziprojektu [Manohar *et al.* 1991]) a struktura a vlastnosti vznikajících polymerů jsou v případě katalytické polymerizace anilinu, 2-methoxyanilinu a 2-chloroanilinu od polymerů připravených peroxodisíranem amonným, přičemž největší rozdíl byl pozorován v případě 2-methoxyanilinu (viz *Vlastnosti polyanilinů připravených systémem $\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2$ – vliv substituce anilinu*).

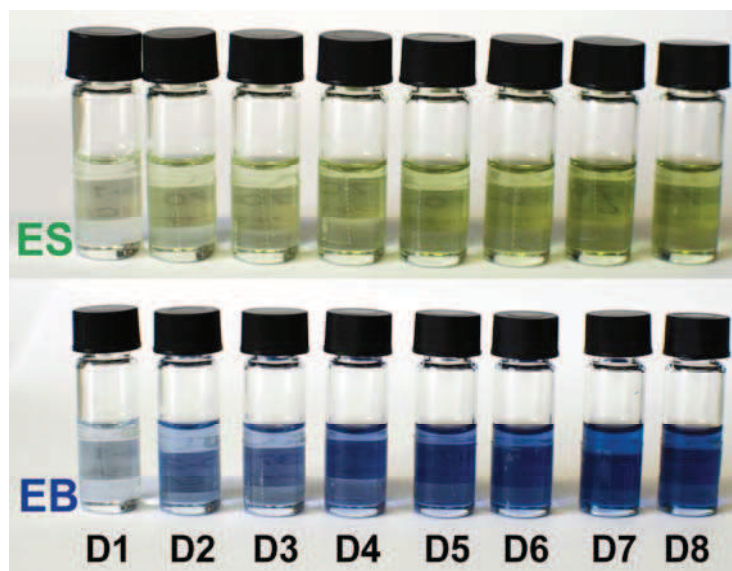
Na obr. 6c je pro jednotlivé uvedené monomery vyneseno oxidační potenciál E_p , změřený na přístroji pro cyklickou voltametrii při oxidaci roztoků obsahujících monomer i kyselinu chlorovodíkovou o shodných koncentracích jako v případě katalytických polymerizací, proti příslušným hodnotám rovnovážného potenciálu v inflexním bodě, $E_{\text{OC,infl}}$, pozorovaném při katalytické polymerizaci těchto monomerů (obr. 6a). Na obr. 6d jsou znázorněna UV/vis spektra protonizovaných forem použitých monomerů, z poloh jejichž absorpčních pásů je též možné usuzovat na rozdíl energetických hladin HOMO – LUMO. Ani v jednom z případů však nebyla získána zřejmá korelace hodnoty $E_{\text{OC,infl}}$ s E_p , resp. reciprokou hodnotou polohy absorpčních pásů v UV/vis spektru, což se jeví být v souladu s výše uvedeným předpokladem, že monomer neovlivňuje hodnotu $E_{\text{OC,infl}}$. Vzniklé polymery však tuto hodnotu ovlivňovat mohou.

Informace o průběhu katalytické polymerizace anilinu systémem $\text{FeCl}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ byly získány i z polymerizace provedené s postupným přidáváním peroxidu vodíku (8 ekvimolárních dávek vedoucích k celkovému poměru $r_{\text{tot}} = [\text{H}_2\text{O}_2]/[\text{ANI}]_0 = 8 \times 0,125 = 1,00$; přidáváno vždy po 12 hodinách), kdy bylo 400 μl roztoku odebráno vždy před dalším přidavkem peroxidu vodíku (získány vzorky **D1** až **D7**), resp. před izolací polymeru (vzorek **D8**). Z odebraných vzorků bylo rozpouštědlo odstraněno vyfoukáním proudem vzduchu, a byly tak získány tmavé pevné látky.

UV/vis spektra vzorků **D1** až **D8** měřená v NMP + 0,5 %_v TEA jsou prezentována na obr. 7a. Pro srovnání je doplněno spektrum vzorku **D**, tj. polymeru, z něhož byl při izolaci vymyt nezreagovaný anilin i jeho oligomery a FeCl_3 . Charakter spektra se mění od **D1** k **D8**, přičemž ve spektrech **D7** a **D8** dominují shodné pásy jako v **D** (B pás při 330 nm a Q pás při 630 nm). Ve spektrech vzorků **D1** až **D6** je pak zřetelný pás s maximem při 296 nm příslušející nezreagovanému anilinu, jak bylo zjištěno změřením spektra $\text{ANI}\cdot\text{HCl}$ za shodných podmínek. Ve směru od **D1** k **D6** dochází k poklesu intenzity tohoto pásu. Absorpční maximum Q pásu ve vzorcích **D2** až **D6** je oproti vzorkům **D7**, **D8** a **D** posunuto ke kratším vlnovým délkám, což je patrně způsobeno superpozicí spektra polymeru se spektry oligomerů. UV/vis spektra protonizovaných forem jsou uvedena v obr. 7b. I zde je patrný růst intenzity a změna charakteru od **D1** k **D8**, přičemž spektrum vzorku **D8** se svým charakterem blíží spektru vzorku **D**. Rostoucí podíl polymerní frakce je patrný i z fotografie vzorků pořízené před měřením spekter (obr. 8).

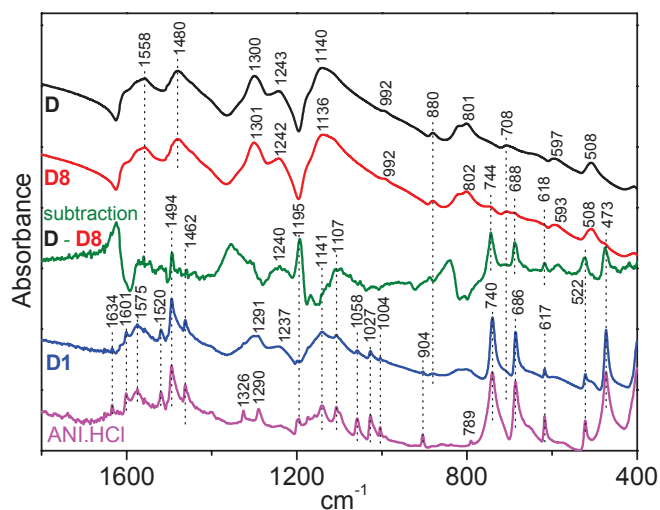


Obr. 7: UV/vis spektra vzorků získaných odebráním části reakční směsi vždy před dalším přidavkem H_2O_2 (**D1** až **D7**), resp. izolací polyanilinu (**D8**). Spektrum izolovaného polyanilinu (**D**) doplněno pro srovnání. Reakční podmínky: $[\text{ANI}\cdot\text{HCl}]_0 = 0,5 \text{ M}$; $[\text{HCl}]_0 = 0,5 \text{ M}$; $[\text{FeCl}_3]_0 = 0,005 \text{ M}$ a $r = [\text{H}_2\text{O}_2]_0/[\text{ANI}]_0 = 0,125 - 8 \times 0,125$; H_2O_2 přidáván vždy po 12 h; $t = 0 \text{ }^\circ\text{C}$ (termostatováno). **(a)** bazické formy měřené v NMP + 0,5 %_v TEA. **(b)** protonizované formy měřené v NMP + 0,5 %_v HCl.



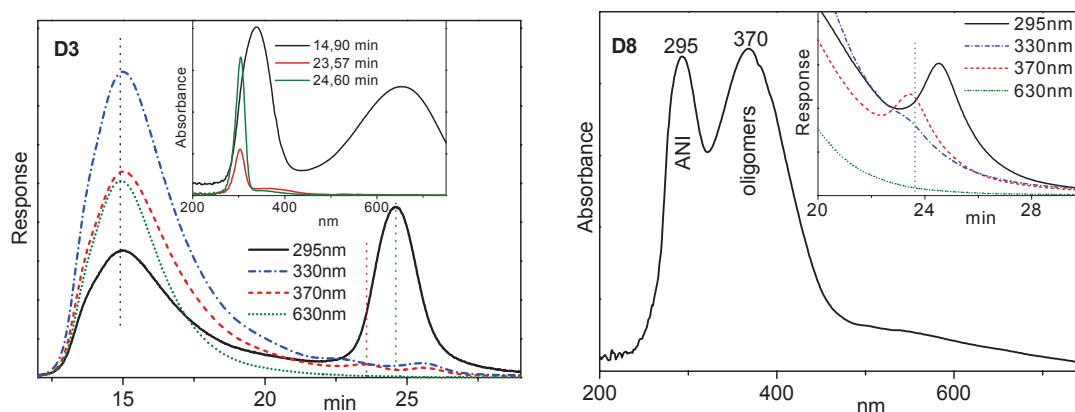
Obr. 8: Fotografie protonizovaných (ES) a bazických (EB) forem vzorků **D1** až **D8**. Podmínky přípravy viz obr. 7.

FTIR spektrum vzorku **D1** se téměř shoduje se spektrem ANI·HCl, liší se pouze přítomností některých pásů typických pro polyanilin (880 a 1237 cm^{-1}). Spektra vzorku **D8** (poslední vzorek před izolací polymeru) a vzorku **D** (izolovaný polymer) se zdají být téměř shodná, ale liší se přítomností ANI·HCl ve vzorku **D8**, což je zřejmé z odečtu spekter **D** minus **D8** (viz obr. 9).



Obr. 9: Srovnání FTIR spekter vzorků **D**, **D8**, odečet **D-D8**, **D1** a ANI·HCl.

SEC analýza vzorků pak ukázala, že kromě polymeru a anilinu je ve vzorcích přítomna i třetí frakce – oligomery anilinu s retenčním časem odpovídajícím $M_w = 450$. Zatímco pro malá $r_{tot} = [H_2O_2]/[ANI]_0$ je odezva oligomerů téměř překryta signálem anilinu (viz vzorek **D3** v obr. 10), v případě vzorku **D8** ($r = 1,0$) bylo získáno spektrum, v němž jsou od sebe rozlišena absorpční maxima anilinu (při 295 nm) a diskutovaných oligomerů (při 370 nm).



Obr. 10: (a) Chromatogramy (odezva koncentračně závislého UV/vis DAD detektoru) v absorpčních maximech anilinu (295 nm), oligomerů (370 nm) a polyanilinu (330 a 630 nm) pro vzorek **D3**. Rámeček: UV/vis spektra polymeru (14,90 min), anilinu (24,60 min) a překryv spekter anilinu a oligomerů (23,57 min). (b) UV/vis spektrum v čase označeném v chromatogramu. Rozlišeny pásy anilinu a oligomerů. Rámeček: Chromatogramy (odezva koncentračně závislého UV/vis DAD detektoru) v absorpčních maximech anilinu (295 nm), oligomerů (370 nm) a polyanilinu (330 a 630 nm) pro vzorek **D8**.

Oligomery s prakticky shodným spektrem (a to včetně polohy absorpčního maxima při 371 nm) získali Konyushenko *et al.*, když při polymerizaci anilinu peroxodisíranem amonným v prostředí 0,4 M octové kyseliny na konci indukční periody izolovali oligomery. Jimi izolované oligomery vykázaly $MW = 2200$ a elektrickou vodivost $\sigma = 10^{-10} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$. Konyushenko *et al.* uvádějí, že IR spektrum těchto oligomerů obsahovalo pásy při 1625 cm^{-1} , 1414 cm^{-1} a 1208 cm^{-1} připisované jednotkám fenazinového typu a konstitučním jednotkám obsahujícím substituovaný anilin [Konyushenko *et al.* 2010].

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

V literárním přehledu bylo uvedeno, že vlastnosti katalyticky připraveného polyanilinu se mírně odlišují od vlastností polyanilinu připraveného peroxodisíranem amonným. Abychom porovnali vlastnosti katalyticky a stechiometricky připravených polyanilinů, provedli jsme sérii polymerizací anilinu, 2-methoxyanilinu a 2-chloroanilinu. Výtěžky polymerizací provedených stechiometricky peroxodisíranem draselným a chloridem železitým a katalyticky systémem $\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2$ jsou uvedeny v Tabulce 2.

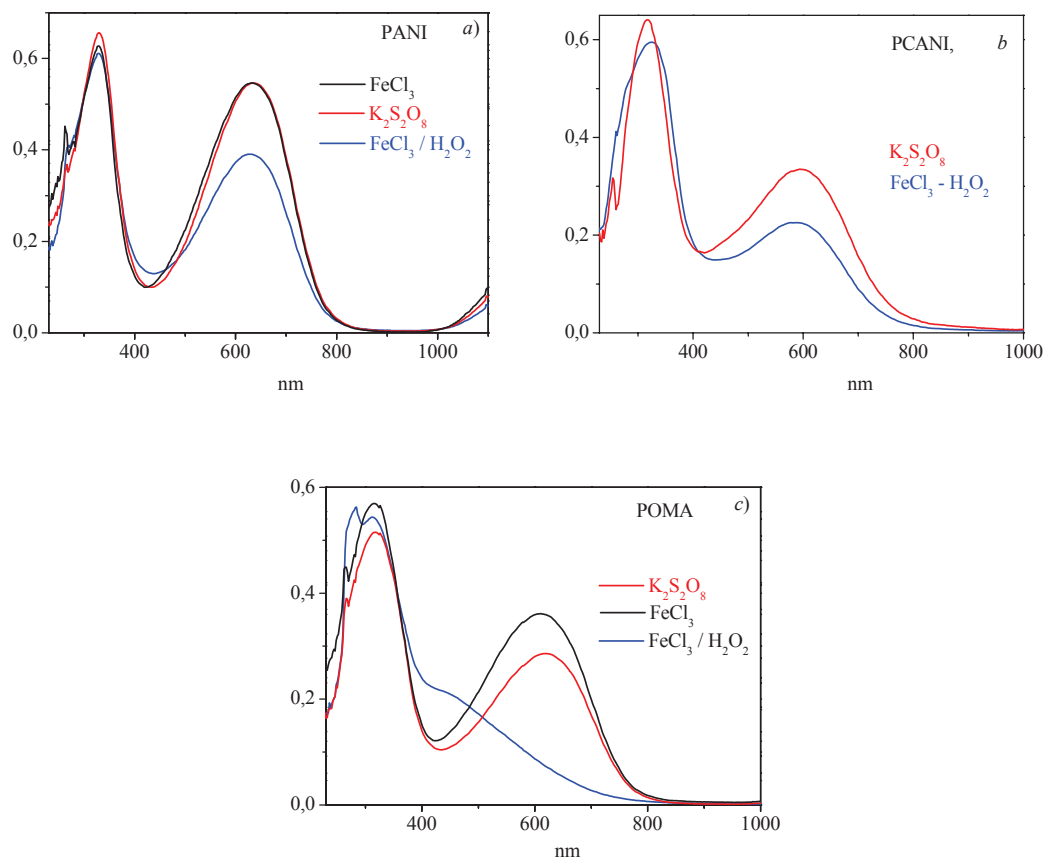
Tabulka 2: Srovnání výtěžků polyanilinu (PANI), poly(2-chloranilin)u (PCANI) a poly(2-methoxyanilin)u (POMA) připravených různými oxidačními činidly. Pro PANI a POMA uvedeny zdánlivé hodnoty (vztažené k PMMA) molekulové hmotnosti odpovídající maximu píku v chromatogramu. Reakční podmínky: $[\text{ANI}]_0 = 0,5 \text{ M}$, $[\text{HCl}]_0 = 1,0 \text{ M}$, 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 %	$M_p \cdot 10^3$
PANI	0,01	1,25	–	84	31,0
PCANI	0,01	1,25	–	79	–
POMA	0,01	1,25	–	73	3,2
PANI	–	–	1,25	92	39,0
PCANI	–	–	1,25	10	–
POMA	–	–	1,25	78	31,0
PANI	2,5	–	–	3	6,0
PCANI	2,5	–	–	0	–
POMA	2,5	–	–	20	8,0

Pro 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 peroxodisíranem draselným a v případě 2-chloroanilinu byl výtěžek polymeru dokonce podstatně větší.

Zatímco IR spektra polyanilinů, poly(2-methoxyanilin)ů a poly(2-chloranilin)ů připravených peroxodisíranem draselným a Fentonovým činidlem vykázala 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 Tabulce 3 je uvedeno srovnání vodivosti polyanilinů a poly(2-methoxyanilin)ů připravených Fentonovým činidlem a peroxodisíranem draselným. V případě polyanilinu byla u katalyticky připraveného polymeru pozorována nižší intenzita Q pásu než v případě polymeru připraveného peroxodisíranem. 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-chloranilin)u je též nižší než v případě stechiometricky připraveného polymeru. V UV/vis spektru katalyticky připraveného poly(2-methoxyanilin)u 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 peroxodisíranem činila $\sigma \approx 10^{-3} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$.



Obr. 11: UV/vis spektra polyanilinu, poly(2-chloranilin)u a poly(2-methoxyanilin)u připravených různými oxidanty. (Převzato ze Svoboda *et al.* 2006, *Acta Chim. Slov.*)

Tabulka 3: Srovnání elektrických vodivostí polyanilinu {PANI} a poly(2-methoxyanilin)u {POMA} připravených $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ a $\text{FeCl}_3/\text{H}_2\text{O}_2$.

Polymer	oxidační činidlo	elektrická vodivost σ , $\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$
PANI	$\text{FeCl}_3/\text{H}_2\text{O}_2$	0,5
PANI	$\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$	2,76
POMA	$\text{FeCl}_3/\text{H}_2\text{O}_2$	10^{-11}
POMA	$\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$	10^{-3}

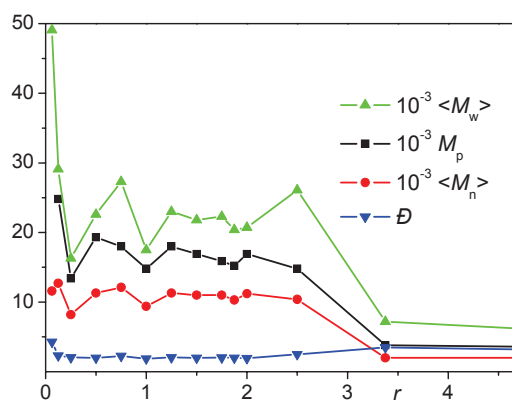
Jelikož poly(2-methoxyanilin) připravený stechiometricky chloridem železitým vykazuje ve svém UV/vis spektru dobře vyvinutý Q pás, je nutné za příčinu odlišných spektrálních vlastností katalyticky připraveného polymeru považovat strukturální defekty polymerních řetězců způsobené bočními reakcemi HO^\bullet 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 . Průběh těchto polymerizací byl sledován rovnovážnou potenciometrií (viz obr. 4). Dosažené výtěžky polymerizací jsou znázorněny v obr. 5.

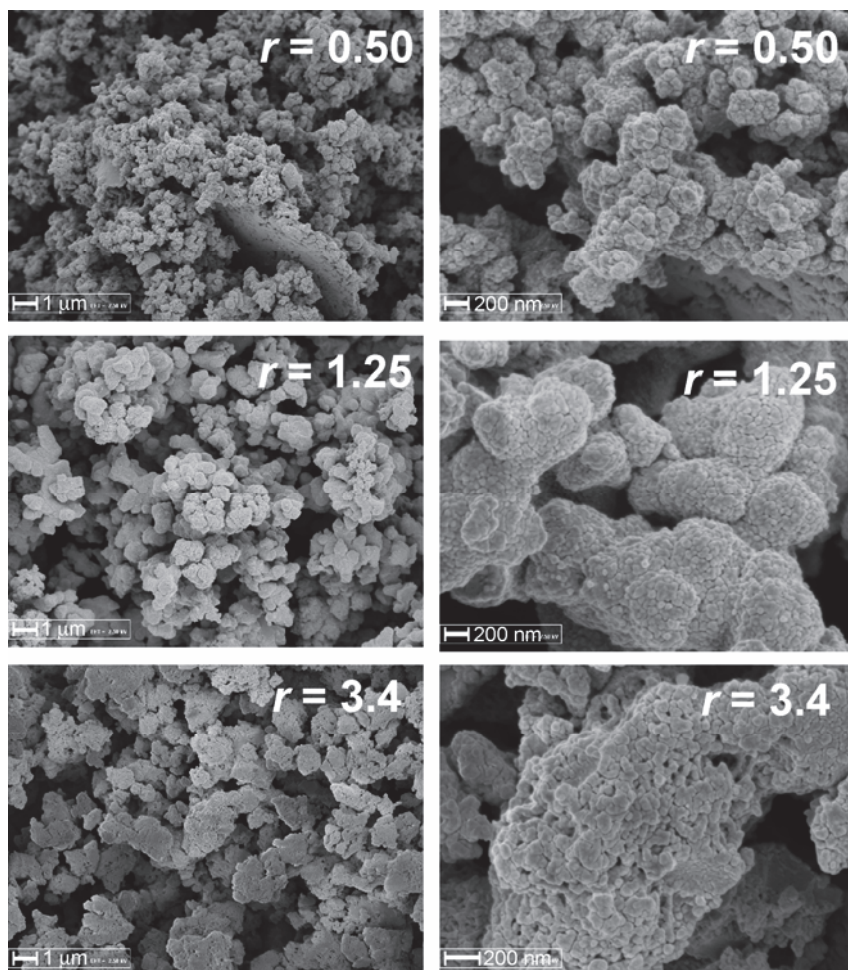
Molekulové hmotnosti, morfologie a vodivosti polyanilinů

Pro všechny izolované polyaniliny byly pomocí SEC chromatografie pozorovány unimodální distribuce, což naznačuje unimodální distribuci relativních molekulových hmotností studovaných polyanilinů. Početní střed, $\langle M_n \rangle$, a hmotnostní střed, $\langle M_w \rangle$, relativních molekulových hmotností i relativní molekulová hmotnost příslušející maximu píku v SEC chromatogramu, M_p , mírně klesaly s rostoucím počátečním molárním poměrem peroxidu vodíku k anilinu, r (obr. 12). Naproti tomu disperzita, $\mathcal{D} = \langle M_w \rangle / \langle M_n \rangle$, mírně rostla s rostoucím r .



Obr. 12: Závislost molekulárně-hmotnostních veličin na r . $\langle M_w \rangle$ je hmotnostní a $\langle M_n \rangle$ početní střed relativních molekulových hmotností (vzhledem k PMMA standardům). M_p je hodnota relativní molekulové hmotnosti příslušející maximu píku v SEC chromatogramu. \mathcal{D} je disperzita polyanilinu. (převzato z Bláha *et al.* 2011, *Synth. Met.*)

Na snímcích ze skenovacího elektronového mikroskopu (obr. 13) je patrná granulární morfologie katalyticky připravených polyanilinů. Detailní struktura je závislá na poměru peroxidu vodíku a anilinu. Polyaniliny připravené s $r \leq 1,25$ vykazují granulární morfologii blízkou polyanilinu připravenému peroxidisíranem amonným [Sapurina & Stejskal 2008], přičemž s rostoucím r roste velikost jednotlivých částic. Pro výrazně nadstechiometrické poměry pak pozorujeme aglomerované nanostruktury mikronových rozměrů.



Obr. 13: Závislost morfologie polyanilinů připravených $\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2$ systémem na stechiometrickém poměru $r = [\text{H}_2\text{O}_2]_0/[\text{ANI}]_0$. (převzato z Bláha *et al.* 2011, *Synth. Met.*)

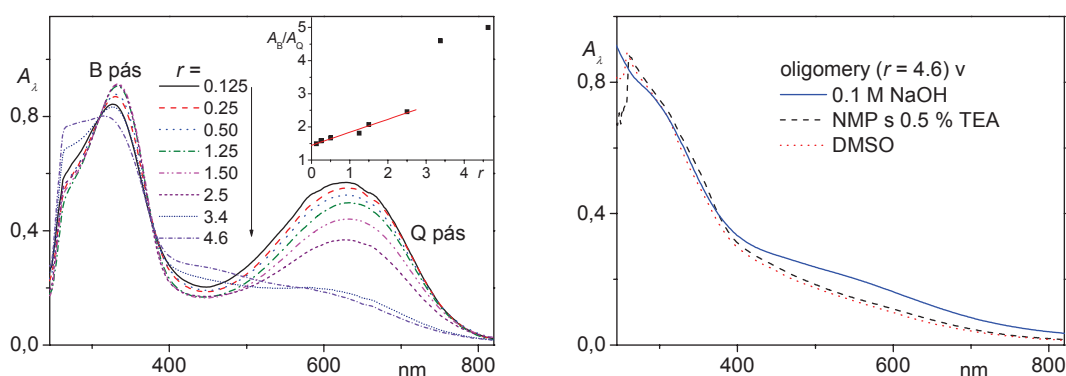
Vodivosti polyanilinů (viz Tabulku 4) připravených s $r < \text{cca } 1,75$ dosahuje hodnot řádu $10^0 - 10^{-1} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$. Pro $r > 2$ pak dochází k výraznému poklesu vodivosti.

Tabulka 4: Závislost elektrické vodivosti, σ , na r pro ES formy katalyticky připravených polyanilinů.

$r =$	$\sigma (\text{S}\cdot\text{cm}^{-1})$
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	$1,3 \times 10^{-7}$

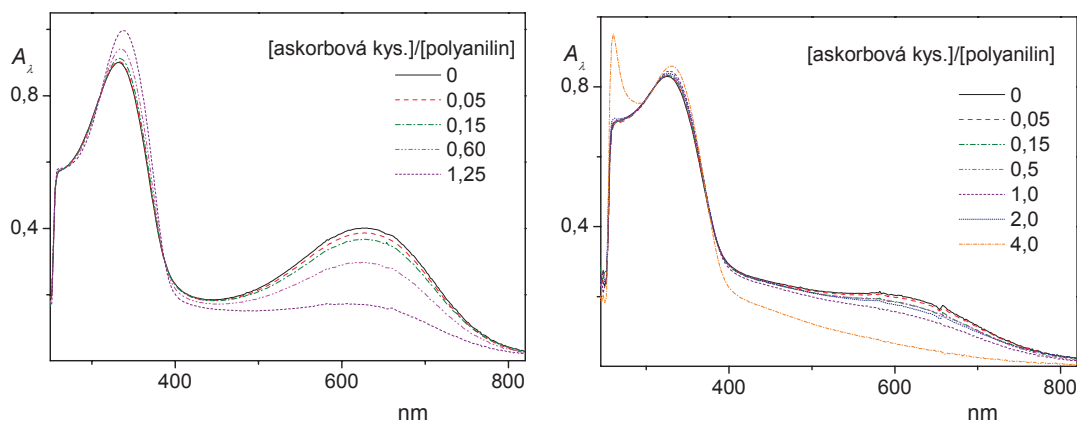
UV/vis spektra

Nad rámec v kapitole *Formy polyanilinu a jejich UV/vis spektra* uvedeného popisu pásů typických pro jednotlivé bazické formy polyanilinu je nutné si uvědomit, že řetězce skutečného (tj. neideálního) polyanilinu vždy obsahují jednotky minimálně dvou typů (tj. např. společně s tetradami emeraldinové báze se vyskytují i tetrády leukoemeraldinové či tetrády pernigranilinové báze). Na obr. 14a jsou prezentována UV/vis spektra deprotonovaných forem polyanilinů připravených katalyticky při různém poměru r . Poměr intenzit B pásu a 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 peroxidem 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 oxidaci (tj. rostoucí podíl leukoemeraldinových jednotek) je možné vyloučit, neboť hodnota podílu A_B/A_Q roste s rostoucím poměrem peroxidu vodíku k anilinu.



Obr. 14: (a) UV/vis spektra EB forem polyanilinů připravených s rozdílným poměrem $r = [H_2O_2]_0/[ANI]_0$; 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 $r = 4,6$. (převzato z Bláha *et al.* 2011, *Synth. Met.*)

Naopak, je 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 (viz obr. 15), což odpovídá redukci na leukoemeraldin. Odtud vyplývá, že ani výrazný nadbytek peroxidu vodíku v reakční směsi nevedl ke vzniku pernigranilinu.



Obr. 15: UV/vis spektra EB forem katalyticky připravených polyanilinů po jejich redukcii různým stechiometrickým množstvím kyseliny askorbové: **(a)** $r = 2,5$; **(b)** $r = 3,4$ (převzato z Bláha *et al.* 2011, *Synth. Met.*)

Ve 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-Golež *et al.* 2011]. 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. 14b) 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, IR a NMR spektra

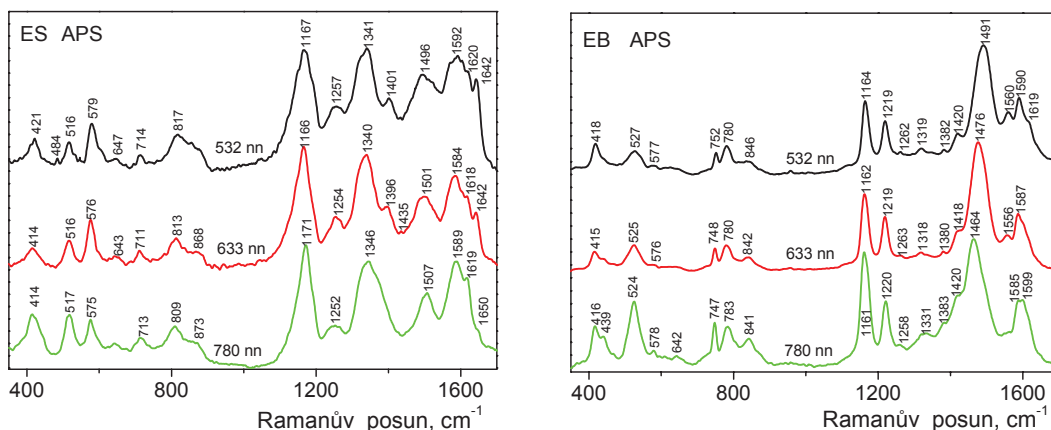
Ramanova spektra polyanilinů byla měřena při excitačních vlnových délkách $\lambda_{exc} = 532$, 633 a 780 nm při velmi malých výkonech (0,1 – 0,2 mW), aby bylo v maximální možné míře předejito karbonizaci vzorků. Každá z excitačních vlnových délek se nachází v rozdílné oblasti absorpčních spekter polyanilinů: $\lambda_{exc} = 532$ 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], $\lambda_{exc} = 633$ nm protíná Q-pás emeraldinové báze a $\lambda_{exc} = 780$ 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]). Dále bude použito

následující značení: ν – valenční vibrace (stretching), δ – rovinná vibrace (in-plane), γ – mimorovinná vibrace (out-of-plane), τ – torzní vibrace (torsion), Q – chinoidní jednotky, B – benzenoidní jednotky.

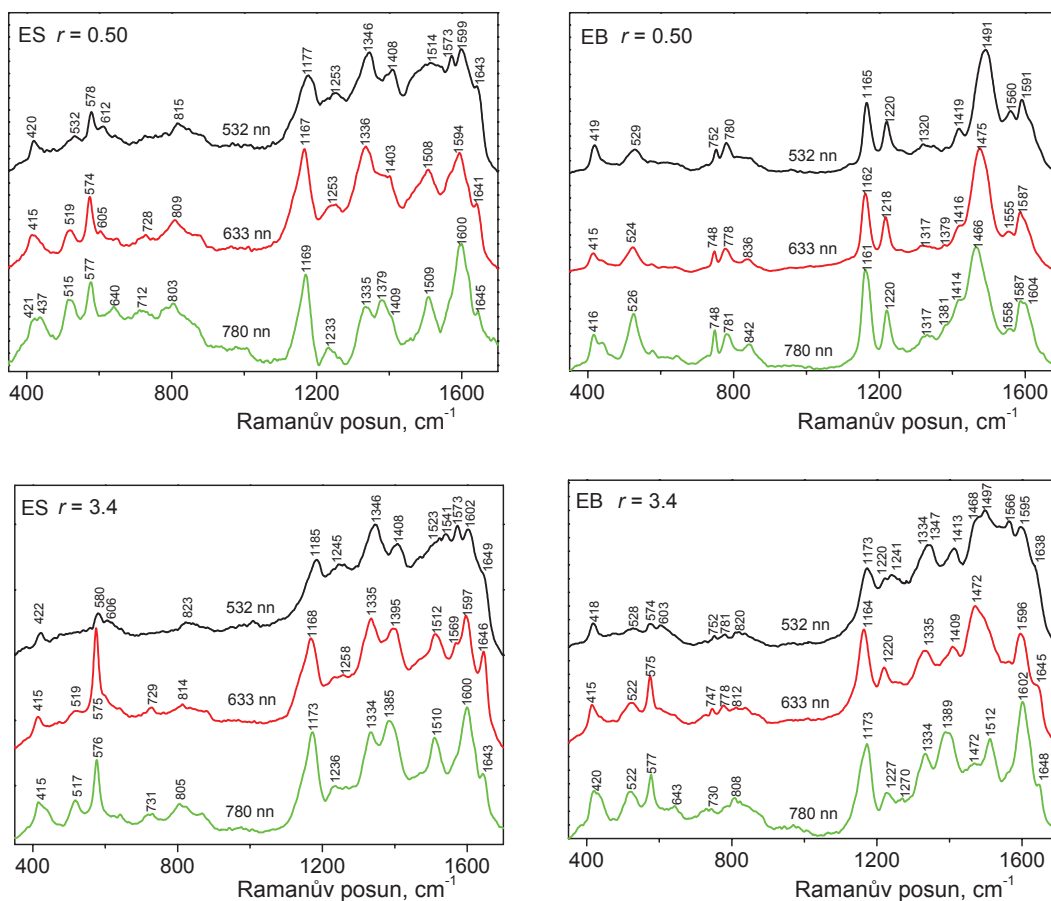
Ramanova spektra ES a EB formy polyanilinu připraveného peroxidisíranem amonným (dále značeno jako *PANI(APS)*) jsou uvedena v obrázku 16. Spektra EB a ES forem polyanilinů připravených katalyticky s poměry $r = 0,5$ (dále značeno jako *PANI(r=0,5)*) a $r = 3,4$ (dále značeno jako *PANI(r=3,4)*) jsou uvedena v obrázku 17.

Pásky charakteristické pro PANI ES se nacházejí při $1330 - 1345 \text{ cm}^{-1}$ a $1380 - 1400 \text{ cm}^{-1}$ ($\nu_{\text{C-NH}^{++}}$ v polaronech a $\nu_{\text{C-NH}^+}$ bipolaronech [Bernard & Hugot-Le Goff 2006]); $1505 - 1510 \text{ cm}^{-1}$ ($\nu_{\text{C-N}}$, typický pro ES [Bernard & Hugot-Le Goff 2006]), 805 cm^{-1} ($\delta_{\text{B-krub}}$ a $\gamma_{\text{C-H}}$ [Quillard *et al.* 1994]; široký pás vykazující Ramanskou disperzi $0,05 \text{ cm}^{-1}$ na 1 nm) a 516 cm^{-1} ($\tau_{\text{C-N-C}}$ a $\gamma_{\text{C-N}}$ [Bernard *et al.* 2007]). Pás při 575 cm^{-1} , obvykle připisovaný nepřiliš jasně definovaným strukturám fenazinového typu [Pereira da Silva *et al.* 2000, Bernard & Hugot-Le Goff 2006] může být s nejvyšší pravděpodobností též připsán nějakému deformačnímu módu ES formy, neb změny jeho intenzity jsou propojeny se změnami intenzit pásků při 1330 a 1505 cm^{-1} . Pás příslušející $\delta_{\text{C-H}}$ se v případě ES formy nachází těsně pod 1170 cm^{-1} , v případě EB formy pak těsně nad 1160 cm^{-1} [Zhang *et al.* 2005]. Nejtypičtější pás emeraldinové báze se nachází při 1464 cm^{-1} ($\nu_{\text{C=N}}$ v Q [Bernard & Hugot-Le Goff 2006]) a vykazuje Ramanskou disperzi cca $0,1 \text{ cm}^{-1}$ na 1 nm . Další pásky EB formy jsou při: $1415-1420 \text{ cm}^{-1}$ ($\nu_{\text{C-C}}$ v EB [Berrada *et al.* 1995]), 1220 cm^{-1} ($\nu_{\text{C-N}}$ v EB [Berrada *et al.* 1995]), $750, 780$ a 840 cm^{-1} (různé deformační módy), 525 cm^{-1} ($\tau_{\text{C-N-C}}$ a $\gamma_{\text{C-N}}$ [Quillard *et al.* 1994, Zhang *et al.* 2005, Berrada *et al.* 1995]) a 415 cm^{-1} ($\tau_{\text{C-N-C}}$ a $\gamma_{\text{C-N}}$ kývavá [Bernard *et al.* 2007]).

Ramanská spectra EB forem *PANI(APS)* a *PANI(r=0.5)* jsou téměř shodná. Naopak spektra EB formy *PANI(r=3.4)* (ale i dalších polyanilinů připravených s $r \geq 1,25$, viz *Doplňující informace* článku Bláha *et al.* 2011, *Synth. Met.*) obsahují téměř všechny pásky typické pro ES formu. Ve spektru měřeném s excitační vlnovou délkou $\lambda_{\text{exc}} = 780 \text{ nm}$ se pásky 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 $\lambda_{\text{exc}} = 633 \text{ nm}$ (maximum Q pásu) jsou naopak rezonančním Ramanovým efektem zesíleny pásky typické pro EB formu a ve spektru EB formy *PANI(r=3,4)* dominuje pro báze typický pás při 1475 cm^{-1} . Oba zmíněné rezonanční efekty se pak uplatňují ve spektru změřeném $\lambda_{\text{exc}} = 532 \text{ nm}$, v němž jsou patrné pásky jak EB, tak ES formy, ale oboje jsou poměrně špatně rozlišené.



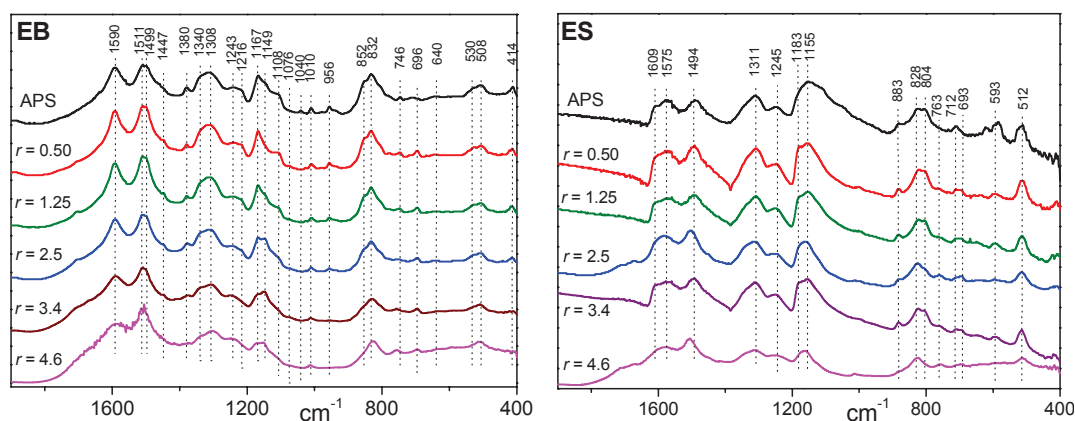
Obr. 16: Ramanova spektra ES a EB formy polyanilinu připraveného peroxodisíranem amonným, tj. $PANI(APS)$. Excitace při vlnových délkách $\lambda_{exc} = 532, 633$ a 780 nm. (převzato z Bláha *et al.* 2011, *Synth. Met.*)



Obr. 17: Ramanova spektra ES a EB forem polyanilinů připravených systémem Fe^{3+}/H_2O_2 ($r = 0,50$ a $3,4$), tj. $PANI(r=0,50)$ a $PANI(r=3,4)$. Excitace při vlnových délkách $\lambda_{exc} = 532, 633$ a 780 nm. (převzato z Bláha *et al.* 2011, *Synth. Met.*)

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 [Wei & Epstein 1995, Wei *et al.* 1996].

IR spektra stechiometricky připraveného a vybraných katalyticky připravených polyanilinů jsou prezentována na obr. 18.



Obr. 18: IR spektra EB a ES forem polyanilinu připraveného peroxodisíranem amonným (APS) a polyanilinů připravených systémem $\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2$ s rozdílnou počáteční stechiometrií r . (převzato z Bláha *et al.* 2011, *Synth. Met.*)

Na rozdíl od Ramanových spekter jsou rozdíly mezi nimi podstatně menší. Spektra ES forem se jeví být téměř totožná a informace o rozdílech ve struktuře polymerů z nich prakticky nelze získat. Naproti tomu ve spektrech EB forem lze najít jisté rozdíly: S rostoucím r dochází k poklesu intenzit pásů při 1380 a 1340 cm^{-1} ($\nu_{\text{C}=\text{N}}$ v Q [Kang *et al.* 1998, Boyer *et al.* 1998]), 1216 cm^{-1} ($\nu_{\text{C}=\text{N}} + \delta_{\text{C}-\text{H}}$ v Q [Kang *et al.* 1998, Boyer *et al.* 1998]), 1167 cm^{-1} ($\delta_{\text{C}-\text{H}}$ v Q [Kang *et al.* 1998, Socrates 2001]), 1108 cm^{-1} (δ_{Q} [Kang *et al.* 1998, Socrates 2001]), 956 cm^{-1} (pravděpodobně γ_{Q}) a 852 cm^{-1} ($\gamma_{\text{C}-\text{H}}$ [Kang *et al.* 1998, Boyer *et al.* 1998, Socrates 2001, Šeděnková *et al.* 2006]). Všechny tyto změny naznačují klesající obsah neprotonizovaných Q jednotek s rostoucím r . Žádný z pásů typických pro ES formu však není dobře rozlišen, což naznačuje, že obsah protonizovaných struktur není příliš vysoký.

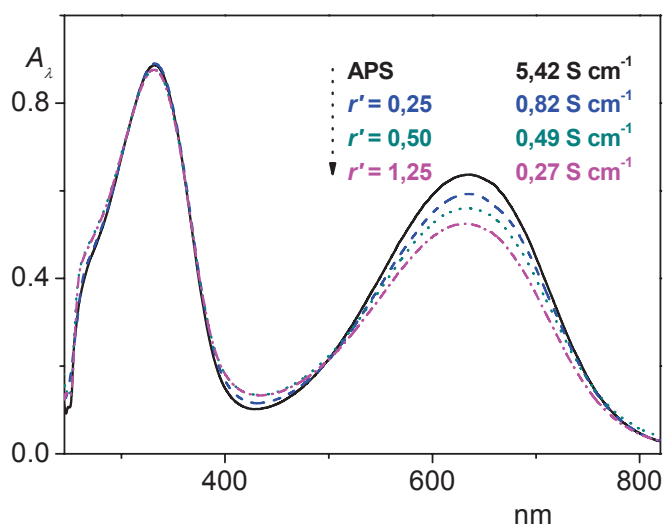
Abychom získali informace chemické podstatě strukturních defektů provedli jsme měření NMR pro „oligomerní“ frakci získanou při polymerizaci s $r = 4,6$, neb jsme předpokládali, že v této frakci bude koncentrace strukturních defektů největší. Avšak získali jsme pouze spektra se signály typickými pro polyanilin, která neposkytla žádný důkaz o přítomnosti dalších struktur, a tedy ani o jejich podstatě. Lze tedy pouze

konstatovat, že i NMR spektra naznačují, že koncentrace strukturních defektů v polymeru není velká.

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

Jak nepříliš vysoká věrohodnost v literárním přehledu popsání 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 systémem $\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2$ ovšem s tím rozdílem, že místo anilinu byl použit jemně rozetřený polyanilin připravený peroxodisíranem amonným.

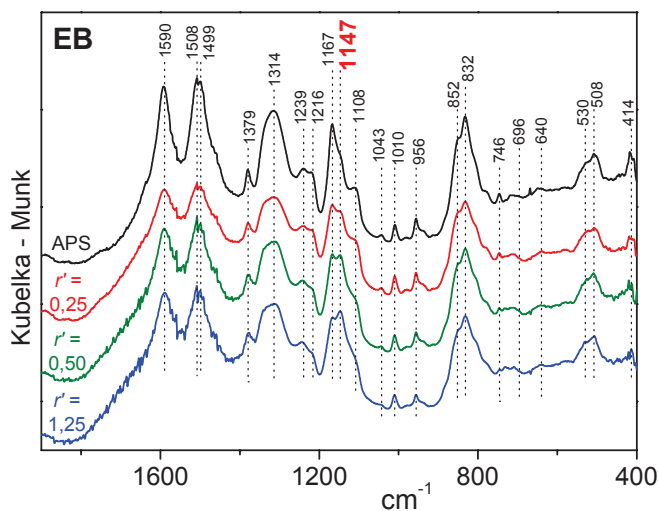
V UV/vis spektrech polymerů měřených v NMP s přidávkou 0,5 % TEA (viz obr. 19) byl u polymerů vystavených Fentonovu činidlu pozorován pokles Q pásu vůči Q pásu výchozího polyanilinu, přičemž větší počáteční poměr $r' = [\text{H}_2\text{O}_2]_0/[\text{ANI-jednotka}]$ vedl k většímu poklesu Q pásu. S klesající intenzitou Q pásu koreluje i klesající vodivost polymeru (obr. 20).



Obr. 19: 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 $r' = [\text{H}_2\text{O}_2]_0/[\text{ANI-jednotka}]$. Podmínky viz Experimentální část.

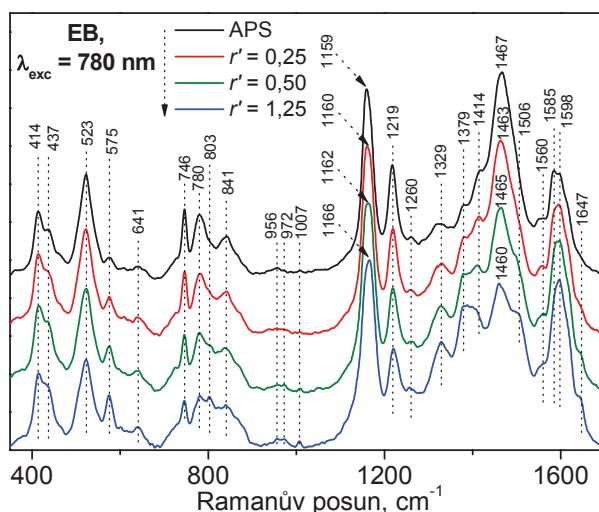
IR spektra polymerů měřená po jejich deprotonizaci vodným roztokem amoniaku jsou uvedena v obr. 20. S rostoucím r' dochází k poklesu intenzit pásů při 1379 cm^{-1} ($\nu_{\text{C}=\text{N}}$ v Q), 1216 cm^{-1} ($\nu_{\text{C}=\text{N}} + \delta_{\text{C}-\text{H}}$ v Q), 1167 cm^{-1} ($\delta_{\text{C}-\text{H}}$ v Q) a 1108 cm^{-1} (δ_{Q}) a zároveň dochází k lepšímu rozlišení pásů při 1147 cm^{-1} připisovaného protonizovaným strukturám. Podobně jako pro katalyticky (Fentonovým činidlem) připravené polyaniliny je s rostoucím poměrem H_2O_2 k anilinu, resp. anilínovým jednotkám patrný klesající obsah neprotonizovaných Q jednotek. Ačkoliv vzorky byly těsně před měřením vyňaty z téhož exsikátoru, je patrné, že s vyšším poměrem r' roste obsah vody ve vzorcích, což nepřímo naznačuje vyšší koncentraci polárních skupin v polyanilinech vystavených větší koncentraci H_2O_2 . Zároveň není patrné, že by s rostoucím poměrem r' docházelo k růstu intenzit při 1212 , 1364 a 1415 cm^{-1} , tedy při hodnotách vlnočtů, jež

bývají některými autory připisovány strukturám fenazinového typu [Trchová & Stejskal 2011, *Pure Appl. Chem.*].

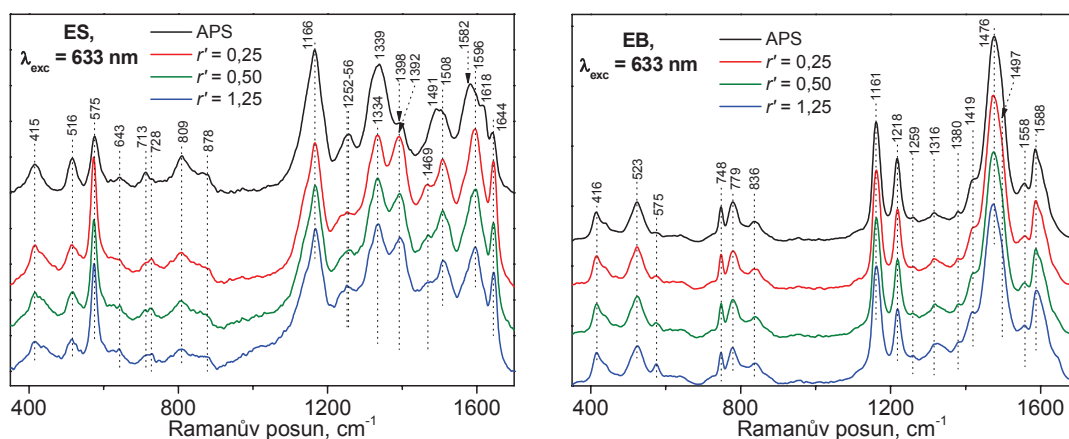


Obr. 20: IR spektra deprotonovaných forem polyanilinu připraveného peroxidisíranem amonným (APS) a následně vystaveného působení katalytického systému $\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2$ s různým poměrem $r' = [\text{H}_2\text{O}_2]_0/[\text{ANI-jednotka}]$. Podmínky viz Experimentální část.

Ramanova spektra ($\lambda_{\text{exc}} = 780 \text{ nm}$) deprotonovaných forem polymerů jsou uvedena v obr. 21. S rostoucím množstvím peroxidu vodíku, kterému byl vzorek připraven peroxidisíranem amonným vystaven, je patrný pokles intenzity pásu typického pro báze (1467 cm^{-1} : $\nu_{\text{C}=\text{N}}$ chinoidních jednotek) a růst intenzity pásů typických pro soli při 1330 a 1506 cm^{-1} . Taktéž pokles intenzity pásu při 1585 cm^{-1} ($\nu_{\text{C}=\text{C}}$, ref. [Cochet *et al.* 2000]) a růst intenzity pásu při 1598 cm^{-1} ($\nu_{\text{C}-\text{C}}$, ref. [Cochet *et al.* 2000]) naznačují pokles koncentrace neprotonovaných chinoidních jednotek a růst koncentrace benzenoidních jednotek. Zároveň dochází k nárůstu intenzit pásů při 575 , 1379 a 1643 cm^{-1} , které Pereira da Silva a kol. [Pereira da Silva *et al.* 2000] připsali fenazinovým strukturám.



Obr. 21: Ramanova spektra ($\lambda_{\text{exc}} = 780 \text{ nm}$; $0,1 \text{ mW}$) deprotonovaných forem polyanilinu připraveného peroxidisíranem amonným (APS) a následně vystaveného působení katalytického systému $\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2$ s různým poměrem $r' = [\text{H}_2\text{O}_2]_0/[\text{ANI-jednotka}]$.



Obr. 22: Ramanova spektra ($\lambda_{\text{exc}} = 633 \text{ nm}$; $0,1 \text{ mW}$) protonizovaných a deprotonovaných forem polyanilinu připraveného peroxidisíranem amonným (APS) a následně vystaveného působení katalytického systému $\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2$ s různým poměrem $r' = [\text{H}_2\text{O}_2]_0/[\text{ANI-jednotka}]$.

Na obr. 22 jsou pro srovnání uvedena Ramanova spektra protonizovaných a deprotonovaných forem těchto polymerů měřená s $\lambda_{\text{exc}} = 633 \text{ nm}$. Ve spektrech ES forem polyanilinů vystavených kontaktu s Fentonovým činidlem dochází k výraznému zesílení pásů při 575 , 1380 a 1644 cm^{-1} , což je v souladu s tím, co pozorovali Pereira da Silva a kol., ovšem je zde shodně jako ve spektrech měřených s $\lambda_{\text{exc}} = 780 \text{ nm}$ patrný pokles intenzit pásů příslušejících neprotonizovaným chinoidním strukturám a růst intenzity pásů příslušejících protonizovaným strukturám. Při obou excitačních vlnových délkách je intenzita pásu při 575 cm^{-1} korelována s intenzitou pásu (v případě amoniakem deprotonovaných vzorků s intenzitou ramene) při cca 1506 cm^{-1} , tedy

shodně jako v případě polyanilinů připravených systémem $\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2$ (viz předcházející kapitole).

Ačkoliv to autoři hypotézy o „fenazinovém“ síťování polyanilinů takto neinterpretují, experimentální potvrzení, že pás při 575 cm^{-1} přísluší nějakému deformační módu ES formy polyanilinu, přináší sami ve svém článku z roku 2008 [Do Nascimento *et al.* 2008], kde studovali teplotní závislost Ramanových spekter ES formy polyanilinů protonizovaných kyselinou chlorovodíkovou a β -naftalensulfonovou kyselinou. V případě dotování kyselinou chlorovodíkovou je při teplotách do $100\text{ }^\circ\text{C}$ pás při 575 cm^{-1} vůči pásu při 525 cm^{-1} dominantní a ve spektru je zároveň jasně rozlišený pás při 1508 cm^{-1} . S dalším zahříváním již relativní intenzita pásu při 575 cm^{-1} klesá za současného růstu intenzity pásu typického pro báze při 1480 cm^{-1} . V případě polyanilinu protonizovaného β -naftalensulfonovou kyselinou obdobný proces odpaření dotující kyseliny nepozorujeme, což se jeví být v souladu s tím, že tuto kyselinu s největší pravděpodobností není možné odpařit. (bod tání β -naftalensulfonové kyseliny je $125\text{ }^\circ\text{C}$ [Vohlídal *et al.* 1999]). Pás při 575 cm^{-1} je přítomen i ve spektrech polyanilinu protonizovaného β -naftalensulfonovou kyselinou měřených za vysokých teplot.

Působení Fentonova činidla (při zvolené hodnotě $\text{pH} \approx 0$) na polyanilin připravený peroxidisíranem amonným nevede dle našich pozorování ke vzniku jednotek fenazinového typu, jak je pro obdobný případ navrhováno v literatuře [Pereira da Silva *et al.* 2000]. UV/vis, IR i Ramanova spektra naopak indikují navázání auto-dotujících skupin na řetězce polyanilinu a s rostoucí mírou auto-dotování klesá elektrická vodivost polymeru. Získaná Ramanova spektra potvrzují skutečnost, 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 deformačním 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 očekávat, 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 přídatkem peroxidu vodíku byla jedna z paralelně probíhajících polymerizací ukončena a polymer izolován.

Základní charakterizace vzorků A, B a C1 až C6

Referenční vzorek polyanilinu označený **A** byl připraven oxidací hydrochloridu anilinu peroxidisíranem amonným podle předpisu popsáno v Technické zprávě IUPAC [Stejskal & Gilbert 2002]. Polymerizace byla zahájena při 24 °C, na konci indukční periody dosáhla teplota hodnoty 42 °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 %, což odpovídá výtěžkům dříve diskutovaných polymerizací (viz obr. 5), 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 $0,1 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$).

Tabulka 5: Reakční podmínky přípravy vzorků polyanilinu; $r = n_{\text{tot}}(\text{H}_2\text{O}_2) / n_0(\text{ANI})$, kde $n_{\text{tot}}(\text{H}_2\text{O}_2)$ a $n_0(\text{ANI})$ jsou celková látková množství H_2O_2 a ANI vložená do reakční směsi; t_{lag} je časová prodleva mezi dvěma následnými přídatky H_2O_2 do reakční směsi, t_r celkový reakční čas a $Y_{\text{iso}}/Y_{\text{th}}$ je poměr izolovaného a teoretického výtěžku polymeru. Reakční teplota 0 °C, s výjimkou referenčního vzorku **A** (počáteční teplota této polymerizace provedené $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ byla 24 °C).

Vzorek	r	dávkování H_2O_2 po částech vzhledem k $n_0(\text{ANI})$	t_{lag} h	t_r h	$Y_{\text{iso}}/Y_{\text{th}}$ %	M_w $\text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}$	D	$\frac{A_B}{A_Q}$	σ $\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$
A	1,25 ^{APS}	1 x 1,25	–	4	90	38	2,47	1,44	2,71
B	1,25	1 x 1,25	–	120	64	52	3,06	1,46	0,21
C1	0,125	1 x 0,125	–	12	82	42	2,31	1,38	†
C2	0,25	2 x 0,125	12	24	89	46	2,31	1,38	†
C3	0,50	(2 x 0,125) + 1 x 0,25	(12); 24	48	86	41	2,24	1,41	1,58
C4	0,75	(2 x 0,125) + 2 x 0,25	(12); 24	72	79	42	2,42	1,41	0,83
C5	1,00	(2 x 0,125) + 3 x 0,25	(12); 24	96	83	60	2,82	1,41	0,37
C6	1,25	(2 x 0,125) + 4 x 0,25	(12); 24	120	69	48	2,92	1,41	0,38

† malé množství vzorku pro měření elektrické vodivosti; ^{APS} polymerizace $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$

UV/vis spektra katalyticky připravených polyanilinů vykazala mírný až zanedbatelný pokles intenzity Q pásu (635 nm, EB forma) s rostoucím hodnotou poměru r . Taktéž mírný pokles byl pozorován u polaronového pásu (900 nm, ES forma). 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 $0,38 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$.

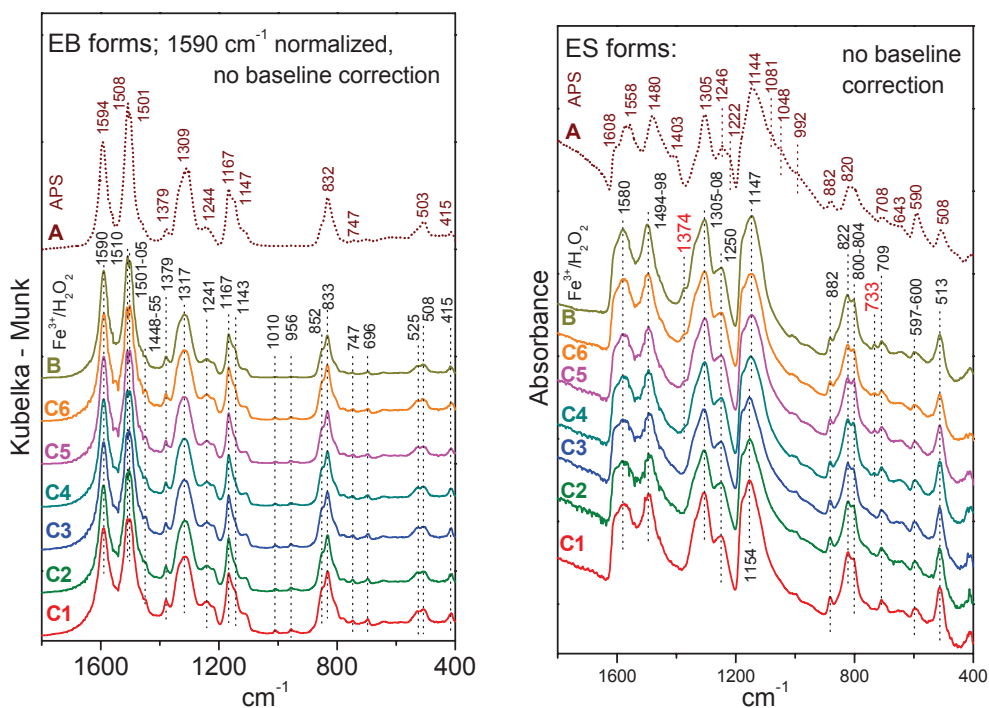
Ačkoliv je vodivost vzorku **C6** téměř dvakrát vyšší než vodivost vzorku **B** (tj. produktu analogické polymerizace během níž byl všechen H_2O_2 přidán najednou), pokles vodivosti od **C3** k **C6** ukazuje, že postupné přidávání peroxidu vodíku do polymerizační směsi nevede k polyanilinu s výrazně 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 (viz obr. 4), a tedy by maximální koncentrace peroxidu vodíku v reakční směsi neměla v průběhu celého polymerizačního procesu přesáhnout hodnotu $0,125 \text{ M}$.

IR spektra polyanilinů A, B a C1 až C6

IR spektra EB a ES forem diskutovaných polymerů jsou uvedena na obr. 23.

IR spektra EB forem všech vzorků 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. Pás 852 cm^{-1} by dle Trchová & Stejskal 2011, *Pure Appl. Chem.* mohl příslušet 1,2,4-trisubstituovanému benzenu. 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. V IR spektrech této série polymerů měřených brzy po jejich izolaci, nejsou na rozdíl od vzorků, kterými jsme se zabývali v části *Závislost struktury polyanilinu na poměru peroxid vodíku – anilin*, pozorována raménka nacházející se na straně vyšších vlnočtů pásu při 1590 cm^{-1} doprovázená zvýšením pozadí ve spektrální oblasti $400 - 900 \text{ cm}^{-1}$. Tato raménka doprovázená zvýšením pozadí v jiné části spektra je možné připsat buď

přítomnosti fenolických skupin (typicky v IR spektrech vykazují dublet v oblasti kolem cca 1640 cm^{-1} doprovázený širokým pásem s maximem při 700 cm^{-1} [Socrates 2001]) či benzochinonovým strukturám majícím valenční C=O vibraci v této oblasti [Socrates 2001]. Rozšiřování pásu při cca 1590 cm^{-1} do této oblasti pozorovali při teplotní degradaci polyanilinových filmů Trchová a kol. [Trchová *et al.* 2004] a Šeděnková a kol. [Šeděnková *et al.* 2008].

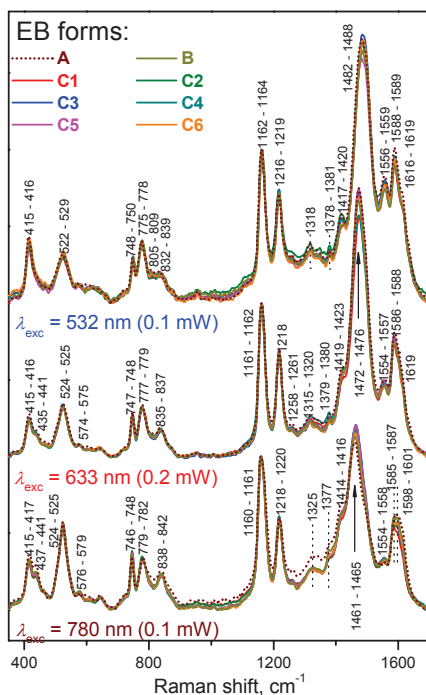


Obr. 23: IR spektra EB a ES forem polyanilinu připraveného peroxidisíranem amonným (A), polyanilinů připravených katalyticky (B a C1) a připravených katalyticky s postupným dávkováním peroxidu vodíku (C2 až C6).

IR spektrum ES formy vzorku A se od spekter katalyticky připravených vzorků liší především svým charakterem v oblasti od 900 cm^{-1} do 1150 cm^{-1} . Zatímco polyanilin A připravený peroxidisíranem amonným vykazuje v této oblasti prakticky lineární závislost absorbance na vlnočtu, charakter vzorků B a C1 až C6 je v této oblasti zřejmě konvexní. Ve spektrech katalyticky připravených vzorků C4 až C6 a B roste v tomto pořadí intenzita slabých pásů při 1374 cm^{-1} a 733 cm^{-1} . U těchto vzorků došlo oproti vzorkům C1 až C4 taktéž k posunu maxima pásu při 1154 cm^{-1} k 1147 cm^{-1} . Pás při 1374 cm^{-1} by mohl příslušet valenční vibraci C–N v QBQ jednotkách, ovšem ve spektrech IUPAC vzorků [Trchová & Stejskal 2011] byl pozorován pouze u EB forem. Vzhledem k synchronizaci intenzit pásů při 1374 cm^{-1} a 733 cm^{-1} by pak bylo možné pás při 733 cm^{-1} se značnou mírou opatrnosti připsat $\delta_{\text{C-H}}$ vibracím ve zmíněných QBQ jednotkách.

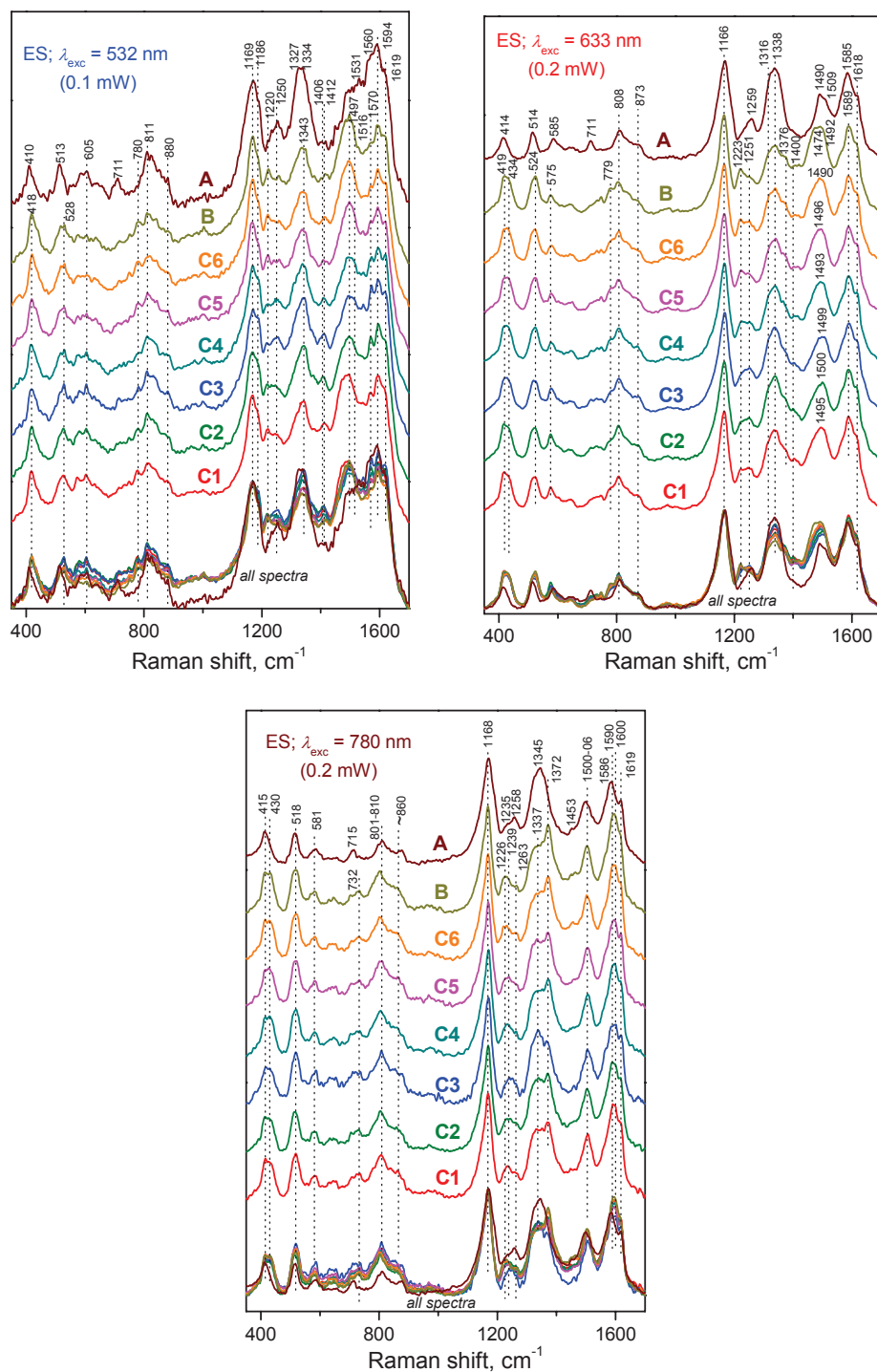
Ramanova spektra polyanilinů A, B a C1 až C6

Ramanova spektra EB forem uvedených polyanilinů měřená s $\lambda_{\text{exc}} = 532 \text{ nm}$ a $\lambda_{\text{exc}} = 633 \text{ nm}$ jsou prakticky shodná. Spektra jednotlivých polymerů se mezi sebou liší prakticky jen drobnými rozdíly intenzit pásů $\nu_{\text{C=N}}$ chinoidních jednotek (poloha závislá na excitační vlnové délce – $\lambda_{\text{exc}} = 532 \text{ nm}$: cca 1485 cm^{-1} , $\lambda_{\text{exc}} = 633 \text{ nm}$: cca 1474 cm^{-1}).



Obr. 24: 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).

Při $\lambda_{\text{exc}} = 780 \text{ nm}$ je situace obdobná, všechna spektra vykazují shodný charakter, ale ve spektrech polymerů C1 až C5 dominuje z dvojice pásů u 1587 cm^{-1} ($\nu_{\text{C=C}}$ v Q) a 1598 cm^{-1} ($\nu_{\text{C-C}}$ v B) pás při 1587 cm^{-1} , zatímco ve spektrech polymerů B a C6 jsou jejich intenzity stejné. Spektrum stechiometricky připraveného polymeru A se od 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} , tedy v oblasti připisované polaronům a bipolaronům. Zmíněné změny jsou spojeny s poklesem intenzity pásu typického pro báze ($\nu_{\text{C=N}}$ 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 auto-dotujících skupin v polymeru A. To je v souladu se zvýšenou intenzitou pásu při 1147 cm^{-1} pozorovanou v IR spektru jeho EB formy.



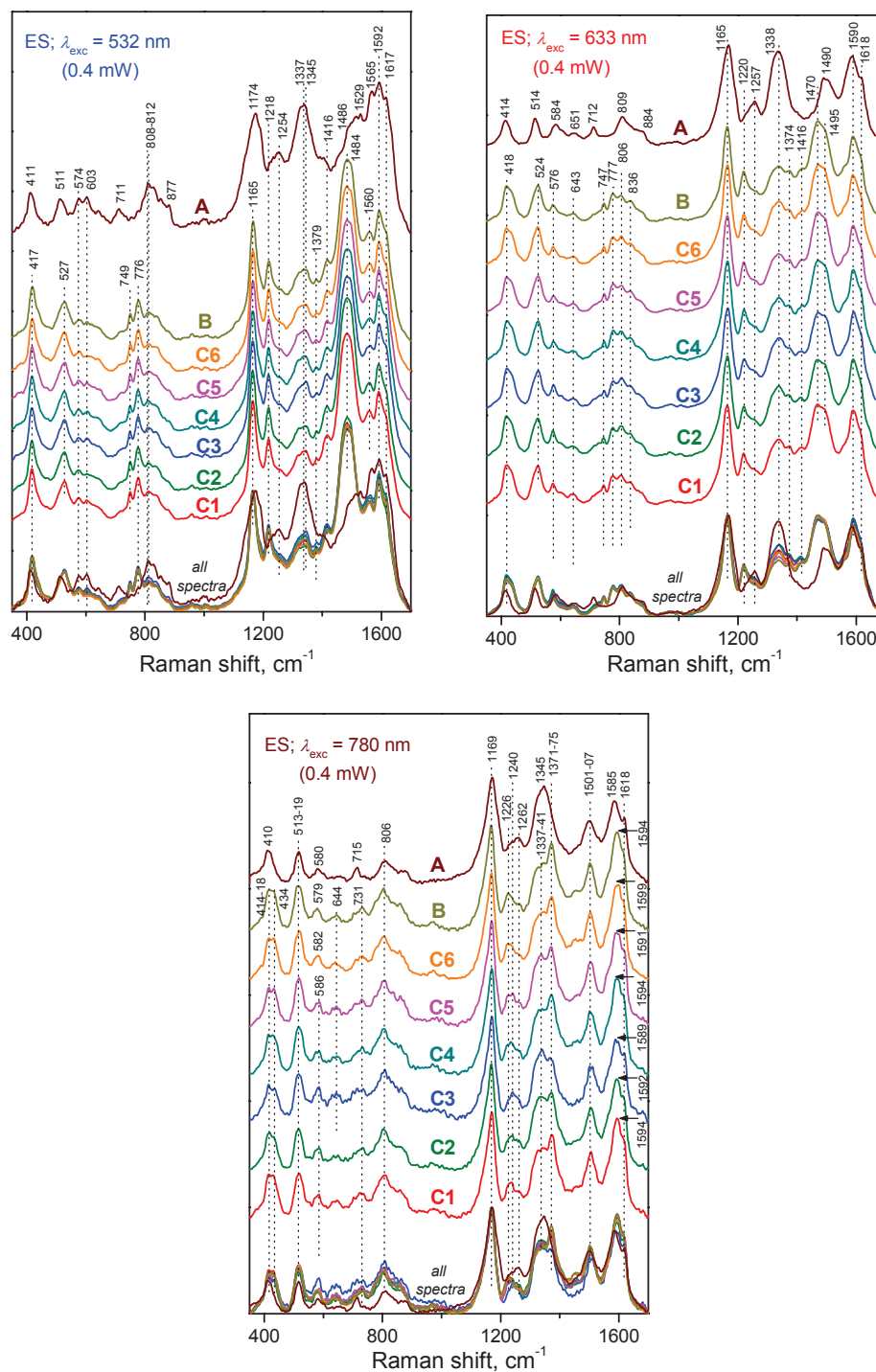
Obr. 25: Ramanova spektra ES forem polyanilinu připraveného peroxidisíranem amonným (A), polyanilinů připravených katalyticky (B a C1) a připravených katalyticky s postupným dávkováním peroxidu vodíku (C2 až C6). Spektra měřena při výkonech 0,1 mW ($\lambda_{\text{exc}} = 532 \text{ nm}$) a 0,2 mW ($\lambda_{\text{exc}} = 633$ a 780 mW).

V obr. 25 jsou porovnána Ramanova spektra ES forem stechiometricky připraveného polyanilinu A a katalyticky připravených polyanilinů B a C1 až C6. Spektra katalyticky připravených polyanilinů B a C1 až C6 měřená s $\lambda_{\text{exc}} = 532 \text{ nm}$ při výkonu 0,1 mW a s $\lambda_{\text{exc}} = 633 \text{ nm}$ při výkonu 0,2 mW se od příslušných spekter polyanilinu A liší hlavně

v následujícím: (i) Ve spektrech katalyticky připravených PANI dochází k rozlišení pásu typického pro báze ($\nu_{C=N}$) při cca 1500 cm^{-1} , (ii) dochází k poklesu intenzity pásu u 1250 cm^{-1} ($\lambda_{exc} = 532\text{ nm}$)/ 1259 cm^{-1} ($\lambda_{exc} = 633\text{ nm}$) spojeného s růstem intenzity pásu u $1220/1223\text{ cm}^{-1}$ (připisován ν_{C-N} v EB formě [Berrada *et al.* 1995]) a (iii) dochází k poklesu intenzity pásu příslušejícího polaronovým strukturám při $1345/1338\text{ cm}^{-1}$. Na základě těchto změn lze usuzovat na částečnou deprotonizaci katalyticky připravených polyanilinů během jejich expozice budícím zařením laseru. Při $\lambda_{exc} = 633\text{ nm}$ dochází u katalyticky připravených polymerů též k rozlišení pásu při 1376 cm^{-1} .

I při $\lambda_{exc} = 780\text{ nm}$ se spektrum polyanilinu **A** liší od spekter katalyticky připravených polymerů tím, že Ramanský pás příslušející ν_{C-N} vykazuje své maximum při 1258 cm^{-1} s raménkem při 1235 cm^{-1} , zatímco u katalyticky připravených polyanilinů **B** a **C1** až **C6** je pozorováno maximum v této oblasti při 1239 cm^{-1} s raménky při 1226 a 1263 cm^{-1} . Rozdíly jsou patrné i v oblasti od 1300 do 1400 cm^{-1} připisované polaronům a bipolaronům: Zatímco ve vzorku **A** je patrné pouze jedno maximum při 1345 cm^{-1} , ve vzorcích **B** a **C1** až **C6** pozorujeme ve všech případech dvě maxima, jedno při $1337 - 1341\text{ cm}^{-1}$ a druhé při $1371 - 1375\text{ cm}^{-1}$. Poměr intenzit těchto dvou pásů se mezi jednotlivými vzorky liší, ovšem žádný trend není patrný (viz obr. 25).

Při vyšších výkonech excitačního laseru (tj. $0,4\text{ mW}$) pozorujeme při $\lambda_{exc} = 633$ a 780 nm obdobná spektra jako při nižším výkonu (viz obr. 26). Při $\lambda_{exc} = 532\text{ nm}$ a výkonu $0,4\text{ mW}$ jsou ve spektrech polymerů **B** a **C1** až **C6** více zdůrazněny 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. Peroxodisíranem amonným připravený polyanilin **A** zůstává za shodných podmínek stabilní. To, že v průběhu měření dochází k lokální deprotonizaci, bylo u katalyticky připravených polyanilinů potvrzeno experimentem, kdy bylo Ramanovo spektrum vzorku **C5** měřeno s $\lambda_{exc} = 532\text{ nm}$ pod vrstvičkou $0,1\text{ M HCl}$. Za těchto podmínek bylo získáno spektrum typické pro ES formu, v němž byl pás při 1484 cm^{-1} zcela potlačen.



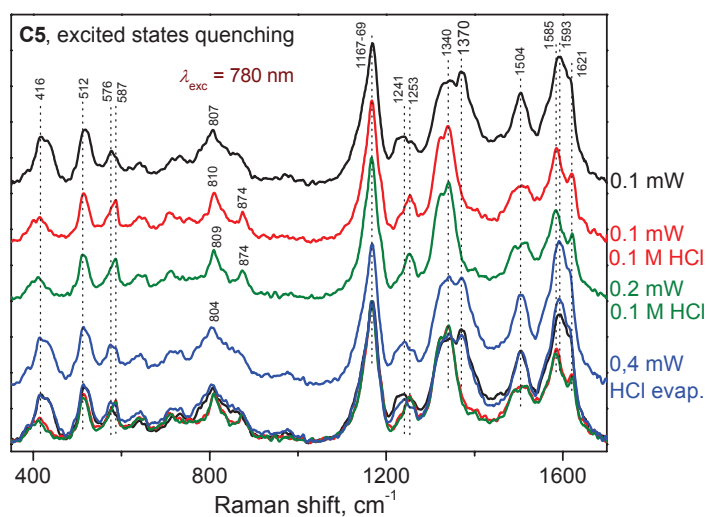
Obr. 26: Ramanova spektra ES forem polyanilinu připraveného peroxidisíranem amonným (A), polyanilinů připravených katalyticky (B a C1) a připravených katalyticky s postupným dávkováním peroxidu vodíku (C2 až C6). Spektra měřena při výkonu 0,4 mW.

V Ramanových spektrech těchto polymerů změřených brzy po jejich syntéze nepozorujeme raménka v oblasti $1635 - 1650 \text{ cm}^{-1}$. Vzhledem k tomu, že u těchto vzorků nebyla v téže spektrální oblasti pozorována ani raménka v IR spektrech (viz diskuze výše), je velice pravděpodobné, že tyto pásy (pozorované buď v obou metodách vibrační spektroskopie nebo ani v jedné z nich) přísluší stejným strukturálním motivům

v řetězcích studovaných polymerů, k jejichž vzniku dochází až se stárnutím polymeru. Pásky v této spektrální oblasti pozorovali u EB forem i Šeděnková a kol. [Šeděnková *et al.* 2008], když studovali vliv dlouhodobě zvýšené teploty na stabilitu polyanilinových filmů.

Nyní již k diskuzi původu Ramanského pásu při 1375 cm^{-1} . 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].

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 grafritizaci 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 nejeví 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 ($\lambda_{\text{exc}} = 780\text{ nm}$) ES formy vzorku **C5** převrstveného 0,1 M kyselinou chlorovodíkovou (obr. 27).



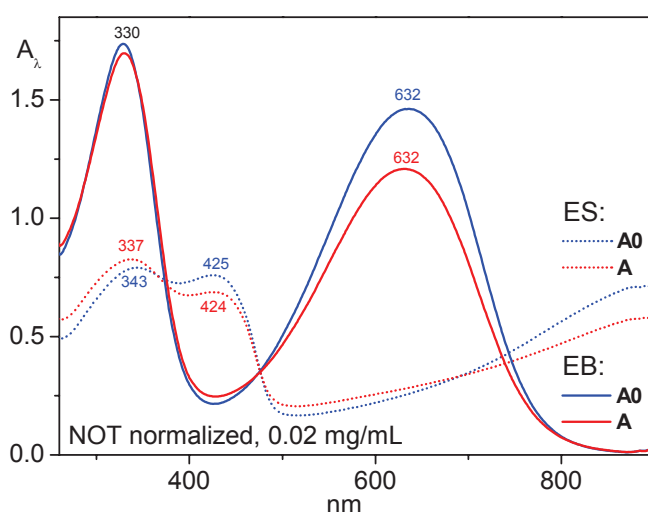
Obr. 27: Ramanova spektra ES formy polyanilinu **C5** připraveného katalyticky s postupným dávkováním peroxidu vodíku měřená s $\lambda_{\text{exc}} = 780\text{ nm}$ znázorňující zhášení excitovaných stavů PANI-ES po převrstvení polymeru 0,1 M HCl a jejich opětovnou aktivitu po odpaření zmíněné kyseliny.

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 [Gospodínova *et al.* 2007] roste s rostoucí vlnovou délkou excitačního záření.

Na diskuzi o rozdílech ve struktuře mezi stechiometricky připraveným polyanilinem **A** a katalyticky připravenými polyaniliny **B** a **C1** až **C6** navážeme na dalších stranách srovnáním vlastností dvou polyanilinů připravených stechiometricky peroxodisíranem amonným. Vlastnosti vzorku **A** (známé z předchozí diskuze) budou porovnány s vlastnostmi vzorku **A0**, jenž byl syntetizován analogicky ovšem s následujícími rozdíly:

- (i) počáteční látková množství obou reaktantů i celkový objem reakční směsi byly poloviční;
- (ii) roztoky obou reaktantů byly předchlazeny na 0 °C a reakční směs byla po celou dobu polymerizace v lázni termostátované na 0 °C;
- (iii) reakční směs byla po celou dobu polymerizace intenzivně míchána.

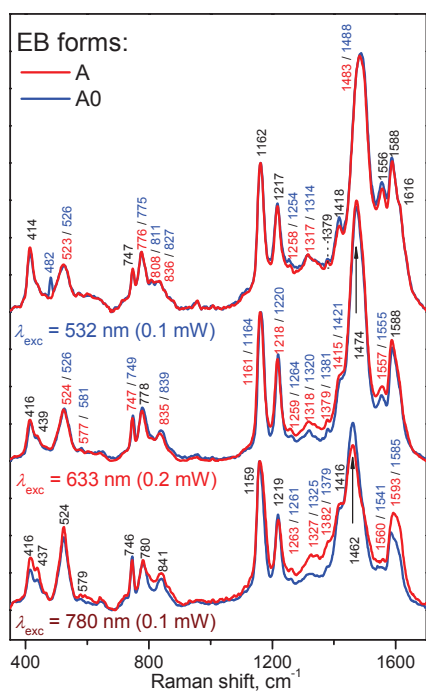
Maximální teplota při přípravě vzorku **A0** tak díky odvodu tepla z reakční směsi dosáhla hodnoty pouze 9 °C. Při syntéze vzorku **A** prováděné naopak bez jakéhokoliv externího ovlivnění teploty reakční směsi teplota dosáhla dříve uvedených 42 °C.



Obr. 28: UV/vis spektra peroxodisíranem amonným připravených vzorků **A** ($t_{r,max} = 42$ °C) a **A0** ($t_{r,max} = 9$ °C).

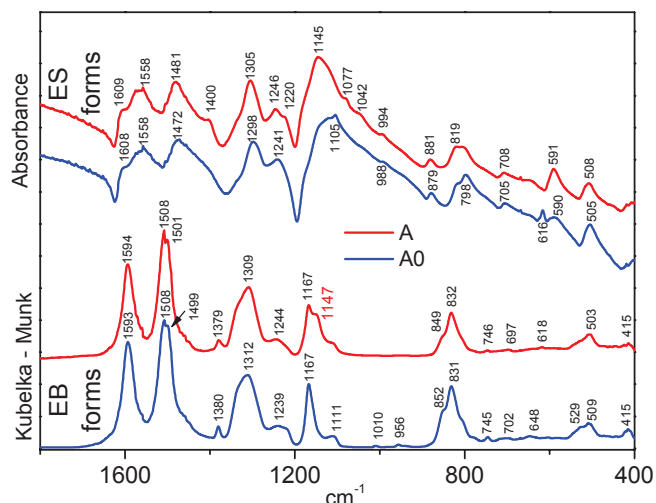
Ze srovnání UV/vis spekter polyanilinů **A0** a **A** (viz obr. 28) je patrná vyšší intenzita Q pásu u polymeru **A0**. Poměr A_B/A_Q se pro polymer **A0** blíží hodnotě 1,2, což je výrazně méně než $A_B/A_Q = 1,44$ u vzorku **A**.

Ramanova spektra EB forem polymerů **A** a **A0** změřená s $\lambda_{exc} = 532$ a 633 nm naznačují jejich velmi blízkou strukturu. Ve spektrech změřených s $\lambda_{exc} = 780$ nm jsou však patrné rozdíly. Spektrum polyanilinu **A** oproti spektru polyanilinu **A0** vykazuje vyplnění oblasti mezi pásy při 780 a 841 cm^{-1} , zvýšení základní linie spektra v oblasti od 1300 do 1400 cm^{-1} příslušející polaronům a bipolaronům a pokles pásu typického pro EB formu při 1462 cm^{-1} ($\nu_{C=N}$ v Q jednotkách). Posun maxima pásu při 1585 cm^{-1} ($\nu_{C=C}$) k 1593 cm^{-1} ($\nu_{C=C}$) je ze srovnání spekter **A0** a **A** též jasně patrný. V souladu se závěry předchozích kapitol je zřejmé, že v řetězcích polymeru **A** je vázáno větší množství kyselých auto-dotujících skupin než v polymeru **A0**.

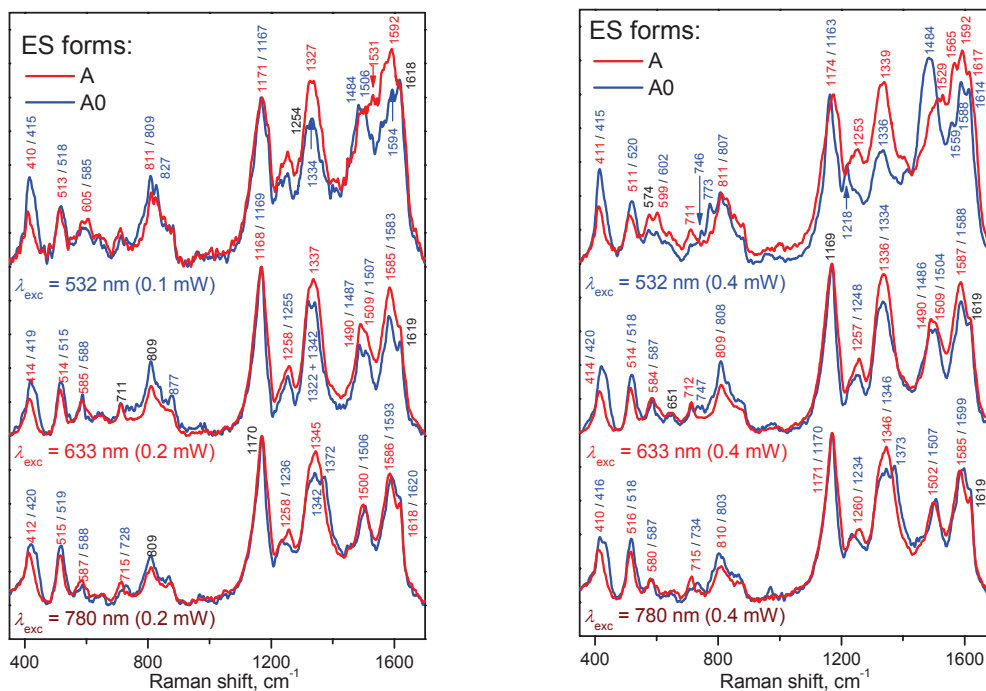


Obr. 29: Ramanova spektra EB forem peroxidisíranem amonným připravených vzorků **A** ($t_{r,max} = 42$ °C) a **A0** ($t_{r,max} = 9$ °C).

To, že vzorek **A** nese více navázaných kyselých skupin než vzorek **A0**, potvrzují i IR spektra jejich EB forem uvedená v obrázku 30. Zatímco ve spektru polymeru **A** je zřetelně rozlišen pás při 1147 cm^{-1} připisovaný protonizovaným strukturám (ref. [Šeděnková *et al.* 2008] a především diskuze v části „Závislost struktury polyanilinu na poměru peroxid vodíku – anilin“), ve spektru polymeru **A0** tento pás chybí. V IR spektru vzorku **A0** je oproti spektru vzorku **A** naopak intenzivnější raménko při 1334 cm^{-1} příslušejícího $\nu(C-N)$ [Trchová & Stejskal 2011] a maximum pásu připisovaného $\nu(C-N)$ v sekundárních aromatických aminech [Kang *et al.* 1998, Boyer *et al.* 1998] je se posunuto od 1309 cm^{-1} k 1312 cm^{-1} .



Obr. 30: IR spektra ES a EB forem peroxidisíranem amonným připravených polyanilinů **A** ($t_{r,max} = 42\text{ °C}$) a **A0** ($t_{r,max} = 9\text{ °C}$) měřená při různých výkonech.



Obr. 31: Ramanova spektra ES forem peroxidisíranem amonným připravených vzorků **A** ($t_{r,max} = 42\text{ °C}$) a **A0** ($t_{r,max} = 9\text{ °C}$) měřená při různých výkonech.

Ramanova spektra ES forem jsou uvedena v obr. 31. Pro vzorek **A0** a $\lambda_{exc} = 532\text{ nm}$ je rozlišen pás typický pro báze ($\nu_{C=N}$ s vlnočtem při 1484 cm^{-1}), což naznačuje podobně jako u katalyticky připravených polyanilinů **B** a **C1** až **C6** částečnou lokální deprotonizaci. Z poklesu pásů $\nu_{C=N}$ (při 1484 cm^{-1}) vůči δ_{C-H} (cca 1170 cm^{-1}), z posunu polohy pásu připisovaného $\nu_{C=N}$ od 1254 cm^{-1} k 1218 cm^{-1} ($\nu_{C=N}$ v EB) a z poklesu intenzity pásu příslušejícího polaronovým strukturám při 1334 cm^{-1} je patrné, že míra

této lokální deprotonizace závisí shodně jako u katalyticky připravených polyanilinů **B** a **C1** až **C6** na aplikovaném výkonu laseru. Při $\lambda_{\text{exc}} = 780$ nm je podobně jako ve spektrech polyanilinů **B** a **C1** až **C6** ve spektru vzorku **A0** rozlišen pás při 1373 cm^{-1} , který můžeme připsat delokalizovaným polaronům.

Můžeme tedy shrnout, že se spektroskopické chování polymeru **A0** připraveného peroxodisíranem amonným za nižší teploty shoduje 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 $\lambda_{\text{exc}} = 532$ nm k částečné lokální deprotonizaci;
- v Ramanových spektrech ES forem měřených s $\lambda_{\text{exc}} = 780$ 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 $\lambda_{\text{exc}} = 532$ nm nepozorujeme při výkonech do $0,4$ mW lokální deprotonizaci a v Ramanově spektru ES formy téhož polymeru měřeném s $\lambda_{\text{exc}} = 780$ 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 [Gospodina *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 strukturálních 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 tímto katalytickým systémem přímou polymerizací. Dále bylo ukázáno, že strukturální 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

- [Angelopoulos 2001] M. Angelopoulos, *IBM J. RES. & DEV.* 45 (2001) 57-75.
- [Albuquerque *et al.* 2000] J.E. de Albuquerque, L.H.C. Mattoso, D.T. Balogh, R.M. Faria, J.G. Masters, A.G. MacDiarmid, *Synth. Met.* 113 (2000) 19-22.
- [Albuquerque *et al.* 2004] J.E. de Albuquerque, L.H.C. Mattoso, R.M. Faria, J.G. Masters, A.G. MacDiarmid, *Synth. Met.* 146 (2004) 1-10.
- [Alvarez *et al.* 2003] S. Alvarez, S. Manolache, F. Denes, *J. Appl. Polym. Sci.* 88 (2003) 369-379.
- [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.
- [Baron *et al.* 2009] M. Baron, K.H. Hellwich, M. Hess, K. Horie, A.D. Jenkins, R.G. Jones, J. Kahovec, P. Kratochvíl, W.V. Metanowski, W. Mormann, R.F.T. Stepto, J. Vohlídal, E.S. Wilks, *Pure Appl. Chem.* 81 (2009) 1131-1183.
- [de Barros *et al.* 2005] R.A. de Baross, C.R. Martins, W.M. de Azevedo, *Synth. Met.* 155 (2005) 35-38.
- [Bernard & Hugot-Le Goff 2006] M.C. Bernard, A. Hugot-Le Goff, *Electrochim. Acta* 52 (2006) 728-735.
- [Bernard *et al.* 2007] M.C. Bernard, A. Hugot-Le Goff, H. Arkoub, B. Saidani, *Electrochim. Acta* 52 (2007) 5030-5038.
- [Berrada *et al.* 1995] K. Berrada, S. Quillard, G. Louarn, S. Lefrant, *Synth. Met.* 69 (1995) 201-204.
- [Bicak & Karagoz 2006] N. Bicak, B. Karagoz, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* 44 (2006) 6025-6031.
- [Bober *et al.* 2010] P. Bober, J. Stejskal, M. Trchová, J. Prokeš, I. Sapurina, *Macromolecules* 43 (2010) 10406-10413.
- [Boyer *et al.* 1998] M.I. Boyer, S. Quillard, E. Rebourt, G. Louarn, J.P. Buisson, A. Monkman, S. Lefrant, *J. Phys. Chem. B* 102 (1998) 7382-7392.
- [Caramyshev *et al.* 2005] A.V. Caramyshev, E.G. Evtushenko, V.F. Ivanov, A.R. Barcel, M.G. Roig, V.L. Shnyrov, R.B. van Huystee, I.N. Kurochkin, A.K. Vorobiev, I.Y. Sakharov, *Biomacromolecules* 6 (2005) 1360-1366.
- [Ćirić-Marjanović *et al.* 2006] G. Ćirić-Marjanović, M. Trchová, J. Stejskal, *Collect. Czech. Chem. Commun.* 71 (2006) 1407-1426.
- [Cochet *et al.* 2000] M. Cochet, G. Louarn, S. Quillard, J.P. Buisson, S. Lefrant, *J. Raman Spectrosc.* 31 (2000) 1041-1049.
- [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.
- [Do Nascimento *et al.* 2008] G.M. Do Nascimento, C.H.B. Silva, M.L.A. Temperini, *Polym. Degrad. Stab.* 93 (2008) 291-297.

- [Engert *et al.* 1994] C. Engert, S. Umaphathy, W. Kiefer, H. Hamaguchi, *Chem. Phys. Lett.* 218 (1994) 87-92.
- [Fritzsche 1840] J. Fritzsche, *Bulletin Scientifique publié par L'Académie Impériale des de Saint-Petersbourg. Tome VII*, No. 156, 1840.
- [Gazotti & De Paoli 1996] W.A. Gazotti, M.A. De Paoli : *Synth. Met.* 80 (1996) 263-269.
- [Geniès *et al.* 1989] E.M. Genius, M.Lapkowski, J.F. Penneau, *J. Electroanal. Chem.* 249 (1989) 97-107.
- [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.
- [Gök *et al.* 2004] A. Gök, B. Sari, M. Talu, *Synth. Met.* 142 (2004) 41-48.
- [Green & Woodhead 1910] A.G. Green, A.E. Woodhead, *J.Chem.Soc., Trans.* 97 (1910) 2388-2403.
- [Green & Woodhead 1912] A.G. Green, A.E. Woodhead, *J.Chem.Soc., Trans.* 101 (1912) 1117-1123.
- [Gupta & Umare 1992] M.C. Gupta, S.S.Umare, *Macromolecules*, 25 (1992) 138–142.
- [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.
- [Hopkins *et al.* 1996] A.R. Hopkins, P.G. Rasmussen, R.A. Basheer, *Macromolecules* 29 (1996) 7838-7846.
- [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.
- [Jin *et al.* 2001] Z. Jin, Y.X. Su, Y.X. Duan, *Synth. Met.* 122 (2001) 237-242.
- [Kang *et al.* 1996] E.T.Kang, K.G. Neoh, K.L. Tan, *Polymer* 37 (1996) 925-929.
- [Kang *et al.* 1998] E.T. Kang, K.G. Neoh, K.L. Tan, *Prog. Polym. Sci.* 23 (1998) 277-324.
- [Kim *et al.* 2007] J.-C. Kim, E.R. Allen, *Chemosphere* 34 (1997) 587-610.
- [Konyushenko *et al.* 2010] E.N. Konyushenko, M. Trchová, J. Stejskal, I. Sapurina, *Chem. Papers* 64 (2010) 56-64.
- [Leclerc *et al.* 1989] M. Leclerc, J. Guay, L.H. Dao, *Macromolecules* 22 (1989) 649-653.
- [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.
- [MacInnes *et al.* 1988] D. MacInnes, J.L. Funt, *Synth. Met.* 25 (1988) 235-242.

- [Manohar *et al.* 1991] S.K. Manohar, A.G. MacDiarmid, A.J. Epstein, *Synth. Met.* 41-43 (1991) 711-714.
- [Marjanović *et al.* 2011] B. Marjanović, I. Juranić, G. Ćiric-Marjanović, *J. Phys. Chem. B* 115 (2011) 3536-3550.
- [Masters *et al.* 1991] J.G. Masters, Y. Sun, A.G. MacDiarmid, A.J. Epstein, *Synth. Met.* 41 (1991) 715-718.
- [Mav & Žigon 2000] I. Mav, M. Žigon, *Polym. Bull.* 45 (2000) 61-68.
- [Mav *et al.* 1999] I. Mav, M. Žigon, A. Šebenik, *Synth. Met.* 101 (1999) 717-718.
- [Mav *et al.* 2000] I. Mav, M. Žigon, A. Šebenik, J. Vohlídal, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* 38 (2000) 3390-3398.
- [Mav *et al.* 2004] I. Mav, M. Žigon, J. Vohlídal, *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.
- [Morales *et al.* 1997] G.M. Morales, M. Llusà, M.C. Miras, C. Barbero, *Polym. Commun.* 38 (1997) 5247-5250.
- [Morales *et al.* 1999] G.M. Morales, M.C. Miras, C. Barbero, *Synth. Met.* 101 (1999) 687.
- [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.
- [Nadfey & Kelkar 2005] R.A. Nadfey, D.S. Kelkar, *Thin Solid Films* 477 (2005) 95-99.
- [Nagarajan *et al.* 2000] R. Nagarajan, S. Tripathy, J. Kumar, F. F. Bruno, L. Samuelson, *Macromolecules* 33 (2000) 9542-9547.
- [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.
- [Quillard *et al.* 1994] S. Quillard, G. Louarn, S. Lefrant, A.G. MacDiarmid, *Phys. Rev. B* 50 (1994) 12496-12508.
- [Ragimov *et al.* 1987] A.B. Ragimov, A.I. Akhmedov, G.G. Gadzhiev, F.H. Kasumov: *Doklady – akademiya nauk Azerbaidzhanskoi SSR*, 43 (1987) 56 – 60.
- [Ragimov *et al.* 1988] A.V. Ragimov, F.Kh. Kasumov, A.I. Kuzaev, *Vysokomolekul. Soed., seriya B: Kratkie Soobshcheniya* 30 (1988) 804-807.
- [Ravve 1995] A. Ravve, *Principles of Polymer Chemistry*, Plenum Press, New York, 1995.

- [Rivas & Sanchez 2001] B.L. Rivas, C.O. Sánchez, *J. Appl. Polym. Sci.* 82 (2001) 330-337.
- [Rivas *et al.* 2002] B.L. Rivas, C.O. Sánchez, J.-C. Bernede, P. Mollinié, *Polym. Bull.* 49 (2002) 257-264.
- [Rodrigue *et al.* 1992] D. Rodrigue, J. Riga, J.J. Verbist, *J. Chim. Phys.* 89 (1992) 1209-1214.
- [Sakharov *et al.* 2003] I.Y. Sakharov, A.C. Vorobiev, J.J.C. Leon, *Enzyme Microb. Technol.* 33 (2003) 661-667.
- [Sapurina & Stejskal 2008] I. Sapurina, J. Stejskal, *Polym. Int.* 57 (2008) 1295-1325.
- [Sayyah *et al.* 2006] S.M. Sayyah, M.M. El-Rabiey, S.S. Abd El-Rehim, R.E. Azooz, *J. Appl. Pol. Sci.* 99 (2006) 3093-3109.
- [Shah *et al.* 2006a] A-u.-H.A. Shah, R. Holze, *Electrochim. Acta* 52 (2006) 1374-1382.
- [Shah *et al.* 2006b] A-u.-H.A. Shah, R. Holze, *J. Electroanal. Chem.*, 597 (2006) 95-102.
- [Shirakawa *et al.* 1977] H. Shirakawa, E.J. Louis, A.G. MacDiarmid, C.K. Chiang, A.J. Heeger, *J.C.S. Chem. Commun.* 16 (1977) 578-580.
- [Scherr *et al.* 1991] E.M. Scherr, A.G. MacDiarmid, S.K. Manohar, J.G. Masters, Y. Sun, X. Tang, M.A. Druy, P.J. Glatkowski, V.B. Cajipe, J.E. Fischer, K.R. Cromack, M.E. Josefowicz, J.M. Ginder, R.P. McCall, A.J. Epstein, *Synth. Met.* 41-43 (1991) 735-738.
- [Smela *et al.* 2005] E. Smela, W. Lu, B.R. Mattes, *Synth. Met.* 151 (2005) 25-42.
- [Socrates 2001] G. Socrates, *Infrared and Raman Characteristic Group Frequencies*. Wiley, New York, 2001.
- [Stejskal & Gilbert 2002] J. Stejskal, R.G. Gilbert, *Pure Appl. Chem.* 74 (2002) 857-867.
- [Stejskal *et al.* 2004] J. Stejskal, D. Hlavatá, P. Holler, M. Trchová, J. Prokeš, I. Sapurina, *Polym. Int.* 53 (2004) 294-300.
- [Stejskal *et al.* 2008] J. Stejskal, I. Sapurina, M. Trchová, E.N. Konyushenko, *Macromolecules* 41 (2008) 3530-3536.
- [Stejskal *et al.* 2010] J. Stejskal, I. Sapurina, M. Trchová, *Prog. Polym. Sci.* 35 (2010) 1420-1481.
- [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.
- [Surwade *et al.* 2009] S.P. Surwade, S.R. Agnihotra, V. Dua, N. Manohar, S. Jain, S. Ammu, S.K. Manohar, *J. Am. Chem. Soc.* 131 (2009) 12528-12529.
- [Šeděnková *et al.* 2006] I. Šeděnková, M. Trchová, N.V. Blinova, J. Stejskal, *Thin Solid Films* 515 (2006) 1640-1646.

- [Šeděnková *et al.* 2008] I. Šeděnková, M. Trchová, J. Stejskal, *Polym. Degrad. Stab.* 93 (2008) 2147-2157.
- [Takamuku *et al.* 2003] S. Takamuku, Y. Takeoka, M. Rikukawa, *Synth. Met.* 135 (2003) 331-332.
- [Tandon *et al.* 2005] P.K. Tandon, R. Baboo, A.K. Singh, G. Purwar, M. Purwar, *Appl. Organometal. Chem.* 19 (2005) 1079-1082.
- [Tang *et al.* 1988] J.S. Tang, X.B. Jing, B.C. Wang, F.S. Wang, *Synth. Met.* 24 (1988) 231-238.
- [Toshima & Hara 1995] N. Toshima, S. Hara, *Prog. Polym. Sci.* 20 (1995) 155-183.
- [Toshima *et al.* 1994] N. Toshima, H. Yan, M. Ishiwatari, *Bull. Chem. Soc. Jap.* 67 (1994) 1947-1953.
- [Toshima *et al.* 2000] N. Toshima, H. Yan, M. Kajita, Y. Honda, N. Ohno, *Chem. Lett.* (2000) 1428-1429.
- [Trchová & Stejskal 2011] M. Trchová, J. Stejskal, *Pure Appl. Chem.* 83 (2011) 1803-1817.
- [Trchová *et al.* 2004] M. Trchová, I. Šeděnková, E. Tobolková, J. Stejskal, *Polym. Degrad. Stab.* 86 (2004) 179-185.
- [Trchová *et al.* 2006] M. Trchová, P. Matějka, J. Brodinová, A. Kalendová, J. Prokeš, J. Stejskal, *Polym. Degrad. Stab.* 91 (2006) 114-121.
- [Yan *et al.* 2002] H. Yan, M. Kajita, N. Toshima, *Macromol. Mater. Eng.* 287 (2002) 503-508.
- [Yang *et al.* 2009] D. Yang, W. Lu, R. Goering, B.R. Mattes, *Synth. Met.* 159 (2009) 666-674.
- [Yano *et al.* 1999] J. Yano, H. Kawakami, S. Yamasaki, *Synth. Met.* 102 (1999) 1335.
- [Yasuda & Shimidzu 1993] A. Yasuda, T. Shimidzu, *Polym. J.* 25 (1993) 329-338.
- [Yu *et al.* 2005] I. Yu, B.A. Deore, C.L. Recksiedler, T.C. Corkery, A.S. Abd-El-Aziz, M.S. Freund, *Macromolecules* 38 (2005) 10022-26.
- [Vohlídal *et al.* 1999] J. Vohlídal, A. Julák, K. Štulík, *Chemické a analytické tabulky*. Grada Publishing, Praha; 1999.
- [Wei & Epstein 1995] X.L. Wei, A.J. Epstein, *Synth. Met.* 74 (1995) 123-125.
- [Wei *et al.* 1996] X.L. Wei, Y.Z. Wang, S.M. Long, C. Bobeczko, A.J. Epstein, *J. Am. Chem. Soc.* 118 (1996) 2545-2555.
- [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.
- [Zhang *et al.* 2005] J.X. Zhang, C. Liu, G.Q. Shi, *J. Appl. Polym. Sci.* 96 (2005) 732-739.
- [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

Přílohy

Příloha A: 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.

Příloha B: 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.

Příloha C: 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.