

**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  $\text{Fe}^{3+}$  ionty, tak  $\text{HO}^\bullet$  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  $\text{H}_2\text{O}_2$  v reakční směsi. Celková spotřeba peroxidu vodíku převyšovala množství potřebné pro polymerizaci, což prokazuje částečný rozklad  $\text{H}_2\text{O}_2$  ionty  $\text{Fe}^{3+}$ . 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  $\text{H}_2\text{O}_2$  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  $0^\circ\text{C}$  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,  $\text{Fe}^{3+}$  and  $\text{HO}^\bullet$ , 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. 2<sup>nd</sup> 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  $\text{H}_2\text{O}_2$  depletion from the system. Total consumption of  $\text{H}_2\text{O}_2$  exceeded its consumption necessary on ANI polymerization, which proves partial decomposition of  $\text{H}_2\text{O}_2$  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  $\text{H}_2\text{O}_2$ . 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  $\text{HO}^\bullet$  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

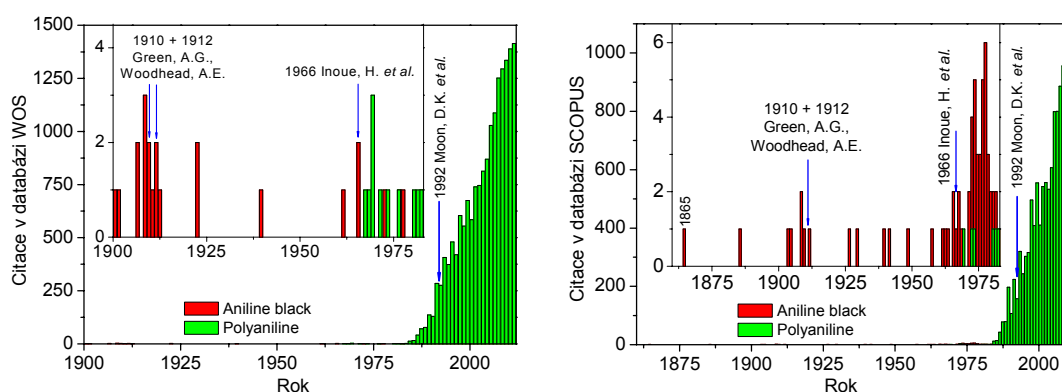
THF – tetrahydrofuran

# 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<sup>-1</sup> až k hodnotám řádu  $10^5$  S·cm<sup>-1</sup> [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.

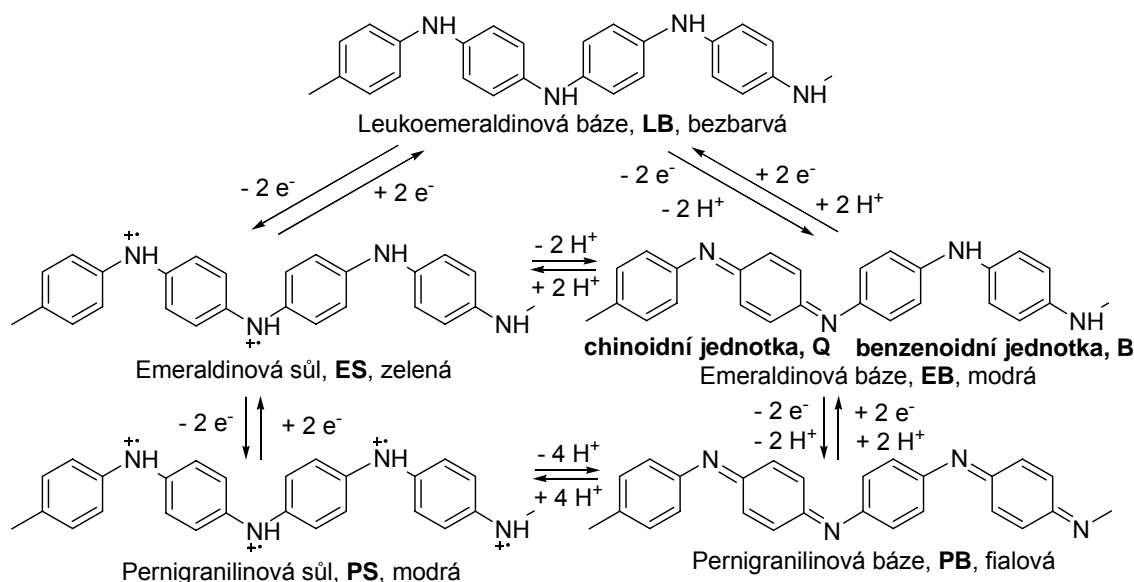


**Obr. 1:** Vývoj počtu publikací v databázích *Web of Science* a *Scopus* obsahujících v názvu, abstraktu či klíčových slovech výrazy *aniline black* a *polyaniline*. Stav k 22. listopadu 2011.

## 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.





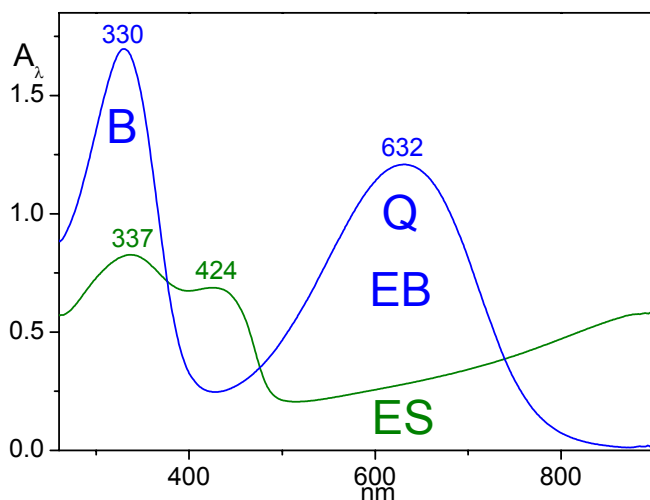
**Schéma 1:** Formy polyanilinu.

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 antikorozi 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**

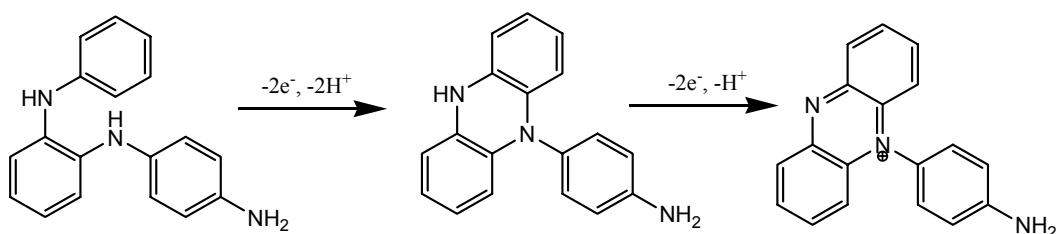
Chemická oxidační polymerizace anilinu je nejčastější formou přípravy polyanilinu. Narozdíl od elektrochemické polymerizace, jejíž použití je limitováno na přípravu poměrně malých množství polymerů nanášených na vodivé elektrody, je tato metoda schopna poskytovat polyaniliny ve velkotonážním měřítku. 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,  $\text{FeCl}_3$  [Yasuda & Shimidzu 1993]. Popsány jsou i polymerizace dichromanem draselným,  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  [Pron *et al.* 1988], jodičnanem draselným,  $\text{KIO}_3$  [Pron *et al.* 1988], dusičnanem stříbrným,  $\text{AgNO}_3$  [Bober *et al.* 2010], peroxidem vodíku,  $\text{H}_2\text{O}_2$  [Pron *et al.* 1988, Surwade *et al.* 2009] či chlornanem sodným,  $\text{NaOCl}$  [Ragimov *et al.* 1987, Ragimov *et al.* 1988].

Polymerizace anilinu chloridem železitým je pomalá [Yasuda & Shimidzu 1993] a při teplotě blízké  $0^\circ\text{C}$  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].

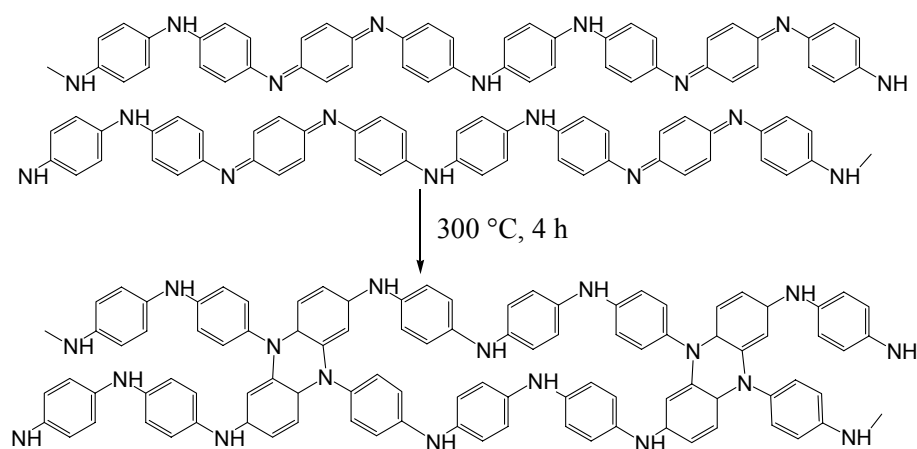
Při polymerizaci anilinu peroxodisíranem amonným vzniká polyanilin nejprve ve formě pernigranilinové soli, která následně oxiduje nezreagovaný anilin a sama se redukuje na ES formu [Manohar *et al.* 1991]. Vznik pernigranilinu jako reakčního meziprojektu dokumentuje vedle UV/vis spekter reakční směsi 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 prekurzorů vznikajících nanostruktur polyanilinu [Stejskal *et al.* 2010].



**Schéma 2:** Ukázka vzniku struktur fenazinového typu v počátečním stádiu polymerizace (převzato z [Ćirić-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.*)

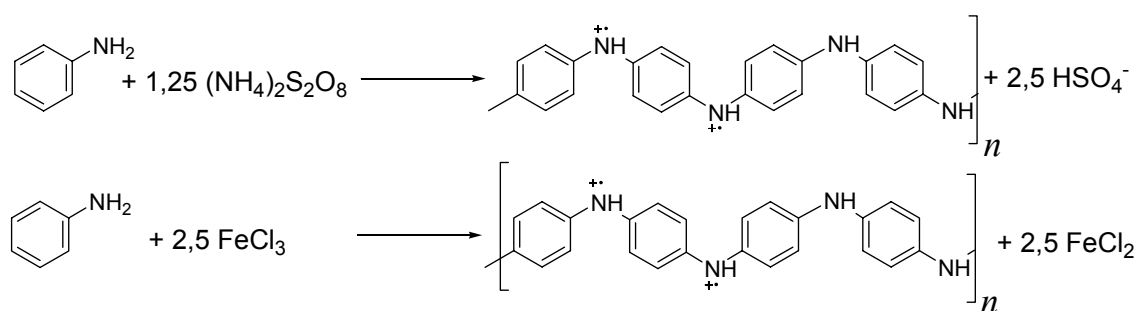
Kromě možného výskytu struktur fenazinového typu se v řetězcích PANI vyskytují i další odchylky od ideálních struktur znázorněných ve Schématu 1. Je známo, že dochází k částečné sulfonaci aromatických jader polyanilinu v průběhu polymerizace [Stejskal *et al.* 2004, Marjanović *et al.* 2011]. O sulfonaci 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  $\text{cm}^{-1}$  a případně pás při 620  $\text{cm}^{-1}$ .

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  $\text{cm}^{-1}$ ) [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 (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>, K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> a KIO<sub>3</sub> [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: **Cu<sup>2+</sup>/O<sub>2</sub>** [Toshima & Hara 1995, Bicak & Karagoz 2006], **Fe<sup>3+</sup>/O<sub>3</sub>** [Toshima & Hara 1995, Toshima *et al.* 2000, Yan *et al.* 2002], **Fe<sup>3+</sup>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>** [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], **Cu<sup>2+</sup>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>** [Liu *et al.* 1993], **Fe<sup>3+</sup> porfyrin/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>** [Nabid *et al.* 2005, Nabid *et al.* 2007], **Ru<sup>3+</sup>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>** [Tandon *et al.* 2005], **Cu(II) škorpionát/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>** [Dias *et al.* 2007] a různé **systémy na bázi peroxidáza v kombinaci s H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>** [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 Fe<sup>3+</sup> iontů a H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> v kyselém vodném prostředí, který poskytuje polyanilin i při poměru Fe<sup>3+</sup>/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 ( $\lambda_{\max}$  = 310 a 620 nm, v DMF) s v literatuře uvedenými spektry polymeru připraveného (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub> [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 meziprojektu 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  $\text{CuBr}_2$  a  $\text{CuCl}_2$  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<sup>•</sup> 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<sup>-1</sup>, 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<sup>-1</sup>, 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<sup>-1</sup>), 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<sup>-1</sup> 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<sup>-1</sup>, ve větších částicích (cca 20 μm) pak ozařováním vzorku laserem pás při 1376 cm<sup>-1</sup> 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<sup>-1</sup> 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 kvetách ( $l = 1$  cm) za použití přístrojů HP 8542, Shimadzu UV-2401 a Unicam Helios  $\alpha$ .

### *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 přidavkem 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 přidavkem 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 P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Před měřením IR a Ramanových spekter a molekulárně-hmotnostních charakteristik byl polymer získaný v ES formě deprotonizován vodným roztokem NH<sub>3</sub> (šestinásobný nadbytek stechiometrie, c(NH<sub>3</sub>) = 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 FeCl<sub>3</sub> o  $c = 4,02$  mol·dm<sup>-3</sup> ( $n_0(\text{Fe}^{3+}) = 0,025$  mol). Počáteční koncentrace byly následující:  $[\text{ANI}]_0 = 0,5$  mol·dm<sup>-3</sup>,  $[\text{HCl}]_0 = 1,0$  mol·dm<sup>-3</sup>,  $[\text{FeCl}_3]_0 = 1,25$  mol·dm<sup>-3</sup>. 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  $\mu$ 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  $\mu$ 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. Výťažky polymerizací provedených stechiometricky  $\text{FeCl}_3$ ,  $\text{CuSO}_4$  a  $\text{H}_2\text{O}_2$  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  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{FeCl}_3$  a  $\text{CuSO}_4$  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.

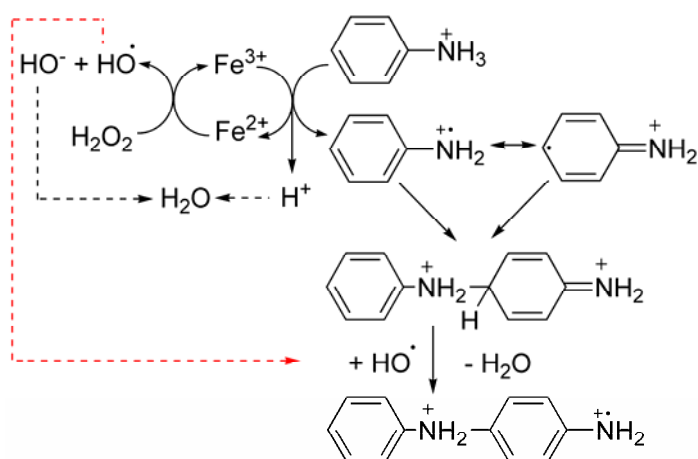
	[M]/[ANI] <sub>0</sub>	[H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ] <sub>0</sub> /[ANI] <sub>0</sub>	Izolovaný výtěžek polymeru, %			
			t = 0 °C	t = 15 °C	t = 30 °C	t = 45 °C
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	–	1,25	0	0	≈1	≈1
Fe <sup>3+</sup>	2,5	–	≈1	5	14	45
Fe <sup>3+</sup> /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	0,01	1,25	61	57	56	54
Cu <sup>2+</sup> /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	0,01	1,25	≈0,1	≈0,5	47	42
Cu <sup>2+</sup>	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  $\text{FeCl}_3$  – 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  $\text{HO}^\bullet$  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  $\text{HO}^\bullet$  radikály při uvedených teplotách anilin nepolymerizují stejně jako ionty  $\text{Cu}^{2+}$ , 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.



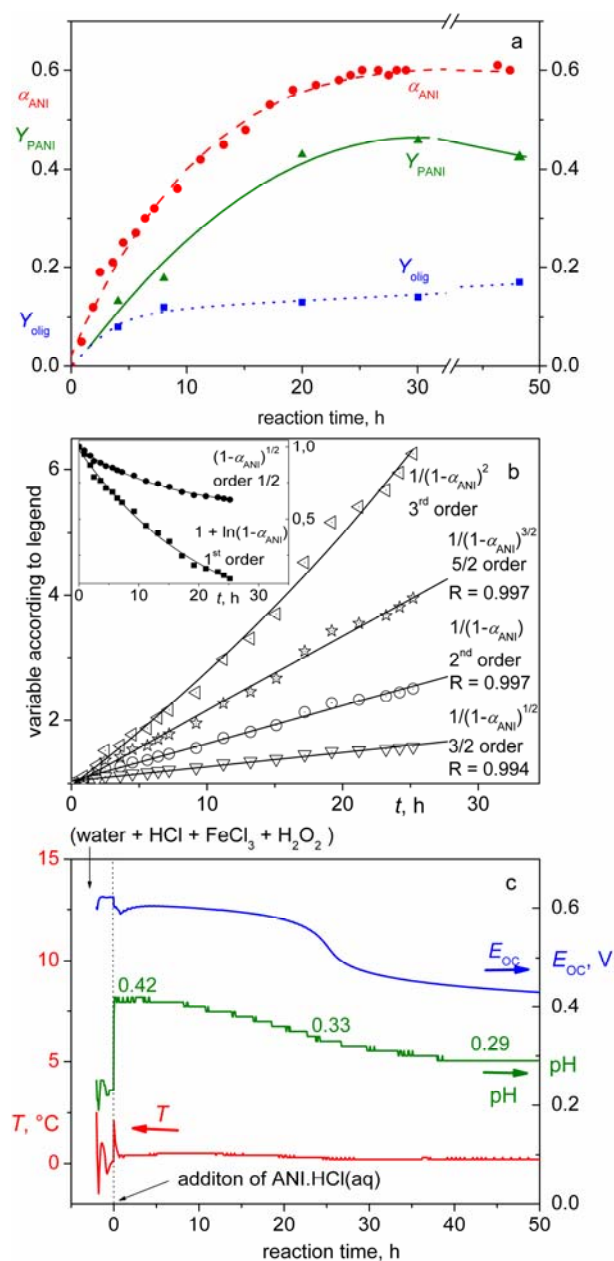
Z uvedených výsledků je zřejmé, že přítomnost  $\text{Fe}^{3+}$  iontů je zcela zásadní pro polymerizaci anilinu Fentonovým činidlem. Jelikož systém  $\text{FeCl}_3/\text{H}_2\text{O}_2$  ( $\text{Fe}^{3+}$ /anilin rovno 1/100 a  $\text{H}_2\text{O}_2$ /anilin rovno 1,25) při teplotě 0 °C poskytuje po 24 hodinách izolovaný výtěžek vyšší než 60 %, musí role peroxidu vodíku při této polymerizaci spočívat nejen v reoxidaci  $\text{Fe}^{2+}$  iontů na  $\text{Fe}^{3+}$  ionty. Na druhou stranu: Jelikož  $\text{Fe}^{3+}$  ionty při 0 °C i při vysoké koncentraci odpovídající stechiometrii ( $\text{Fe}^{3+}$ /anilin rovno 2,5) vykazují jen velmi malou schopnost oxidovat anilin na polyanilin, musí se i volné  $\text{HO}^\bullet$  radikály vznikající při reoxidaci kovu nějakým způsobem zapojovat do souhrnného polymerizačního mechanismu. Přítomnost  $\text{Fe}^{3+}$  iontů se tedy jeví být zásadní pro počáteční fázi polymerizace a role  $\text{HO}^\bullet$  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  $\text{Fe}^{3+}$  iontů eliminovat vodíkový atom z reakčních meziproductů je pak pravděpodobnou příčinou velmi nízké polymerizační aktivity  $\text{FeCl}_3$  při teplotách do 15 °C. Na základě výše diskutované role  $\text{Fe}^{3+}$  iontů a  $\text{HO}^\bullet$  radikálů je možné navrhnout předpokládaný reakční mechanismus uvedený ve Schématu 5.



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

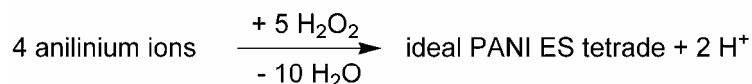
Pokud bychom uvažovali, že  $\text{HO}^\bullet$  radikály nevstupují do žádných bočních reakcí, tak peroxid vodíku při polymerizaci anilinu vystupuje jako dvouelektronový oxidant a ideální stechiometrický poměr peroxid vodíku k anilinu je roven 1,25. Boční reakce  $\text{HO}^\bullet$  radikálů budou diskutovány později v rámci rozboru vlastností takto připravených polyanilinů. Tomu, že  $\text{H}_2\text{O}_2$  vystupuje jako dvouelektronový oxidant, nasvědčuje i to, že izolované výtěžky polyanilinů připravených systémem  $\text{FeCl}_3/\text{H}_2\text{O}_2$  ( $\text{Fe}^{3+}$ /anilin rovno 1/100 a  $\text{H}_2\text{O}_2$ /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,  $\alpha_{\text{ANI}}$ , stanovený metodou kapilární zónové elektroforézy a o časový vývoj izolovaných výtěžků polyanilinu,  $Y_{\text{PANI}}$ , a jeho oligomerů,  $Y_{\text{olig}}$ . Křivky  $\alpha_{\text{ANI}}$  a  $Y_{\text{PANI}}$  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,  $Y_{\text{olig}}$ , 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  $^1\text{H}$  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,  $\alpha_{\text{ANI}}$ , a izolované výtěžky polyanilinu,  $Y_{\text{PANI}}$ , a oligomerů,  $Y_{\text{olig}}$ . (b) Porovnání výše uvedené experimentálně získané časové závislosti stupně konverze,  $\alpha_{\text{ANI}}$ , s integrálními formami rychlostních rovnic pro reakční řád od  $1/2$  do 3. (c) Časový průběh teploty,  $T$ , pH a rovnovážného potenciálu,  $E_{\text{OC}}$ , 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 tetřady vede k uvolnění dvou protonů, jak je zřejmé ze Schématu 6.

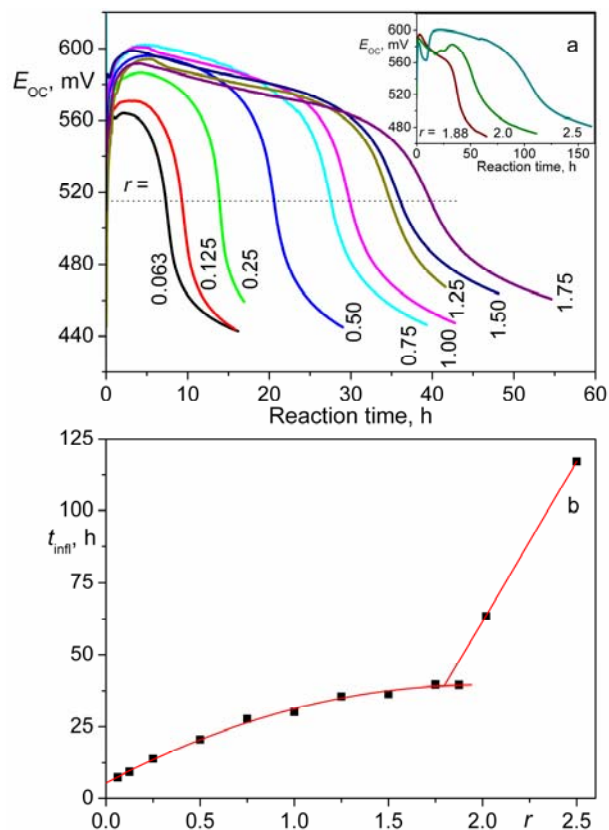


**Schéma 6:** Stechiometrie polymerizace anilinu. (převzato z Bláha *et al.* 2011, *Synth. Met.*)

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  $\Delta[H_3O^+]_{teor}$ .

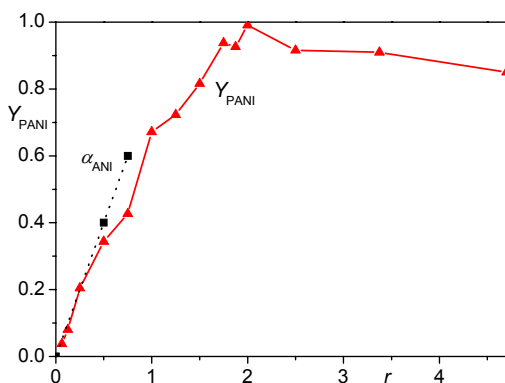
Na obrázku 3c je znázorněna časová závislost rovnovážného potenciálu pro polymerizaci s počátečním stechiometrickým poměrem  $r = [H_2O_2]_0/[ANI]_0 = 0,75$ . Je z ní patrný trvalý pokles potenciálu a inflexní bodem v čase, kdy se konverze blíží ke své limitní hodnotě pro dané složení reakční směsi, 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.*)

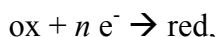
Informaci o tom, co je příčinou poklesu rovnovážného potenciálu v době dosažení limitní hodnoty konverze, poskytl experiment, při kterém byly zahřáty na teplotu nad 60 °C roztoky získané po odseparování vzniklého polyanilinu centrifugací. Byly provedeny dvě totožné polymerizace (reakční směsi získány 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,  $\alpha$ , 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:

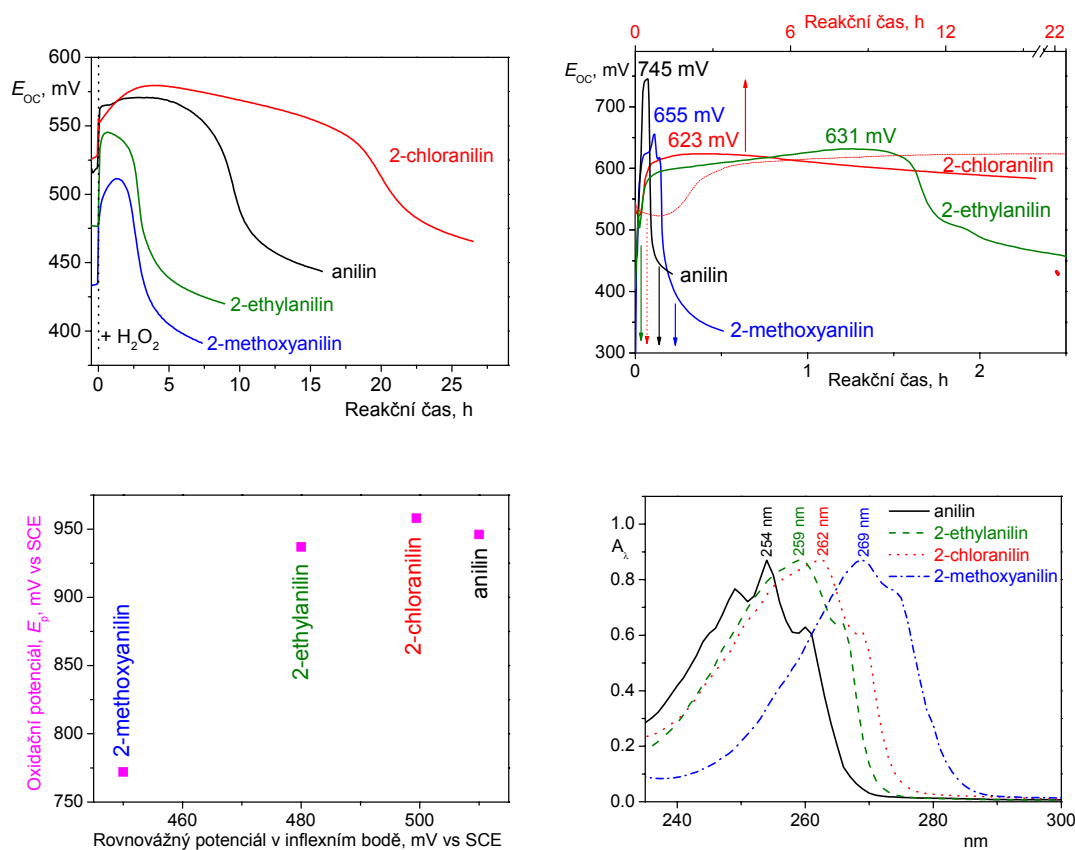
$$E_{ox/red} = E^0_{ox/red} + \frac{RT}{nF} \cdot \ln(a_{ox}/a_{red}),$$

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 $\mu$ 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.

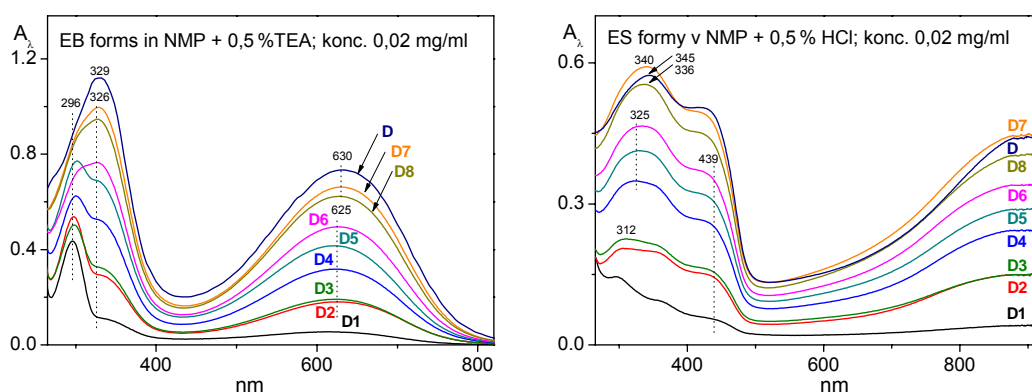
Zmíněné stacionární stavy ani přechod mezi nimi není možné exaktně popsat bez znalosti přesného tvaru rychlostních rovnic všech elementárních reakcí a příslušných rychlostních konstant, a tedy, bohužel, nelze ani určit poměr aktivit  $\text{Fe}^{3+}$  a  $\text{Fe}^{2+}$  iontů v čase  $t_{\text{infl}}$ . 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  $\text{Fe}^{2+}$  ionty na  $\text{Fe}^{3+}$  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 odlišné 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  $\mu\text{l}$  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 %<sub>v</sub> 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  $\text{FeCl}_3$ . 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).



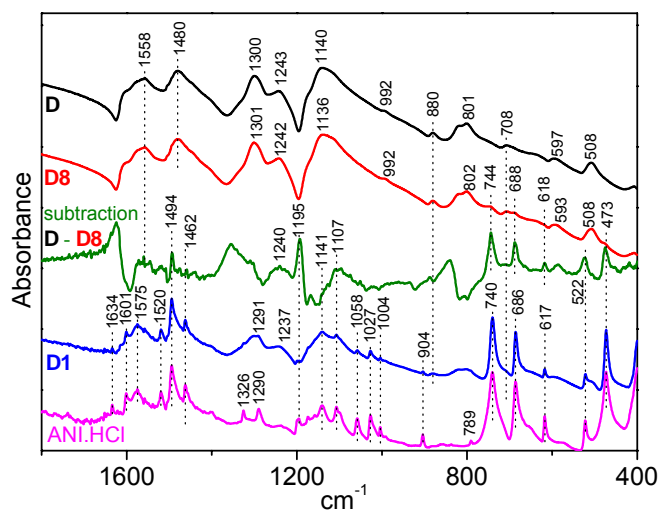
**Obr. 7:** UV/vis spektra vzorků získaných odebráním části reakční směsi vždy před dalším přidavkem  $\text{H}_2\text{O}_2$  (**D1** až **D7**), resp. izolací polyanilinu (**D8**). Spektrum izolovaného polyanilinu (**D**) doplněno pro srovnání. Reakční podmínky:  $[\text{ANI}\cdot\text{HCl}]_0 = 0,5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





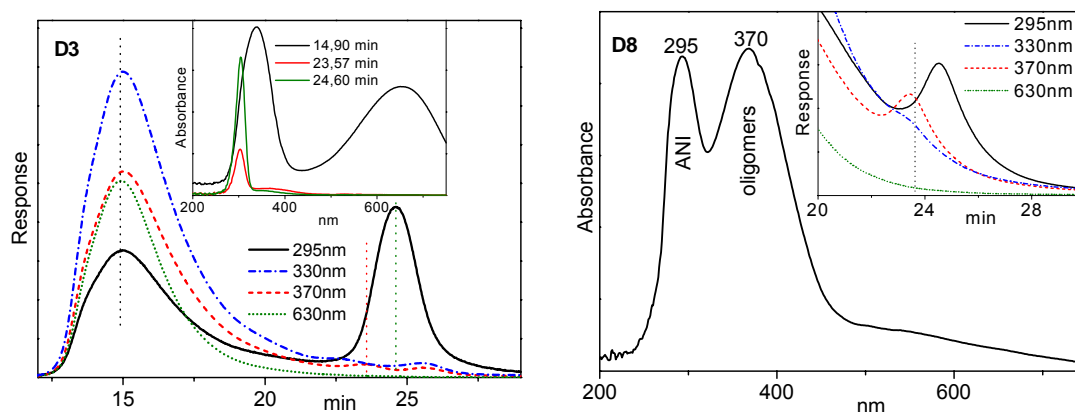
**Obr. 8:** Fotografie protonizovaných (ES) a bazických (EB) forem vzorků **D1** až **D8**. Podmínky přípravy viz obr. 7.

FTIR spektrum vzorku **D1** se téměř shoduje se spektrem ANI·HCl, liší se pouze přítomností některých pásů typických pro polyanilin ( $880$  a  $1237\text{ cm}^{-1}$ ). 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  $1625 \text{ cm}^{-1}$ ,  $1414 \text{ cm}^{-1}$  a  $1208 \text{ cm}^{-1}$  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.

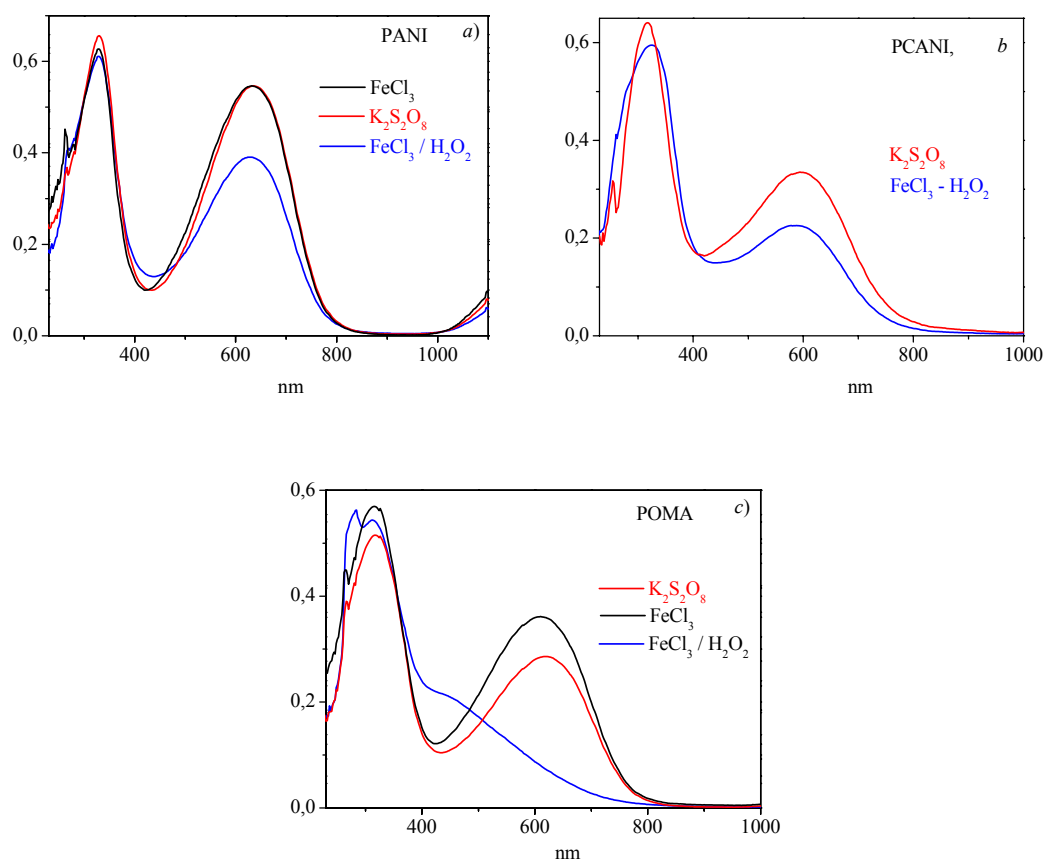
**Tabulka 2:** Srovnání výtěžků polyanilinu (PANI), poly(2-chloranilin)u (PCANI) a poly(2-methoxyanilin)u (POMA) připravených různými oxidačními činidly. Pro PANI a POMA uvedeny zdánlivé hodnoty (vztažené k PMMA) molekulové hmotnosti odpovídající maximu píku v chromatogramu. Reakční podmínky:  $[\text{ANI}]_0 = 0,5 \text{ M}$ ,  $[\text{HCl}]_0 = 1,0 \text{ M}$ , 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 $\sigma$ , $\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$
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	$\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$	$10^{-3}$

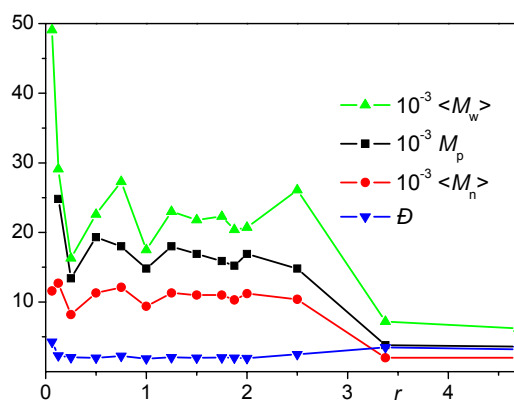
Jelikož poly(2-methoxyanilin) připravený stechiometricky chloridem železitým vykazuje ve svém UV/vis spektru dobře vyvinutý Q pás, je nutné za příčinu odlišných spektrálních vlastností katalyticky připraveného polymeru považovat strukturální defekty polymerních řetězců způsobené bočními reakcemi  $\text{HO}^\bullet$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

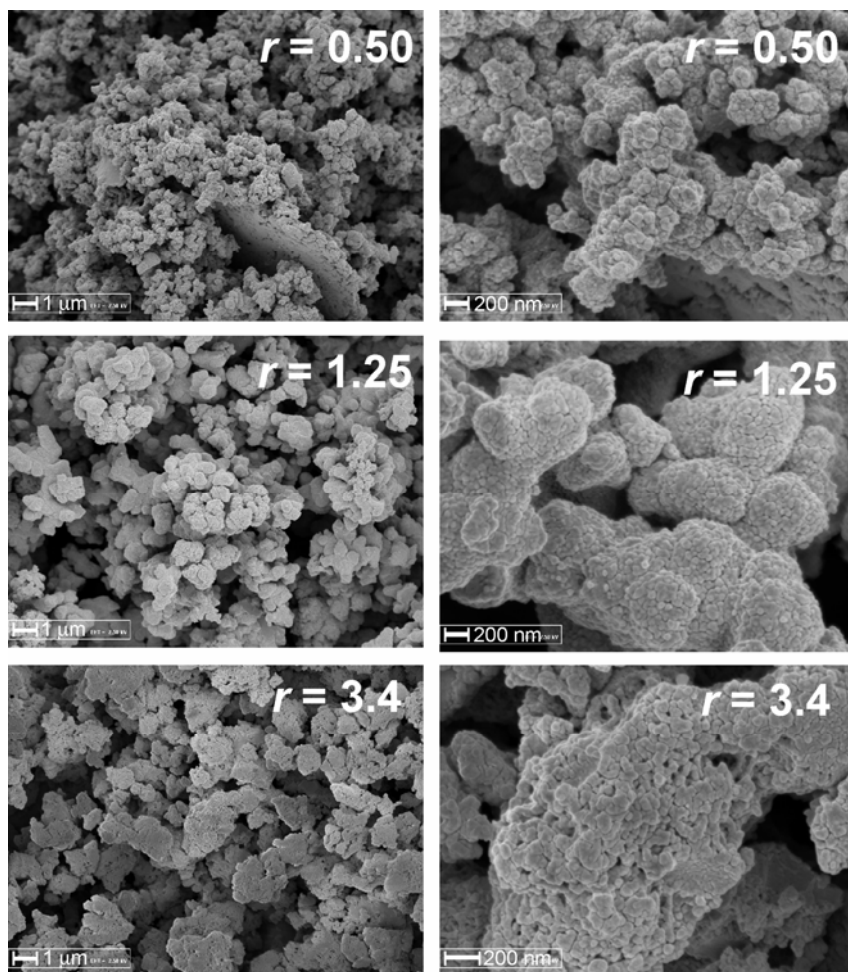
### Molekulové hmotnosti, morfologie a vodivosti polyanilinů

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.*)

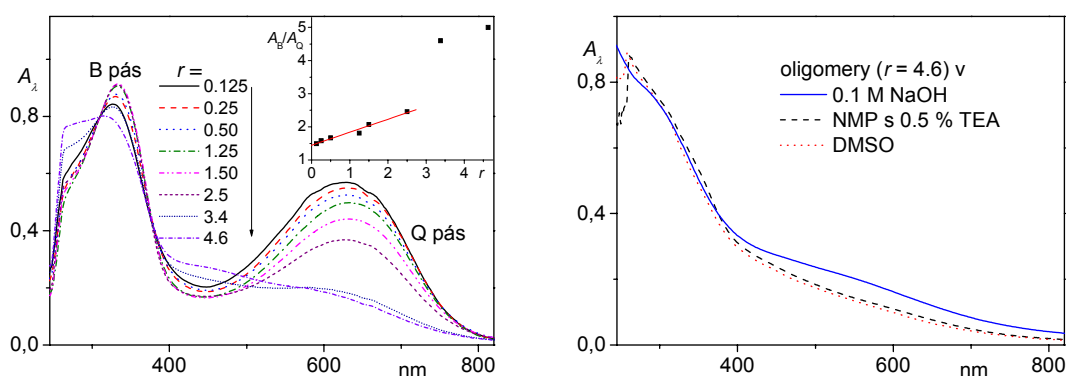
Vodivosti polyanilinů (viz Tabulku 4) připravených s  $r < \text{cca } 1,75$  dosahuje hodnot řádu  $10^0 - 10^{-1} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ . Pro  $r > 2$  pak dochází k výraznému poklesu vodivosti.

**Tabulka 4:** Závislost elektrické vodivosti,  $\sigma$ , 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	$1,3 \times 10^{-7}$

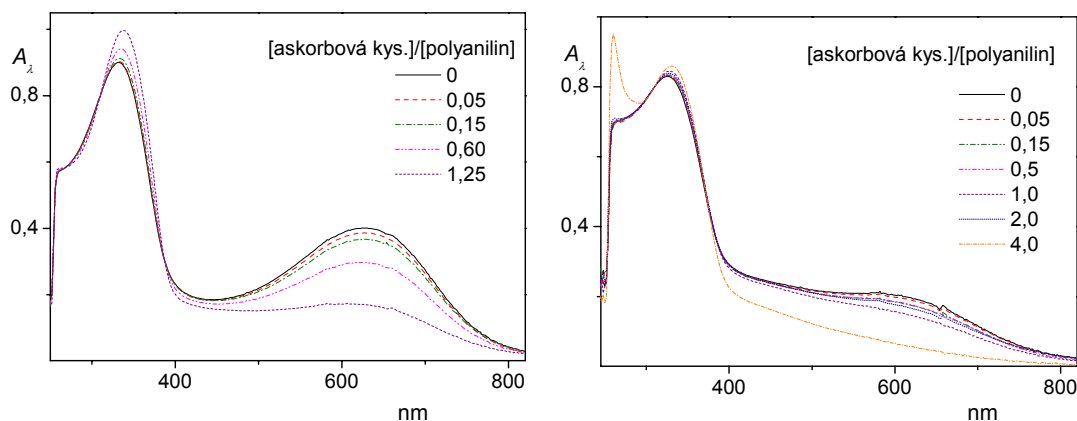
## UV/vis spektra

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  $r = [\text{H}_2\text{O}_2]_0/[\text{ANI}]_0$ ; rámeček: závislost poměru benzenoidního a chinoidního pásu,  $A_B/A_Q$ , na poměru  $r$ ; (b) UV/vis spektra frakce rozpustných a/nebo solubilizovaných částic získaných ze supernatantu po izolaci polyanilinu připraveného s  $r = 4,6$ . (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 absorpce v oblasti mezi 400 a 500 nm a nárůstu absorpce 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  $\lambda_{exc}$ ) a efektu Ramanské disperze (poloha pásů příslušejících vazbám tvořícím  $\pi$ -konjugovaný systém vykazuje posun v závislosti na změně vlnové délky excitačního záření [Gussoni *et al.* 1991, Zerbi *et al.* 1991]). Dále bude použito

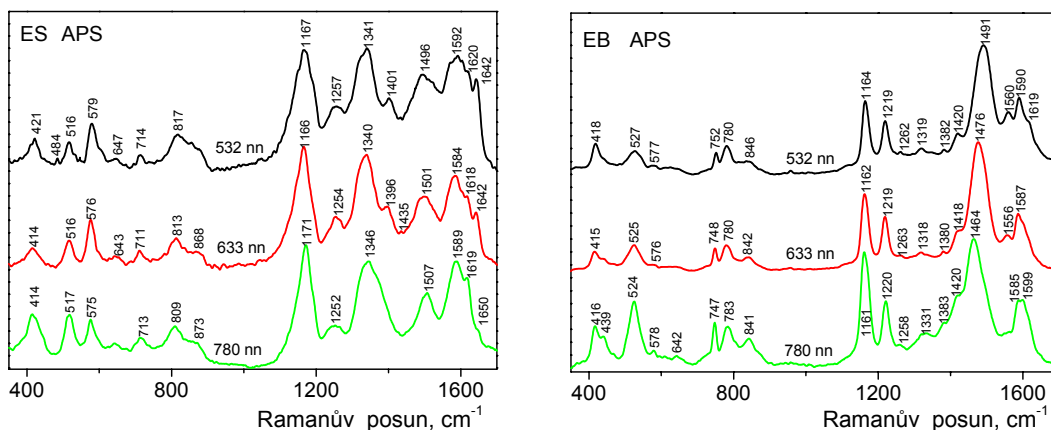


následující značení:  $\nu$  – valenční vibrace (stretching),  $\delta$  – rovinná vibrace (in-plane),  $\gamma$  – mimorovinná vibrace (out-of-plane),  $\tau$  – torzní vibrace (torsion), Q – chinoidní jednotky, B – benzenoidní jednotky.

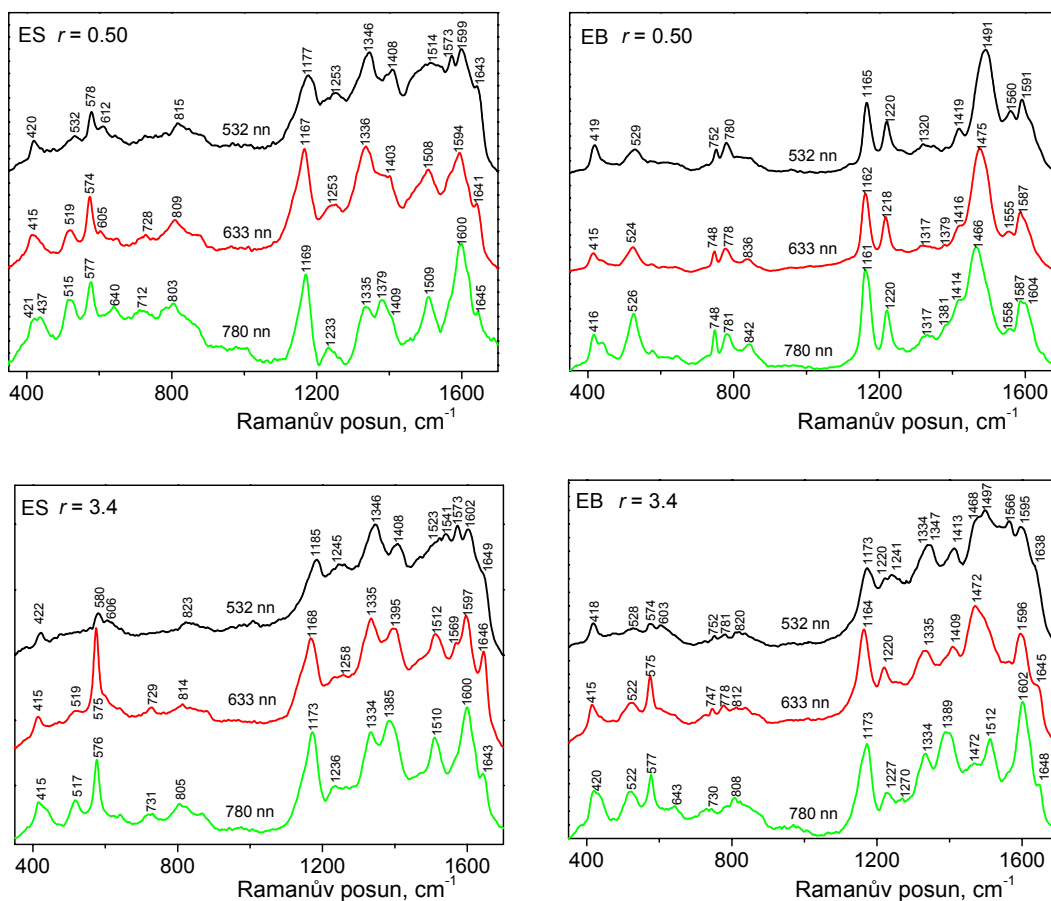
Ramanova spektra ES a EB formy polyanilinu připraveného peroxidisíranem amonným (dále značeno jako *PANI(APS)*) jsou uvedena v obrázku 16. Spektra EB a ES forem polyanilinů připravených katalyticky s poměry  $r = 0,5$  (dále značeno jako *PANI(r=0,5)*) a  $r = 3,4$  (dále značeno jako *PANI(r=3,4)*) 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]),  $805 \text{ cm}^{-1}$  ( $\delta_{\text{B-krub}}$  a  $\gamma_{\text{C-H}}$  [Quillard *et al.* 1994]; široký pás vykazující Ramanskou disperzi  $0,05 \text{ cm}^{-1}$  na  $1 \text{ nm}$ ) a  $516 \text{ cm}^{-1}$  ( $\tau_{\text{C-N-C}}$  a  $\gamma_{\text{C-N}}$  [Bernard *et al.* 2007]). Pás při  $575 \text{ cm}^{-1}$ , obvykle připisovaný nepříteli 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 pásů při  $1330$  a  $1505 \text{ cm}^{-1}$ . Pás příslušející  $\delta_{\text{C-H}}$  se v případě ES formy nachází těsně pod  $1170 \text{ cm}^{-1}$ , v případě EB formy pak těsně nad  $1160 \text{ cm}^{-1}$  [Zhang *et al.* 2005]. Nejtypičtější pás emeraldinové báze se nachází při  $1464 \text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_{\text{C=N}}$  v Q [Bernard & Hugot-Le Goff 2006]) a vykazuje Ramanskou disperzi cca  $0,1 \text{ cm}^{-1}$  na  $1 \text{ nm}$ . Další pásky EB formy jsou při:  $1415-1420 \text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_{\text{C-C}}$  v EB [Berrada *et al.* 1995]),  $1220 \text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_{\text{C-N}}$  v EB [Berrada *et al.* 1995]),  $750, 780$  a  $840 \text{ cm}^{-1}$  (různé deformační módy),  $525 \text{ cm}^{-1}$  ( $\tau_{\text{C-N-C}}$  a  $\gamma_{\text{C-N}}$  [Quillard *et al.* 1994, Zhang *et al.* 2005, Berrada *et al.* 1995]) a  $415 \text{ cm}^{-1}$  ( $\tau_{\text{C-N-C}}$  a  $\gamma_{\text{C-N}}$  kývavá [Bernard *et al.* 2007]).

Ramanská spektra 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  $1470 \text{ cm}^{-1}$ ) 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  $1475 \text{ cm}^{-1}$ . 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.



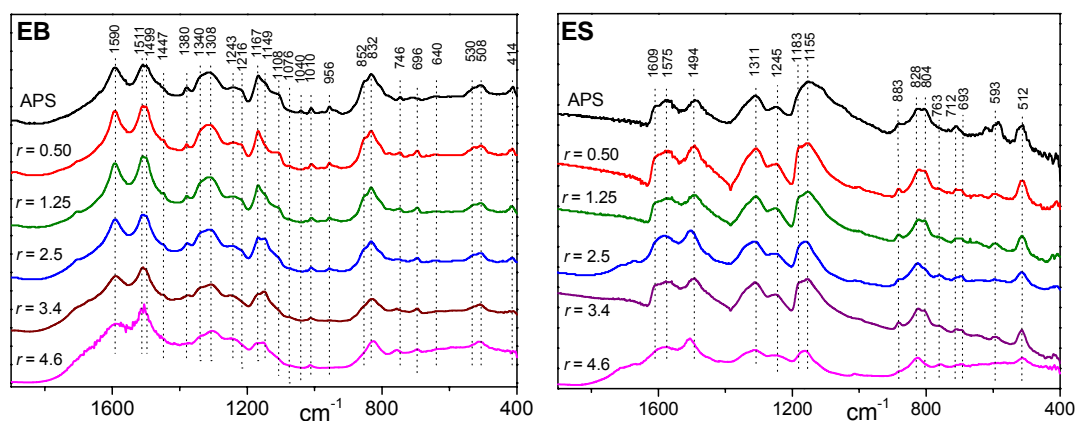
**Obr. 16:** Ramanova spektra ES a EB formy polyanilinu připraveného peroxodisíranem amonným, tj.  $PANI(APS)$ . Excitace při vlnových délkách  $\lambda_{exc} = 532, 633$  a  $780$  nm. (převzato z Bláha *et al.* 2011, *Synth. Met.*)



**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 peroxidisíranem 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  $1340\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_{\text{C}=\text{N}}$  v Q [Kang *et al.* 1998, Boyer *et al.* 1998]),  $1216\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_{\text{C}=\text{N}} + \delta_{\text{C}-\text{H}}$  v Q [Kang *et al.* 1998, Boyer *et al.* 1998]),  $1167\text{ cm}^{-1}$  ( $\delta_{\text{C}-\text{H}}$  v Q [Kang *et al.* 1998, Socrates 2001]),  $1108\text{ cm}^{-1}$  ( $\delta_{\text{Q}}$  [Kang *et al.* 1998, Socrates 2001]),  $956\text{ cm}^{-1}$  (pravděpodobně  $\gamma_{\text{Q}}$ ) a  $852\text{ cm}^{-1}$  ( $\gamma_{\text{C}-\text{H}}$  [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.

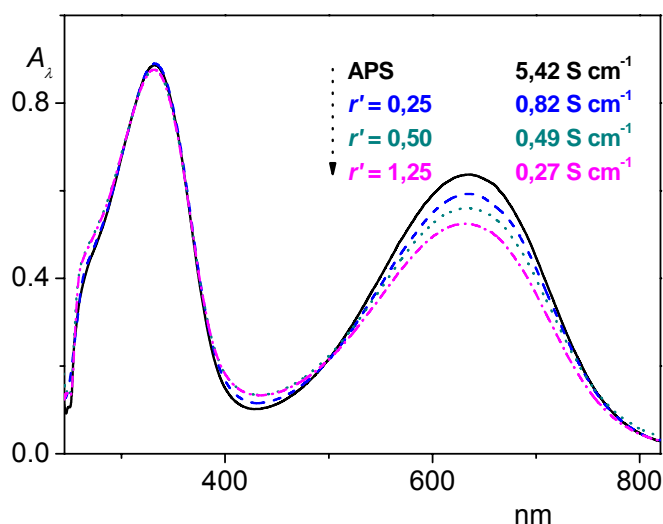
Abychom získali informace chemické podstatě strukturních defektů provedli jsme měření NMR pro „oligomerní“ frakci získanou při polymerizaci s  $r = 4,6$ , neb jsme předpokládali, že v této frakci bude koncentrace strukturních defektů největší. Avšak získali jsme pouze spektra se signály typickými pro 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.

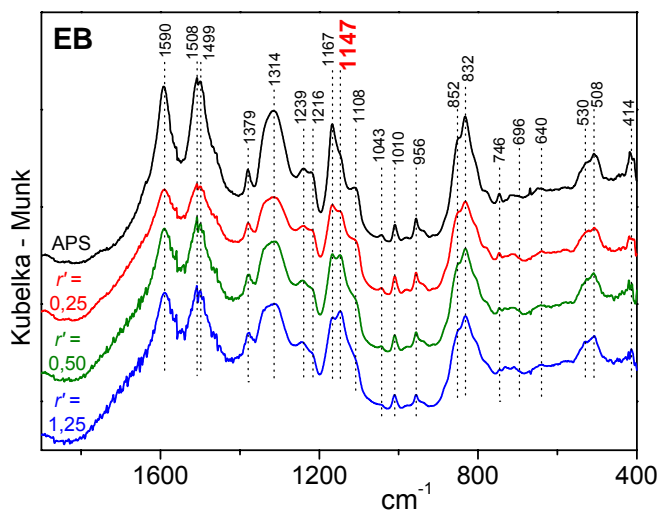
V UV/vis spektrech polymerů měřených v NMP s přidávkou 0,5 % TEA (viz obr. 19) byl u polymerů vystavených Fentonovu činidlu pozorován pokles Q pásu vůči Q pásu výchozího polyanilinu, přičemž větší počáteční poměr  $r' = [\text{H}_2\text{O}_2]_0/[\text{ANI-jednotka}]$  vedl k většímu poklesu Q pásu. S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

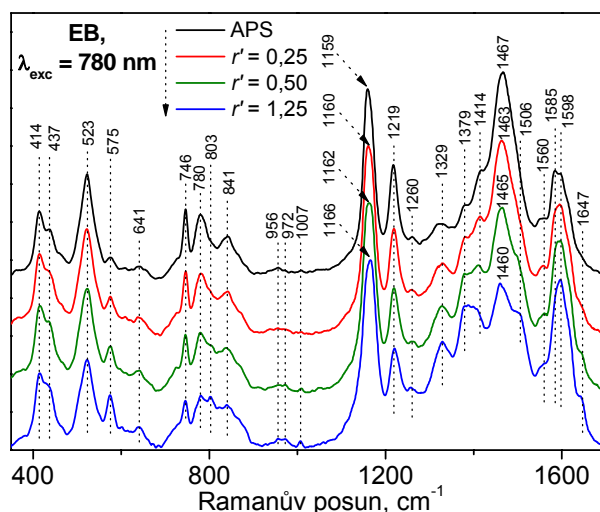
IR spektra polymerů měřená po jejich deprotonizaci vodným roztokem amoniaku jsou uvedena v obr. 20. S rostoucím  $r'$  dochází k poklesu intenzit pásů při  $1379\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_{\text{C}=\text{N}}$  v Q),  $1216\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_{\text{C}=\text{N}} + \delta_{\text{C}-\text{H}}$  v Q),  $1167\text{ cm}^{-1}$  ( $\delta_{\text{C}-\text{H}}$  v Q) a  $1108\text{ cm}^{-1}$  ( $\delta_{\text{Q}}$ ) a zároveň dochází k lepšímu rozlišení pásu při  $1147\text{ cm}^{-1}$  připisovaného protonizovaným strukturám. Podobně jako pro katalyticky (Fentonovým činidlem) připravené polyaniliny je s rostoucím poměrem  $\text{H}_2\text{O}_2$  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  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Zároveň není patrné, že by s rostoucím poměrem  $r'$  docházelo k růstu intenzit při  $1212$ ,  $1364$  a  $1415\text{ cm}^{-1}$ , tedy při hodnotách vlnočtů, jež

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

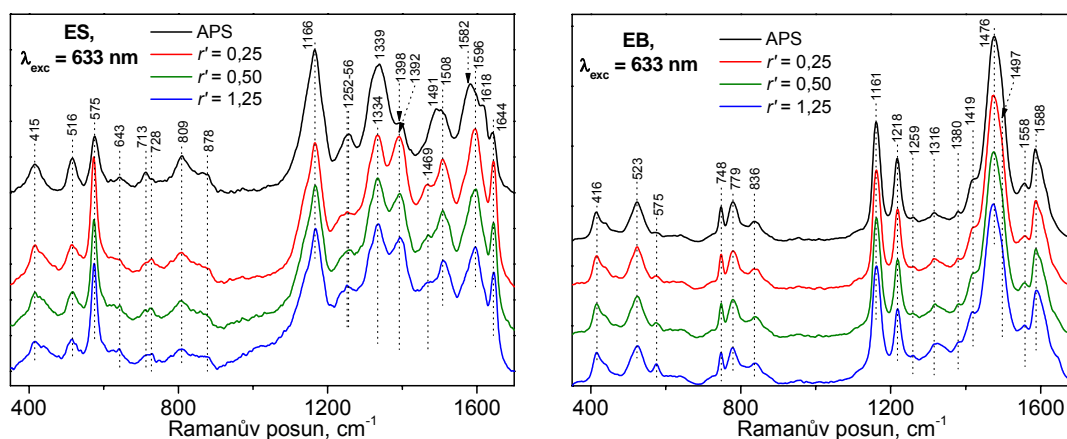


**Obr. 20:** IR spektra deprotonovaných forem polyanilinu připraveného peroxidisíranem amonným (APS) a následně vystaveného působení katalytického systému  $\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2$  s různým poměrem  $r' = [\text{H}_2\text{O}_2]_0 / [\text{ANI-jednotka}]$ . Podmínky viz Experimentální část.

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 ( $1467 \text{ cm}^{-1}$ :  $\nu_{\text{C}=\text{N}}$  chinoidních jednotek) a růst intenzity pásů typických pro soli při  $1330$  a  $1506 \text{ cm}^{-1}$ . Taktéž pokles intenzity pásu při  $1585 \text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_{\text{C}=\text{C}}$ , ref. [Cochet *et al.* 2000]) a růst intenzity pásu při  $1598 \text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_{\text{C}-\text{C}}$ , 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  $1643 \text{ cm}^{-1}$ , 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 ( $\lambda_{\text{exc}} = 633 \text{ nm}$ ;  $0,1 \text{ mW}$ ) protonovaných 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 protonovaných 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  $1644 \text{ cm}^{-1}$ , 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 neprotonovaným chinoidním strukturám a růst intenzity pásů příslušejících protonovaným strukturám. Při obou excitačních vlnových délkách je intenzita pásu při  $575 \text{ cm}^{-1}$  korelována s intenzitou pásu (v případě amoniakem deprotonovaných vzorků s intenzitou ramene) při cca  $1506 \text{ cm}^{-1}$ , tedy

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

Ačkoliv to autoři hypotézy o „fenazinovém“ síťování polyanilinů takto neinterpretují, experimentální potvrzení, že pás při  $575\text{ cm}^{-1}$  přísluší nějakému deformační módu ES formy polyanilinu, přinášejí 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  $\beta$ -naftalensulfonovou kyselinou. V případě dotování kyselinou chlorovodíkovou je při teplotách do  $100\text{ }^\circ\text{C}$  pás při  $575\text{ cm}^{-1}$  vůči pásu při  $525\text{ cm}^{-1}$  dominantní a ve spektru je zároveň jasně rozlišený pás při  $1508\text{ cm}^{-1}$ . S dalším zahříváním již relativní intenzita pásu při  $575\text{ cm}^{-1}$  klesá za současného růstu intenzity pásu typického pro báze při  $1480\text{ cm}^{-1}$ . V případě polyanilinu protonizovaného  $\beta$ -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  $\beta$ -naftalensulfonové kyseliny je  $125\text{ }^\circ\text{C}$  [Vohlídal *et al.* 1999]). Pás při  $575\text{ cm}^{-1}$  je přítomen i ve spektrech polyanilinu protonizovaného  $\beta$ -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  $575\text{ cm}^{-1}$ , jenž je obvykle společně s pásy při  $1380$  a  $1640\text{ cm}^{-1}$  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 čekat, že při postupném (dávkovém) přidávání peroxidu vodíku bude koncentrace  $\text{HO}^\bullet$  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  $\text{H}_2\text{O}_2$ ) 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  $\text{H}_2\text{O}_2$  a ANI vložená do reakční směsi;  $t_{\text{lag}}$  je časová prodleva mezi dvěma následnými přídatky  $\text{H}_2\text{O}_2$  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 $\text{H}_2\text{O}_2$ po částech vzhledem k $n_0(\text{ANI})$	$t_{\text{lag}}$ h	$t_r$ h	$Y_{\text{iso}}/Y_{\text{th}}$ %	$M_w$ $\text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}$	$D$	$\frac{A_B}{A_Q}$	$\sigma$ $\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$
<b>A</b>	1,25 <sup>APS</sup>	1 x 1,25	–	4	90	38	2,47	1,44	2,71
<b>B</b>	1,25	1 x 1,25	–	120	64	52	3,06	1,46	0,21
<b>C1</b>	0,125	1 x 0,125	–	12	82	42	2,31	1,38	†
<b>C2</b>	0,25	2 x 0,125	12	24	89	46	2,31	1,38	†
<b>C3</b>	0,50	(2 x 0,125) + 1 x 0,25	(12); 24	48	86	41	2,24	1,41	1,58
<b>C4</b>	0,75	(2 x 0,125) + 2 x 0,25	(12); 24	72	79	42	2,42	1,41	0,83
<b>C5</b>	1,00	(2 x 0,125) + 3 x 0,25	(12); 24	96	83	60	2,82	1,41	0,37
<b>C6</b>	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; <sup>APS</sup> 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  $0,38 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ .

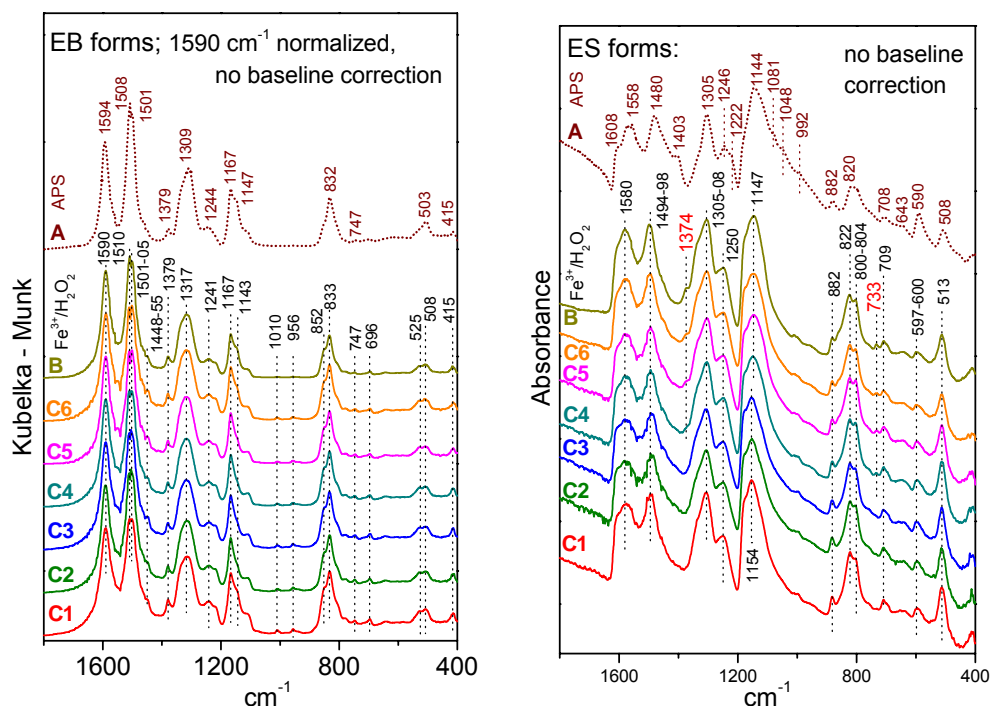
Ačkoliv je vodivost vzorku **C6** téměř dvakrát vyšší než vodivost vzorku **B** (tj. produktu analogické polymerizace během níž byl všechen  $H_2O_2$  přidán najednou), pokles vodivosti od **C3** k **C6** ukazuje, že postupné přidávání peroxidu vodíku do polymerizační směsi nevede k polyanilinu s výrazně 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 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  $1010 \text{ cm}^{-1}$ , ve vzorku **A** tyto pásy chybí. Pás  $852 \text{ cm}^{-1}$  by dle Trchová & Stejskal 2011, *Pure Appl. Chem.* mohl příslušet 1,2,4-trisubstituovanému benzenu. Ve vzorcích je též patrná různá intenzita raménka při  $1143 \text{ cm}^{-1}$ , resp. při  $1147 \text{ cm}^{-1}$  (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  $\text{HSO}_3^-$  skupinám (s vlnočtem při  $1048 \text{ cm}^{-1}$ ) 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  $1590 \text{ cm}^{-1}$  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  $1640\text{ cm}^{-1}$  doprovázený širokým pásem s maximem při  $700\text{ cm}^{-1}$  [Socrates 2001]) či benzochinonovým strukturám majícím valenční C=O vibraci v této oblasti [Socrates 2001]. Rozšiřování pásu při cca  $1590\text{ cm}^{-1}$  do této oblasti pozorovali při teplotní degradaci polyanilinových filmů Trchová a kol. [Trchová *et al.* 2004] a Šeděnková a kol. [Šeděnková *et al.* 2008].

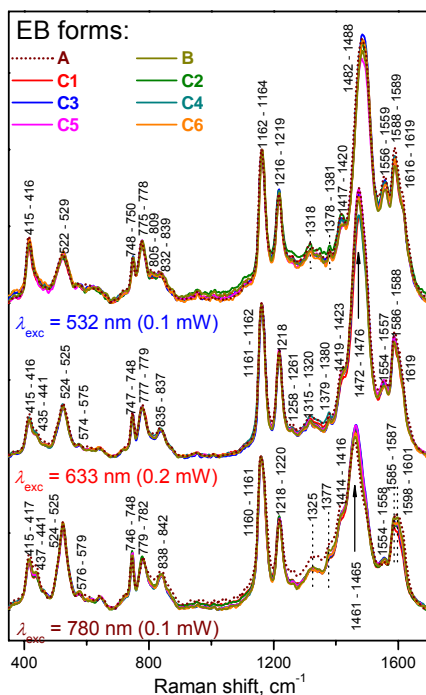


**Obr. 23:** IR spektra EB a ES forem polyanilinu připraveného peroxidisíranem amonným (A), polyanilinů připravených katalyticky (B a C1) a připravených katalyticky s postupným dávkováním peroxidu vodíku (C2 až C6).

IR spektrum ES formy vzorku A se od spekter katalyticky připravených vzorků liší především svým charakterem v oblasti od  $900\text{ cm}^{-1}$  do  $1150\text{ cm}^{-1}$ . 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  $1374\text{ cm}^{-1}$  a  $733\text{ cm}^{-1}$ . U těchto vzorků došlo oproti vzorkům C1 až C4 taktéž k posunu maxima pásu při  $1154\text{ cm}^{-1}$  k  $1147\text{ cm}^{-1}$ . Pás při  $1374\text{ cm}^{-1}$  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  $1374\text{ cm}^{-1}$  a  $733\text{ cm}^{-1}$  by pak bylo možné pás při  $733\text{ cm}^{-1}$  se značnou mírou opatrnosti připsat  $\delta_{\text{C-H}}$  vibracím ve zmíněných QBQ jednotkách.

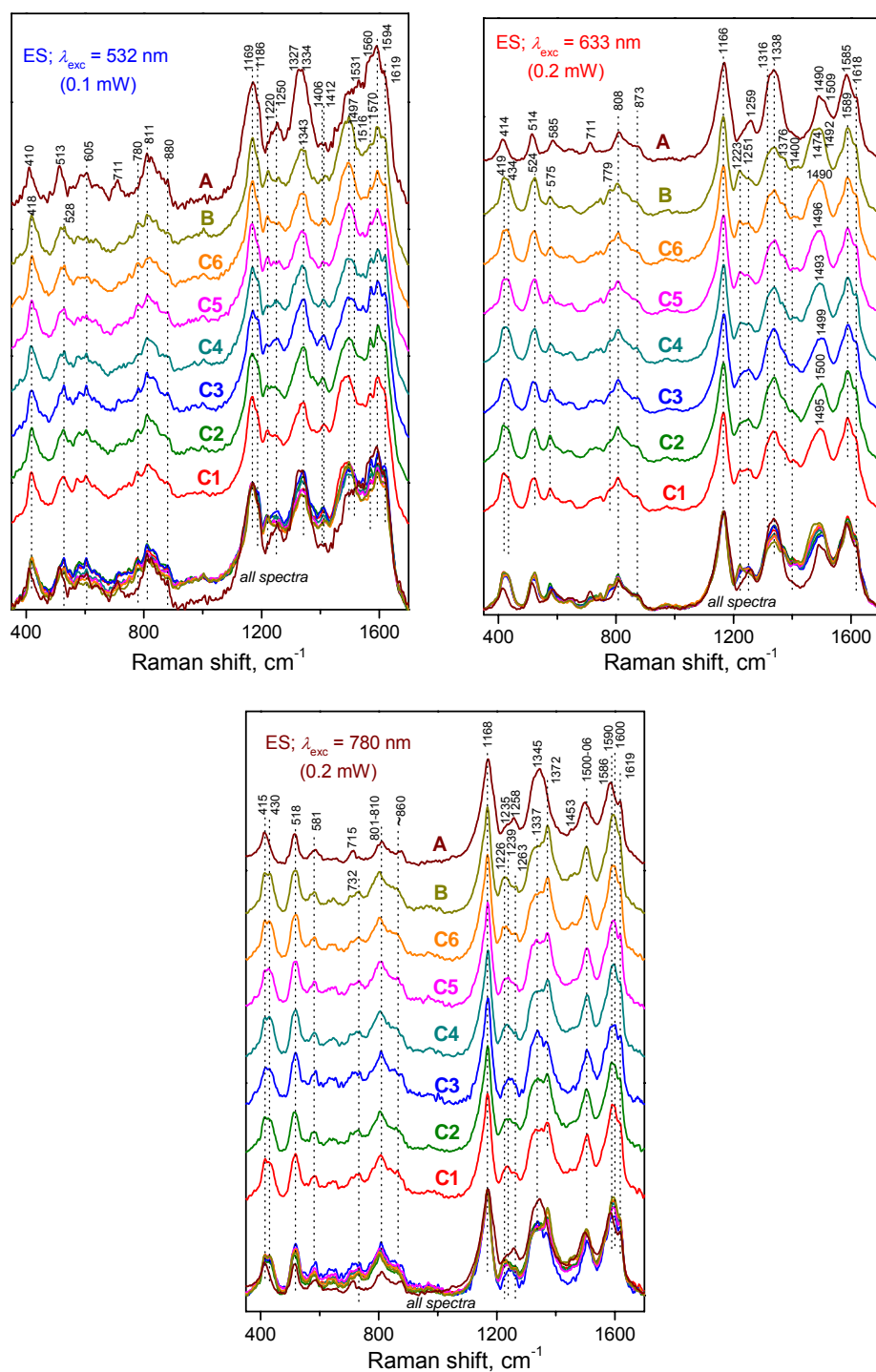
### Ramanova spektra polyanilinů A, B a C1 až C6

Ramanova spektra EB forem uvedených polyanilinů měřená s  $\lambda_{\text{exc}} = 532$  nm a  $\lambda_{\text{exc}} = 633$  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 –  $\lambda_{\text{exc}} = 532$  nm: cca  $1485$   $\text{cm}^{-1}$ ,  $\lambda_{\text{exc}} = 633$  nm: cca  $1474$   $\text{cm}^{-1}$ ).



**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  $\lambda_{\text{exc}} = 780$  nm je situace obdobná, všechna spektra vykazují shodný charakter, ale ve spektrech polymerů C1 až C5 dominuje z dvojice pásů u  $1587$   $\text{cm}^{-1}$  ( $\nu_{\text{C=C}}$  v Q) a  $1598$   $\text{cm}^{-1}$  ( $\nu_{\text{C-C}}$  v B) pás při  $1587$   $\text{cm}^{-1}$ , 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  $840$   $\text{cm}^{-1}$  a zvýšením základní linie Ramanova spektra v oblasti při  $1325$   $\text{cm}^{-1}$  a  $1377$   $\text{cm}^{-1}$ , 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  $1461$   $\text{cm}^{-1}$  a se sloučením pásů při  $1587$   $\text{cm}^{-1}$  a  $1598$   $\text{cm}^{-1}$  do jednoho pásu s maximem při  $1593$   $\text{cm}^{-1}$ . Tyto změny pozorované pouze při  $\lambda_{\text{exc}} = 780$  nm ve spektrálních oblastech, kde  $\lambda_{\text{exc}} = 780$  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  $1147$   $\text{cm}^{-1}$  pozorovanou v IR spektru jeho EB formy.



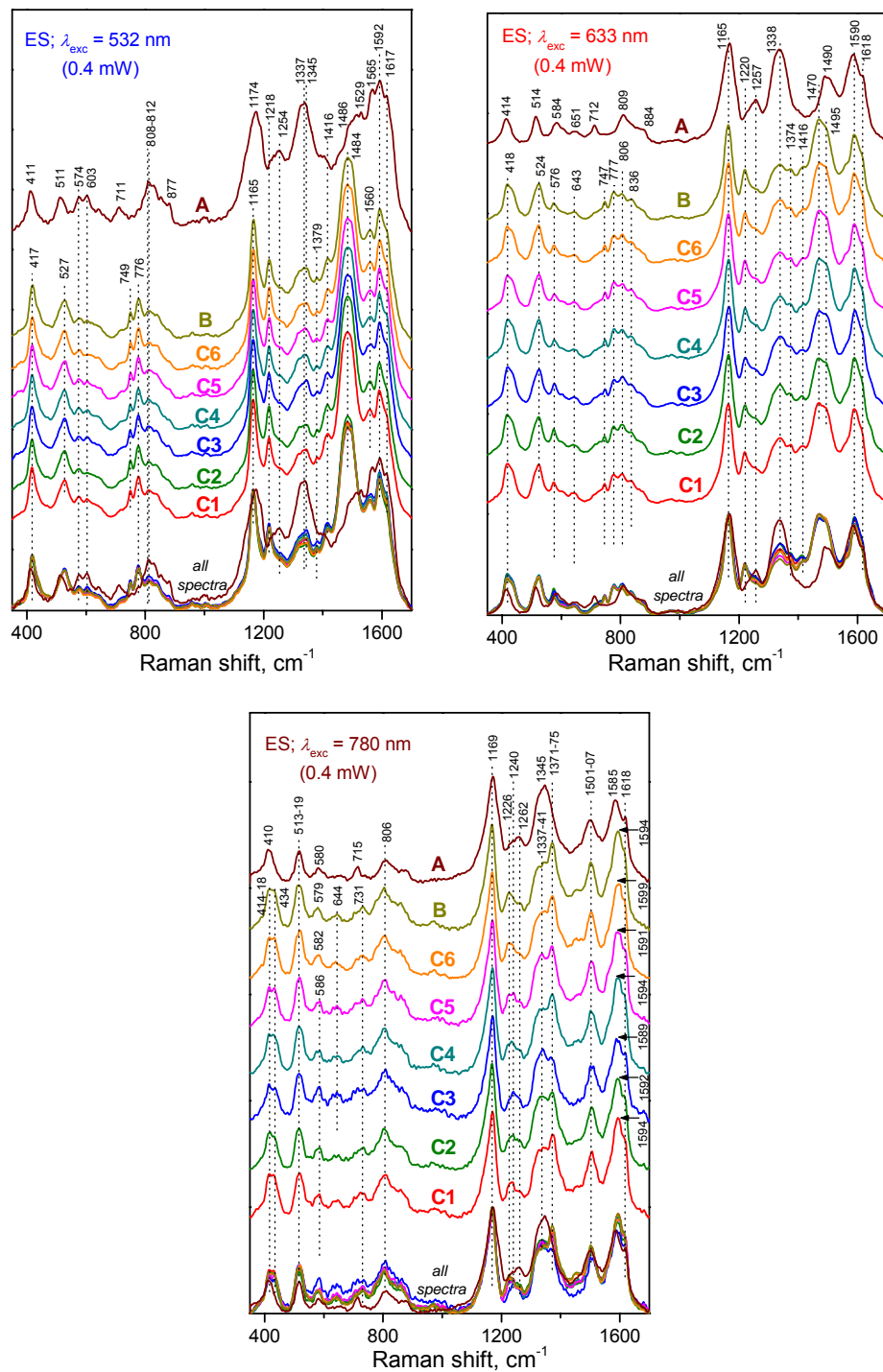
**Obr. 25:** Ramanova spektra ES forem polyanilinu připraveného peroxidisíranem amonným (A), polyanilinů připravených katalyticky (B a C1) a připravených katalyticky s postupným dávkováním peroxidu vodíku (C2 až C6). Spektra měřena při výkonech 0,1 mW ( $\lambda_{\text{exc}} = 532 \text{ nm}$ ) a 0,2 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  $1500\text{ cm}^{-1}$ , (ii) dochází k poklesu intenzity pásu u  $1250\text{ cm}^{-1}$  ( $\lambda_{exc} = 532\text{ nm}$ )/ $1259\text{ cm}^{-1}$  ( $\lambda_{exc} = 633\text{ nm}$ ) spojeného s růstem intenzity pásu u  $1220/1223\text{ cm}^{-1}$  (připisován  $\nu_{C-N}$  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  $1376\text{ cm}^{-1}$ .

I při  $\lambda_{exc} = 780\text{ nm}$  se spektrum polyanilinu **A** liší od spekter katalyticky připravených polymerů tím, že Ramanský pás příslušející  $\nu_{C-N}$  vykazuje své maximum při  $1258\text{ cm}^{-1}$  s raménkem při  $1235\text{ cm}^{-1}$ , zatímco u katalyticky připravených polyanilinů **B** a **C1** až **C6** je pozorováno maximum v této oblasti při  $1239\text{ cm}^{-1}$  s raménky při  $1226$  a  $1263\text{ cm}^{-1}$ . Rozdíly jsou patrné i v oblasti od  $1300$  do  $1400\text{ cm}^{-1}$  připisované polaronům a bipolaronům: Zatímco ve vzorku **A** je patrné pouze jedno maximum při  $1345\text{ cm}^{-1}$ , 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  $780\text{ nm}$  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  $1484\text{ cm}^{-1}$  zcela potlačen.



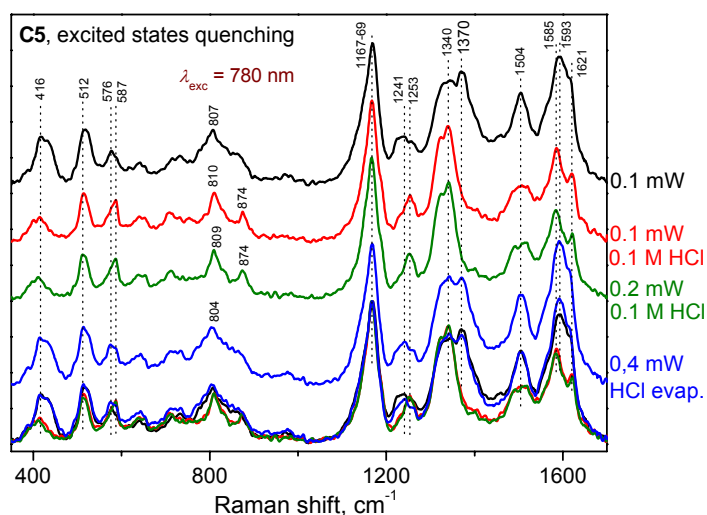
**Obr. 26:** Ramanova spektra ES forem polyanilinu připraveného peroxidisíranem amonným (A), polyanilinů připravených katalyticky (B a C1) a připravených katalyticky s postupným dávkováním peroxidu vodíku (C2 až C6). Spektra měřena při výkonu 0,4 mW.

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  $1375\text{ cm}^{-1}$ . 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  $575\text{ cm}^{-1}$  a  $1643\text{ cm}^{-1}$  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 grafitezaci struktur polymeru. Vzhledem k tomu, že v žádném z výše uvedených spekter nejsou patrna raménka při  $1643\text{ cm}^{-1}$ , 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  $1375\text{ cm}^{-1}$  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.

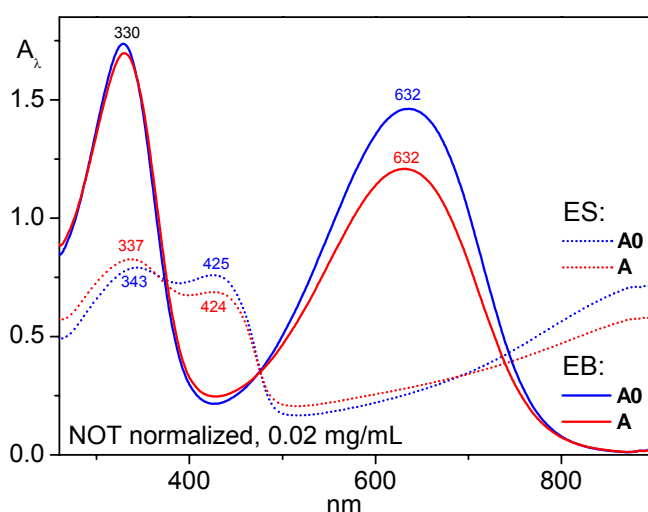


Ve spektru PANI-ES převrstveného 0,1 M HCl nejenže nebyl pás při 1370  $\text{cm}^{-1}$  rozlišen, ale došlo k zúžení pásu s maximem při 1340  $\text{cm}^{-1}$  nejen oproti běžně změřenému spektru polymeru **C5**, ale i oproti spektru stechiometricky připraveného polymeru **A**. Po vysušení vzorku se pás při 1370  $\text{cm}^{-1}$  opět objevil. Fotoindukovanému původu pásu při 1370  $\text{cm}^{-1}$  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.

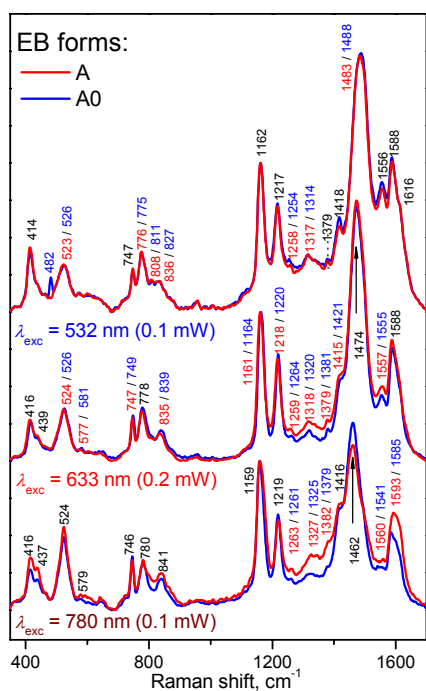
Maximální teplota při přípravě vzorku **A0** tak díky odvodu tepla z reakční směsi dosáhla hodnoty pouze 9 °C. Při syntéze vzorku **A** prováděné naopak bez jakéhokoliv externího ovlivnění teploty reakční směsi teplota dosáhla dříve uvedených 42 °C.



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

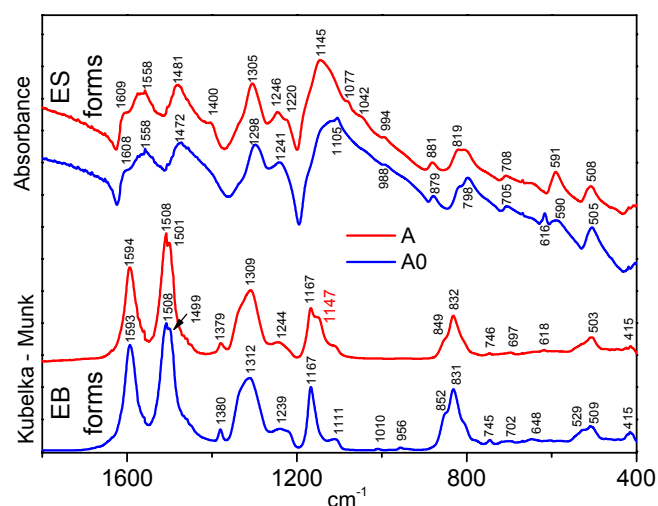
Ze srovnání UV/vis spekter polyanilinů **A0** a **A** (viz obr. 28) je patrná vyšší intenzita Q pásu u polymeru **A0**. Poměr  $A_B/A_Q$  se pro polymer **A0** blíží hodnotě 1,2, což je výrazně méně než  $A_B/A_Q = 1,44$  u vzorku **A**.

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**.

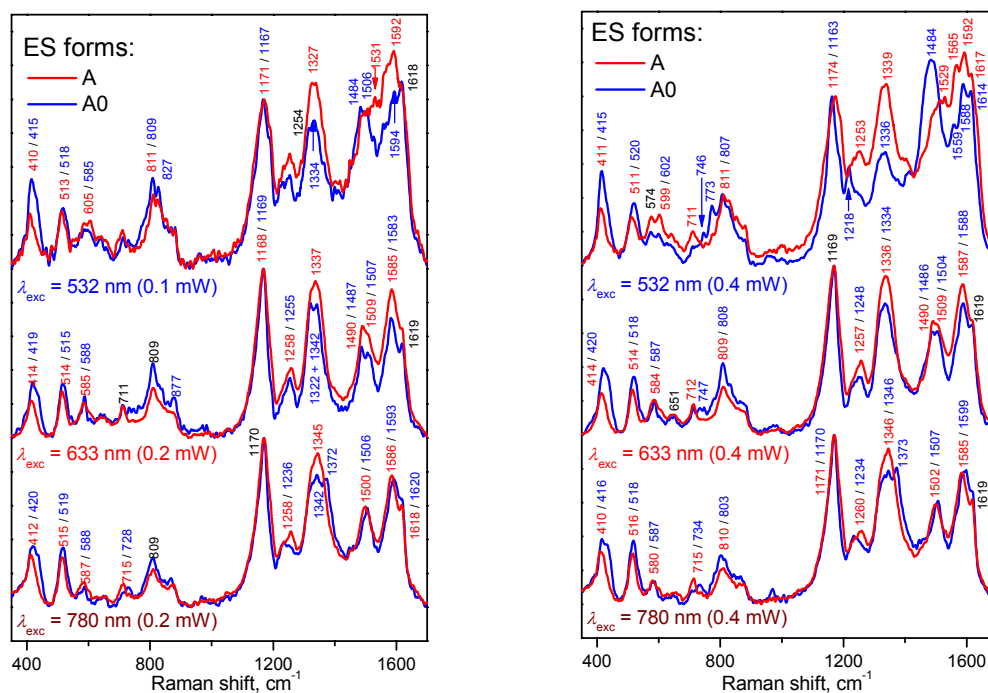


**Obr. 29:** Ramanova spektra EB forem peroxidisíranem amonným připravených vzorků **A** ( $t_{r,max} = 42$  °C) a **A0** ( $t_{r,max} = 9$  °C).

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  $1484\text{ cm}^{-1}$ ), což naznačuje podobně jako u katalyticky připravených polyanilinů **B** a **C1** až **C6** částečnou lokální deprotonizaci. Z poklesu pásů  $\nu_{C=N}$  (při  $1484\text{ cm}^{-1}$ ) vůči  $\delta_{C-H}$  (cca  $1170\text{ cm}^{-1}$ ), z posunu polohy pásu připisovaného  $\nu_{C=N}$  od  $1254\text{ cm}^{-1}$  k  $1218\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_{C=N}$  v EB) a z poklesu intenzity pásu příslušejícího polaronovým strukturám při  $1334\text{ cm}^{-1}$  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  $1373$   $\text{cm}^{-1}$ , 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  $1147$   $\text{cm}^{-1}$  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  $1375$   $\text{cm}^{-1}$  příslušející delokalizovaným polaronům.

Naproti tomu v IR spektru vzorku **A** je pás při  $1147$   $\text{cm}^{-1}$  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  $1375$   $\text{cm}^{-1}$  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  $\text{FeCl}_3$  ani samotný  $\text{H}_2\text{O}_2$  a dokonce ani  $\text{HO}^\bullet$  radikály generované reakcí  $\text{H}_2\text{O}_2$  s ionty mědi nejsou dostatečně aktivními oxidanty pro rozumně rychlou polymerizaci anilinu na polyanilin a že skutečně aktivní oxidační systém tvoří  $\text{H}_2\text{O}_2$  s katalytickým množstvím  $\text{FeCl}_3$ . Synergický účinek indikuje, že do polymerizace anilinu jsou v rozdílných stádiích polymerizace zapojeny jak ionty  $\text{Fe}^{3+}$ , tak i radikály  $\text{HO}^\bullet$  vznikající při reoxidaci  $\text{Fe}^{2+}$  iontů zpět na  $\text{Fe}^{3+}$  ionty. Na základě skutečnosti, že  $\text{FeCl}_3$  vykazuje nezanedbatelnou, byť malou, zatímco  $\text{H}_2\text{O}_2$  žádnou polymerizační aktivitu při 0 °C, byla postulována hypotéza, že klíčovou rolí  $\text{Fe}^{3+}$  iontů je oxidace aniliniových kationtů na aniliniové radikál-kationty vstupujících do spojovacích reakcí s aktivními konci rostoucích PANI řetězců. Role  $\text{HO}^\bullet$  radikálů pravděpodobně spočívá v odnímání nadbytečných vodíkových atomů z těchto aduktů. Bylo též prokázáno, že  $\text{H}_2\text{O}_2$ , 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  $\text{HO}^\bullet$  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  $\text{HO}^\bullet$ .

Modifikace polymerizačního protokolu, spočívající v rozdělení celkového množství potřebného  $\text{H}_2\text{O}_2$  do většího počtu malých dávek, aby koncentrace  $\text{H}_2\text{O}_2$  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  $\text{H}_2\text{O}_2$ . 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  $\lambda_{\text{max}}$  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  $1375 \text{ cm}^{-1}$  ( $\lambda_{\text{exc}} = 780 \text{ nm}$ ) 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 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 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.

## 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.**

# New Approaches to the Synthesis of Pure Conjugated Polymers

Jan Svoboda<sup>1</sup>, Michal Bláha<sup>1</sup>, Jan Sedláček<sup>1</sup>, Jiří Vohlídal<sup>1</sup>, Hynek Balcar<sup>2</sup>,  
Ida Mav-Golež<sup>3</sup>, Majda Žigon<sup>3</sup>

<sup>1</sup> Department of Physical and Macromolecular Chemistry, Faculty of Science, Charles University, Hlavova 8/2030, CZ-128 40 Prague 2 – Albertov, Czech Republic, vohlidal@natur.cuni.cz

<sup>2</sup> J. Heyrovský Institute of Physical Chemistry, Academy of Sciences of the Czech Republic, Dolejškova 3, CZ-182 23, Prague 8, Czech Republic

<sup>3</sup> Laboratory for Polymer Chemistry and Technology, National Institute of Chemistry, Hajdrihova 19, POB 660, SI-1001 Ljubljana, Slovenia; ida.mav@ki.si

Received 06-01-2006

## Abstract

This short-review article is based on the lecture presented at the 13th Conference on Materials and Technology held in Portorož, October 10–12, 2005 and summarizes our recent results obtained in the investigation and development of polymerization methods aimed at the synthesis of high-purity conjugated polymers, polyacetylenes and polyanilines in particular. *Part 1. Introduction* provides a survey of main procedures currently used in synthesis of conjugated polymers; *Part 2. Catalytic chain polymerizations in two-phase systems* contains a brief information on the liquid-liquid systems but mainly it deals with a preparation of mesoporous polymerization catalysts and their use and effectiveness in the synthesis of high-purity polyacetylenes. The catalyst systems obtained by anchoring of soluble, catalytically active transition-metal complexes on mesoporous supports such as polybenzimidazole beads, all-siliceous molecular sieves MCM 41, MCM 48, and SBA 15, and the sieves with inner pores modified by linkers with -NH<sub>2</sub>, -PPh<sub>2</sub> and -N(PPh<sub>2</sub>)<sub>2</sub> end groups are discussed as to their activity, stereoselectivity, re-use and transport limitations for guest macromolecules. *Part 3. Transformation of stoichiometric polymerizations to catalytic processes* mainly deals with the polymerization of aniline and its derivatives with the catalytic system Fe<sup>3+</sup>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Quality of polyanilines prepared by catalytic and stoichiometric procedures are compared and new results are presented, according to which both active species present in the reaction mixture, Fe<sup>3+</sup> ions and HO• radicals, participate in the overall mechanism, creating a synergic system. Concluding *Part 4. Conclusions, limitations and perspectives* provides a summary of results obtained including advances and limitations of these synthesis approaches and perspectives of their use and development.

**Keywords:** catalytic oxidative polymerization, coordination polymerization, conjugated polymers, functional polymers, hydrogen peroxide, immobilized catalysts, iron trichloride, mesoporous polymerization catalysts, mesoporous molecular sieves, metathesis, polyacetylenes, polyanilines, polybenzimidazole, polyvinylenes.

## 1. Introduction

For almost three decades, conjugated polymers and oligomers have been under intensive research and development as new functional materials for electronics, photonics, advanced coatings, and related applications.<sup>1,2</sup> Some conjugated polymers such as polypyrrole and polyaniline have already found practical applications in the construction of capacitors, analytical sensors, antistatic films and coatings, materials for electrostatic discharge protection, electrochromic windows, anticorrosion paints, etc. More advanced applications of conjugated polymers in the construction of electronic devices, photovoltaic cells and actuators

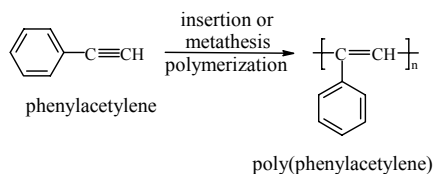
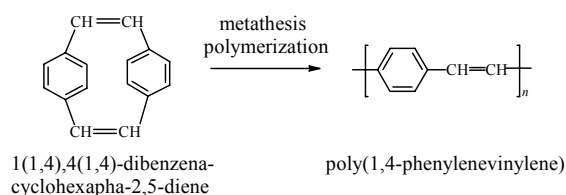
are anticipated; the first all-polymeric printed circuits and displays have recently been presented. Neat conjugated polymers are insulators or semiconductors, which, however, become conductive upon partial oxidation or reduction, also referred to as doping; in the case of polyaniline, protonation (proton doping) is also necessary.<sup>3</sup> The doping processes allow the properties of these polymers to tune from insulators to metallic conductors.

The properties of conjugated polymers important for their application in electronics are remarkably sensitive to the presence of impurities, which might act as uncontrolled dopants, traps of charge carriers, quenchers of excited states, etc. Catalyst residues

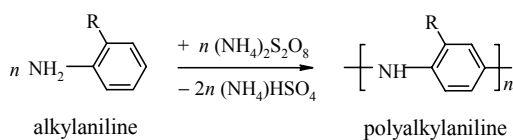
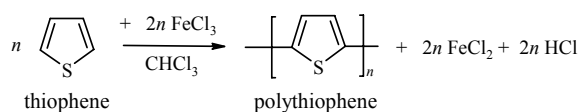
and side-products from polymer synthesis are typical contaminants of conjugated polymers and are mostly removed by repeated precipitation or by adsorption to silica or alumina or other sorbents. Both of these techniques are time consuming, of limited efficiency and, to a great extent, empirical because the chemical structure of catalyst residues is often unknown. Production of high amounts of waste solvents is another important disadvantage of this approach. Therefore, the development of new preparation procedures giving pure conjugated polymers almost free of catalyst residues and other polymerization side products is highly desirable.

There are about six types of procedures used for the preparation of conjugated polymers:

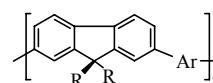
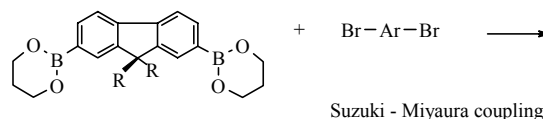
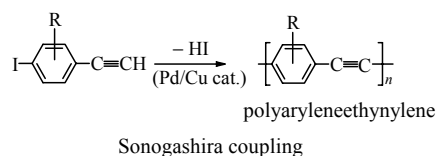
- Homogeneous coordination polymerization (catalytic chain polymerization)** of the insertion or metathesis type, mainly used for syntheses of polyvinylenes (polyacetylenes), polyphenylenevinylenes and related polymers,<sup>4</sup> for example:



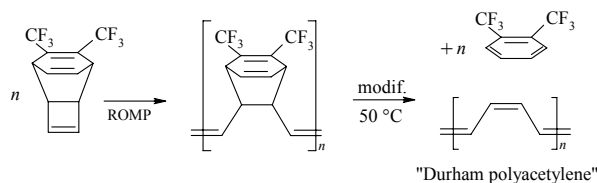
- Chemical (stoichiometric) polymerization**, typically an oxidation or dehalogenation polymerization,<sup>3</sup> in which a monomer or mixture of monomers react with the stoichiometric equivalent of a coupling agent giving the corresponding polymer and a high amount of side products. Chemical polymerization has already found applications in industrial production of polyanilines and polythiophenes, for example:



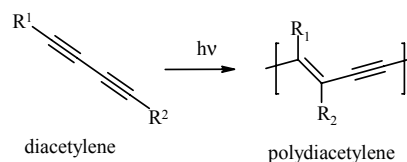
- Catalytic versions** of chemical polymerization, such as Suzuki-Miyaura, Heck and Sonogashira couplings, are frequently used to prepare polyaryleneethynylenes and fluorene polymers and copolymers.<sup>5</sup>



- Chemical transformation of a precursor polymer**, such as the transformation of poly{(5,6-bis(trifluoromethyl)bicyclo[2,2,2]octa-5,7-dienevinylene)} to poly(vinylene), also known as “Durham polyacetylene” by the retro-Diels-Alder reaction (see, e.g., chapter 13 in ref.<sup>4b</sup>):



- Electrochemical polymerization** of monomers such as aniline, pyrrole or thiophene, yielding a conducting polymer film deposited on the anode material.<sup>3</sup> This method is useful for the preparation of conducting polymer films for electronic devices such as electro-analytical sensors composed of a receptor for a particular compound anchored on a conducting polymer film. On the other hand, electropolymerization is not regarded as a method suitable for the large-scale production of conducting polymers.
- Photochemical polymerization**, which is typically used for the polymerization of diacetylenes assembled in Langmuir-Blodgett films<sup>6</sup>, for example:





The first two preparative methods have the highest innovation potential:

- homogeneous chain polymerizations can be transformed into reactions in two phase systems, allowing easy and effective separation of the catalyst residues from the polymer formed;
- stoichiometric oxidative polymerizations can be transformed into catalytic processes yielding acceptable side products.

In this contribution, we present the state of the art and our own recent results obtained in these two fields.

## 2. Catalytic Chain Polymerizations in Two-Phase Systems

A homogeneous catalytic polymerization can be transformed into a two-phase process by: (i) dissolving the catalyst in a liquid of poor miscibility with both the polymer formed and the solvent in which the polymer is dissolved, or (ii) using heterogeneous polymerization catalysts, mostly originally homogeneous catalyst anchored on a solid support.

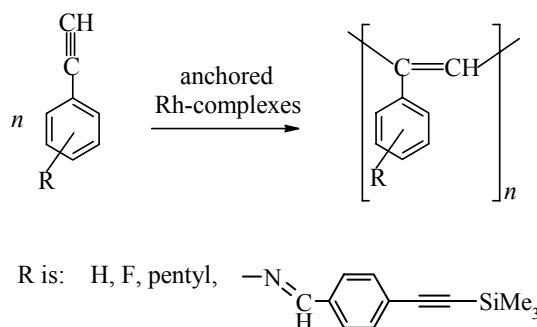
The first approach is usually accomplished by using an *ionic liquid* to form the catalytic phase of the system. To achieve an effective catalyst separation from the polymer phase, catalyst species should be ionic or ionizable and the polymer formed should be soluble in a non- or low-polarity solvent. These conditions are well fulfilled, e.g., in the polymerization of phenylacetylene and its derivatives with rhodium complexes.<sup>7</sup> The ionic liquid must be properly chosen since the polymerization activity of Rh catalysts is sensitive to the structure of both the cation and anion of the ionic liquid.

A use of *fluorocarbons* (perfluorinated hydrocarbons), which are immiscible with the majority of other solvents, represents another possibility of implementing two-phase polymerization processes of the liquid-liquid class. However, the use of fluorocarbons as solvents for the catalyst phase is much more complicated because only catalysts comprising highly fluorinated ligands are well soluble in fluorocarbons. This thermodynamic requirement makes this approach difficult since complexes bearing perfluorinated ligands are rather rare and knowledge about their catalytic activity is still quite poor.<sup>8</sup> In addition, fluorinated ligands are expensive, not easily available, and they must be selected carefully in order not to quench the activity of the catalyst.

**Anchored catalysts.** This approach consists in anchoring a homogeneous catalyst on a suitable organic or inorganic support that is easily separable from the polymer solution. Microporous supports widely used in

chemical industry cannot be applied for these purposes because micropores (diameter up to ca 1.5 nm) are too narrow to allow the macromolecules formed to escape into the surrounding solution and make active species free for a formation of further macromolecules. This was clearly demonstrated in attempts to polymerize various acetylenes with H-zeolites and Co<sup>II</sup> and Ni<sup>II</sup> exchanged zeolites. Evidence of polymer formation was obtained from Raman spectra, however, the polymers formed remained caged in zeolites and attempts to isolate them by dissolving the supports in hydrofluoric acid were unsuccessful, yielding products of the polymer hydrolysis and hydrofluorination.<sup>9</sup>

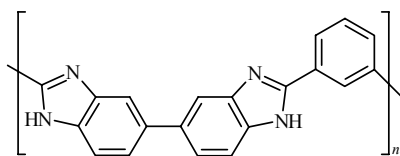
The use of mesoporous (pore diameters up to ca 50 nm) or macroporous catalyst supports can eliminate the above-mentioned transport limitations because the nanopores are large enough to enable the formed polymer molecules to escape from the support into a surrounding solution by a reptation and/or diffusion. We used this approach in the synthesis of high-purity, stereoregular polymers of substituted acetylenes. Air-stable dinuclear Rh<sup>I</sup>(diene) complexes, which are known to polymerize substituted acetylenes to *cis-transoid* polyacetylenes,<sup>4</sup> were anchored on mesoporous supports of two kinds: (i) mesoporous polybenzimidazole (PBI) beads<sup>10a</sup> with high population of pores of the diameter from 10 to 20 nm (ca. 650 m<sup>2</sup>/g),<sup>10b,c</sup> and (ii) all-siliceous mesoporous molecular sieves with practically uniform pore diameter *d* differing in the pore architecture: MCM-41 (hexagonal pore packing, *d* = 3.4 nm), MCM-48 (cubic pore packing, *d* = 3.2 nm), SBA-15 (hexagonal pore packing, *d* = 6.8 nm).<sup>11</sup> So obtained catalysts were found to polymerize various substituted acetylenes (Scheme 1) and to exhibit the same, i.e., *cis-transoid* stereoselectivity as non anchored catalysts.



**Scheme 1.** Polymerizations studied with a use of anchored rhodium-based catalysts.

**Preparation of mesoporous polymerization catalysts.** Anchoring of Rh complexes was accomplished by the direct adsorption of the complexes from THF or CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> solutions. Since Rh complexes are colored, a

course of anchoring can be easily monitored by UV/vis spectroscopy. In addition, the content of Rh in the resulting supported catalysts was determined by ICP mass spectrometry. The ICP MS method was also used to determine contamination of the prepared polymers with Rh residues as well as leaching of Rh species into the surrounding solution during the experiment (via analysis of the supernatant upon isolation of the polymer).



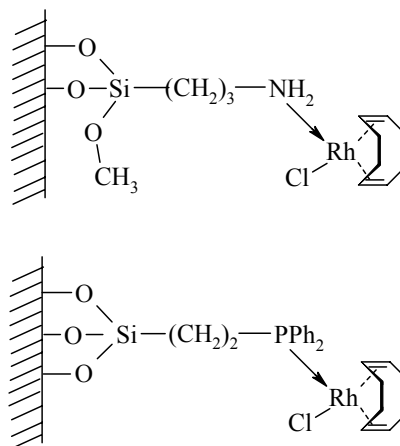
Scheme 2. Chemical structure of PBI beads

Commercially available catalytically active  $[\{\text{Rh}(\text{cod})\}_2(\mu\text{-Cl})_2]$  and  $[\{\text{Rh}(\text{nbd})\}_2(\mu\text{-Cl})_2]$  complexes (cod and nbd stand for  $\eta^2:\eta^2$ -coordinated cyclooctadiene and norbornadiene, respectively) are easily anchored onto neat mesoporous PBI beads; practically 100% anchoring is achieved at 3% loading (weight of Rh/weight of PBI).<sup>10a</sup> Analysis of the liquid phase remaining upon anchoring has shown that no compound is released into the liquid phase during the anchoring process. Consistently, the ESCA analysis of the supported catalyst has shown that chlorine atoms remain bound to the anchored Rh species. These observations indicate that, during anchoring, dinuclear Rh species are transformed into the mononuclear ones, which are then bound onto the support via the nitrogen groups of PBI. Rh complexes with  $\mu$ -methoxy bridge ligands do not anchor onto PBI.

Molecular sieves exhibit anchoring behavior different from that of PBI. Commercially available  $\mu$ -chloro Rh(diene) complexes do not anchor onto neat molecular sieves at all. On the other hand, rhodium  $\mu$ -methoxy complex  $[\{\text{Rh}(\text{cod})\}_2(\mu\text{-OMe})_2]$  is smoothly, practically totally anchored onto tested neat, all-siliceous mesoporous molecular sieves under the elimination of methanol to the liquid phase. This indicates that this anchoring proceeds via  $\text{MeO} - \text{SiO}$  ligand exchange.<sup>11a</sup>

In order to exploit easily available  $\mu$ -chloro Rh complexes in designing new mesoporous catalysts, we modified inner pores of molecular sieves by reaction with compounds such as  $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{Si}-(\text{CH}_2)_3\text{-NH}_2$ ,  $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_3\text{Si}-(\text{CH}_2)_2\text{-PPh}_2$  and  $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{Si}-(\text{CH}_2)_3\text{-N}(\text{PPh}_2)_2$ . In this way we introduced ligands coordinating to Rh species onto pore walls. The pore modification proceeds under the liberation of the corresponding alcohol (methanol or ethanol) into the liquid phase, while the following catalyst anchoring proceeds without a release of any byproduct.<sup>11b,c</sup> Typical loading of the molecular-sieve-supported catalysts that we used in our experiments was 1%. It should be mentioned

here that the alcohol liberation is not quantitative, most probably owing to the sorption of a part of formed alcohol on the support pores. Solid-state NMR analyses of the resulting hybrid catalysts show that, on average, 0.7 to 0.8 of  $\text{OCH}_3$  groups per one linker molecule remain unreacted.<sup>11c</sup> This indicates the following structures of catalyst species formed by anchoring an Rh  $\mu$ -chloro complex onto a modified molecular sieve:



Scheme 3. Assumed structures of Rh catalysts with modified molecular-sieves supports.

#### Summary of results of polymerization experiments.

The polymerizations of substituted acetylenes (phenylacetylene and its 4-pentyl-, 2-fluoro-, 4-fluoro- and 4-( $\text{Me}_3\text{Si-C}\equiv\text{C-C}_6\text{H}_4\text{CH=N-}$ ) derivatives) to readily isolable *cis-transoid* polyvinylenes were performed in batch reactors. The course of the reaction was monitored by size exclusion chromatography (SEC) of the liquid phase sampled from the reaction mixture upon short centrifugation. Catalyst leaching was monitored by the mass-spectrometry (ICP-MS) analysis of both the used supported catalyst and the isolated polymer (obtained by pouring a centrifuged reaction mixture into a twenty-fold excess of methanol). The supernatant from the polymer isolation was also analyzed for rhodium content. In addition, experiments were done to examine whether the polymerization really proceeds in the catalyst pores and does not proceed in the liquid phase: an already reacting polymerization mixture was, upon short centrifugation, split into two parts of equal volume – that containing all the supported catalyst and that free of the supported catalyst. The further course of polymerization in both mixtures was then monitored. Typically, polymerization continued in the system with the supported catalyst only, which proves that the reaction takes only part in the supported-catalyst species. Exceptionally, the polymerization also took place in the system without supported catalyst, which points to leaching of active species from the heterogeneous catalyst.

Rh(cod) complexes immobilized on mesoporous PBI, non-modified molecular sieves, and molecular sieves modified with  $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{Si}-(\text{CH}_2)_3-\text{NH}_2$  spacers exhibit good polymerization activity and provide high-*cis-transoid* polyacetylenes, same as the corresponding complexes used as homogeneous catalysts.<sup>11</sup> This proves that anchoring does not alter the product stereoselectivity of rhodium catalysts. The polymers formed, including that with 4-( $\text{Me}_3\text{Si}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}=\text{N}-$ ) ring substituents, are continuously released from the hybrid catalyst to the surrounding solvent, which allows easy polymer separation from the catalyst. Molecular weight of so prepared polymer ( $\langle M \rangle_w$  typically ranges from  $1 \cdot 10^5$  to  $3 \cdot 10^5$ ) is equal to or higher than that of the corresponding polymer prepared homogeneously. According to molecular dimensions recently determined<sup>12a</sup> for poly(phenylacetylene) and calculated<sup>12b</sup> for polyvinylene chains of various configurations, diameters of macromolecules formed exceed diameter of the host mesoporous channels mainly in the case of catalysts supported on the MCM-41 and MCM-48 molecular sieves (free-pore diameter 3.4 and 3.2 nm, respectively). This shows that the reptation mode (snake-like movement) plays important role in releasing macromolecules from pores.

The immobilized catalysts give high-purity neat polymers containing from 0.0002 to 0.0001 wt.% of Rh, which represents 0.002 – 0.015% of the catalyst used. Reference polymers prepared by corresponding homogeneous processes under comparable conditions contain from 0.01 – 0.1 wt.% of Rh (1 – 15% of the catalyst used). This means that the transformation of homogeneous processes to heterogeneous ones brings about thousand-fold reduction in the neat polymer contamination with catalyst residues. In addition, a formation of oligomers, typical side products of the polymerization of substituted acetylenes with rhodium catalysts, is also significantly reduced although not completely eliminated on anchored catalysts (vide infra).

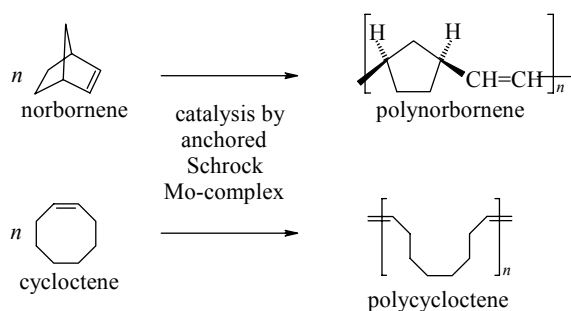
Unlike the preceding systems, Rh(cod) complexes anchored on molecular sieves modified with  $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_3\text{Si}-(\text{CH}_2)_2-\text{PPh}_2$  do not provide effective polymerization catalysts, most probably owing to too high concentration of -PPh<sub>2</sub> groups in the vicinity of the active sites. Namely, it is known that triaryl phosphines help to control homogeneous polymerization processes induced with Rh catalysts if they are applied in the equimolar amount with respect to the catalyst, and that they disturb the polymerization when used in higher amounts.<sup>4e, 13</sup> The phosphine-linker-anchored Rh catalysts can be activated towards polymerization by organic amines, which, however, also promote significant leaching of anchored rhodium species to the solvent phase, so counteracting the target intended by the catalyst anchoring.

The above-described successful results obtained

with anchored Rh(cod) complexes have not been achieved with anchored Rh(nbd) complexes. Surprisingly, the last gave considerably lower polymer yields although the parent Rh(nbd) complexes, when applied as homogeneous catalysts, show higher activity than the corresponding Rh(cod) ones. This might be explained in two ways. First, Rh(nbd) complexes are known to induce, under proper conditions, living stereoregular polymerization of substituted acetylenes,<sup>13</sup> in which kinetic-chain transfer is practically absent. Therefore, it can happen that the polymer chains formed on the anchored Rh(nbd) catalysts remain bound to active polymerization centers and thus cannot be released from the catalyst pores into the surrounding solution. However, in our experiments, we did not use reaction conditions needed for living polymerization. Another explanation consists in a formation of insoluble, so called columnar forms of polyphenylacetylenes inside pores.<sup>14a,b</sup> Molecules of substituted polyacetylenes behave as random coils in solutions,<sup>12</sup> however, if practically stereoregular, *cis-transoid* macromolecules are rapidly formed in a restricted volume element inside pores and they do not have time to undergo a partial isomerization,<sup>14c</sup> a formation of insoluble forms can be promoted.

Another key point of the development of heterogeneous polymerization catalysts is obtaining robust, recyclable catalysts for environmentally friendly and economical processes. Unfortunately, the new catalysts developed so far show a slow but continuous decrease in polymerization activity when used repeatedly.<sup>10,11</sup> The ESCA method has revealed a change in the chemical structure of anchored Rh species upon polymerization,<sup>11</sup> interpretation of which, however, is still uncertain.

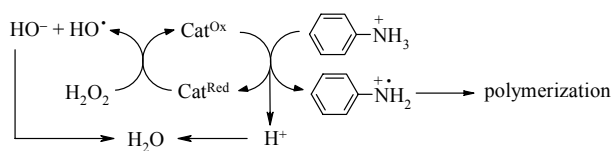
Mesoporous molecular sieves MCM-41 have also been used as a support for anchoring Mo Schrock carbene complexes  $\text{Mo}(\text{=CHCMe}_2\text{Ph})(\text{=N-2,6-}i\text{-Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3)(\text{OR})_2$ , where OR = OMe<sub>3</sub> or OMe(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, via a ligand exchange reaction with OH groups of MCM-41 by the elimination of the corresponding alcohol.<sup>15a</sup> The Mo/MCM-41 heterogeneous metathesis catalysts were found active in ROMP of cyclooctene and norbornene, as well as in metatheses of alkenes and cross-metatheses of alkenes and cycloalkenes. In the case of ROMP of cycloalkenes, chain transfer agents such as hept-1-ene or hexen-5-yl acetate can efficiently regulate the polymer molecular weight. The catalyst was found to be Mo-leaching resistant and to keep its activity unchanged upon addition of a new dose of substrate. However, a decrease in the catalytic activity was observed upon catalyst recycling, which should be ascribed to contaminants entering pores during this operation. Nevertheless, the results obtained show that such a catalyst can be effectively used for the preparation of pure soluble polymers by metathesis polymerization as well as for other metathesis reactions. Ruthenium-based mesoporous catalysts prepared by other authors showed better stability.<sup>15b</sup>



**Scheme 4.** Metathesis polymerizations studied with a use of anchored Schrock complexes.

### 3. Transformation of Chemical Polymerizations to Catalytic Processes

The replacement of chemical polymerization by a catalytic process is of potential importance mainly in the case of oxidative polymerization of anilines, pyrroles, and thiophenes, since this approach can considerably reduce contamination of neat polymers. Polyaniline (PANI) and its derivatives are routinely prepared by the stoichiometric oxidative polymerization of aniline (ANI), which gives a high amount of side products.<sup>3</sup> The most frequently used oxidant for polymerization of ANIs is ammonium peroxodisulphate, which is transformed into ammonium hydrogensulphate. Although this side product does not deteriorate properties of formed PANIs, its removal from neat PANI represents about half of cost of this product.<sup>3a</sup> We currently use this oxidant in our research of homo- and co-polymerization of various anilines carried out in the last years, in particular 2- and 3-aminobenzenesulfonic acids,<sup>16a-f</sup> 2-methoxyaniline,<sup>16c-g</sup> and 2- and 3-aminobenzoic acids.<sup>16e,f</sup> Nevertheless, it is clear that a replacement of the stoichiometric process by the catalytic one should bring about substantial improvement in the production of polyanilines and related polymers. Such process can be based on catalytic oxidation, in which the main inorganic oxidant is present in a catalytic amount and is continuously re-oxidized by a supporting oxidant such as molecular oxygen or ozone or hydrogen peroxide which itself is ultimately transformed into water during the polymerization, as depicted below for a system with H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> as supporting oxidant (Scheme 5).

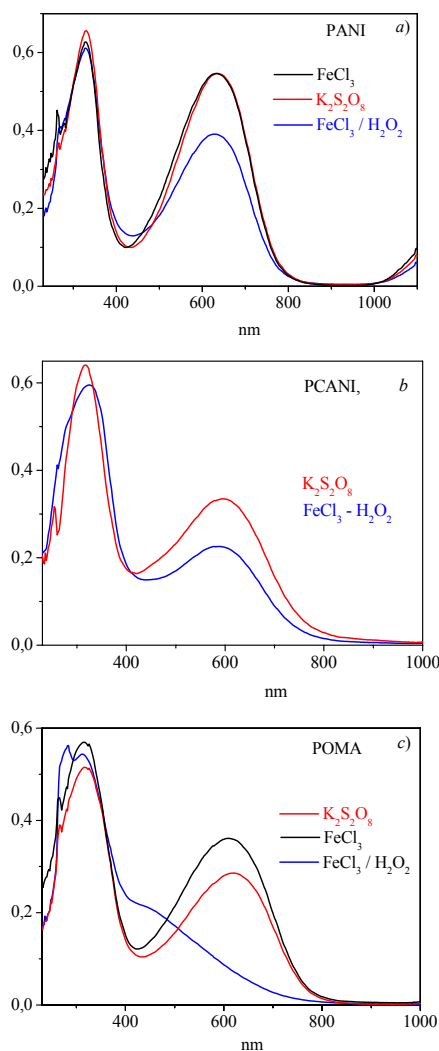


**Scheme 5.** Assumed catalytic cycle for a catalytic oxidative polymerization of ANI with a use of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

ANI has already been polymerized catalytically with (i) Cu<sup>2+</sup>/O<sub>2</sub><sup>3a</sup> and Fe<sup>3+</sup>/ozone<sup>3a, 17</sup> systems, which both show rather low polymerization activity, (ii) enzyme-based systems H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/peroxidase<sup>18</sup>, which is too expensive, and (iii) Fe<sup>3+</sup>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and Ru<sup>3+</sup>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> systems<sup>19</sup>. So far, the best results have been obtained using the Fe<sup>3+</sup>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> system, which has been used in polymerizations of aniline and its 2-ethyl and 2-propyl derivatives<sup>19</sup> to yield the corresponding polyanilines even at an Fe/aniline molar ratio of 1:500 (this ratio should be 2.5 when the half-oxidized form of polyaniline, so-called emeraldine form, is synthesized by stoichiometric chemical polymerization). Sun et al.<sup>19c,d</sup> have observed that the polymerization of aniline could also be induced by hydrogen peroxide alone at temperatures above 60 °C. Hence they proposed that, in the Fe<sup>3+</sup>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> system, iron ions induce decomposition of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> into HO· radicals, which indeed polymerize ANI. However, there are still other possible mechanisms of this reaction: (i) ANI might be polymerized with Fe<sup>3+</sup> ions and the formed Fe<sup>2+</sup> ions reoxidized by H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (Scheme 3), or (ii) both reaction modes can take part in the overall reaction (vide infra).

To obtain a better insight into this reaction system, we have examined activity of the FeCl<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and CuCl<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> systems in the polymerization of ANI, 2-methoxyaniline (OMA), and 2-chloroaniline (CANI). We found that the FeCl<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> system applied in aqueous HCl (1 M) smoothly polymerizes all studied monomers at room temperature as well as at 5 °C giving high isolated polymer yields (70 - 90%) comparable to those obtained by the stoichiometric process even at an FeCl<sub>3</sub>/aniline molar ratio of 1 : 1 000. On the other hand, the CuCl<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> system, which also decomposes H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> to HO· radicals, as well as H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> by itself, is practically inactive at room temperature. This clearly indicates that the presence of Fe<sup>3+</sup> species in the reaction mixture is essential for the oxidative polymerization of aniline and aniline derivatives, i.e., that Fe<sup>3+</sup> ions are key oxidants in this process.

Although results of catalytic polymerization experiments are very promising, quality of so prepared polymers is lower than that of polyanilines prepared by stoichiometric processes. Typical UV/vis spectra of PANIs prepared using various oxidation systems (Fig. 1) show that the FeCl<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> system polymerizes ANI and CANI to the emeraldine forms, which, however, show lower intensity of the Q-band (band at ca 600 nm assigned to quinoid units)<sup>16b,20</sup> compared to that observed for PANIs prepared stoichiometrically. Consistently, also conductivity of the polymers prepared with the Fe<sup>3+</sup>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> system reaches only 10% to 50% ( $\sigma \approx 0.5$  S/cm) of that observed for stoichiometrically prepared polymers.<sup>3d</sup>



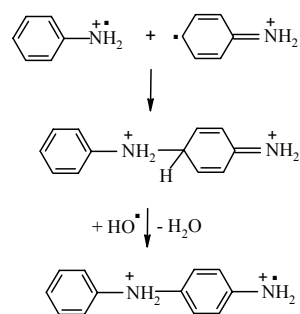
**Figure 1.** UV/vis spectra of: a) PANI, b) PCANI and c) POMA samples prepared by various procedures

Characteristics of catalytically prepared poly(OMA) (POMA) are still worse: (i) the Q-band is not developed in its UV/vis spectrum (Fig. 1c), and (ii) POMA does not become conductive upon doping with HCl ( $\sigma \approx 10^{-11}$  S/cm). Surprisingly, no principal difference can be observed between both FTIR and FT Raman spectra of POMA samples prepared by the catalytic and stoichiometric procedures, respectively. However, broadening of the signal of aromatic protons in the  $^1\text{H NMR}$  spectrum of POMA prepared using the  $\text{FeCl}_3/\text{H}_2\text{O}_2$  system indicates the presence of more than three types of benzene rings and a broad signal at 3.7 ppm indicates the presence of free amino groups and oxymethylene units in this polymer. These observations can be explained by the partial oxidation of  $\text{CH}_3$  groups of the monomer molecules and transformation of the oxidized monomer molecules into  $-\text{O}-\text{CH}_2-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-$  units incorporated in POMA chains. Such units interrupt the main chain conjugation, which is consistent

with the deteriorated conductivity of this polymer. It is quite probable that such units are formed through oxidation of the methyl groups induced by hydroxyl radicals formed as a side product in the reoxidation of the main oxidant (see Scheme 5).

The above observations indicate that PANIs prepared catalytically contain relatively high number of structure defects deteriorating their functional properties, and that the amount of these defects is a function of the ring substituents of PANI chains. Unsubstituted PANI and PCANI with electron-withdrawing chlorine substituent contain substantially lower number of structure defects compared to POMA carrying electron-donating  $-\text{OCH}_3$  substituents. Also it is notable that POMA prepared by stoichiometric polymerization with  $\text{FeCl}_3$  exhibits the Q-band intensity higher than POMA prepared with peroxodisulphate, which is also well known initiator of radical reactions. This fact supports the hypothesis that side reactions of free  $\text{HO}^\bullet$  radicals are responsible for creation of defects deteriorating functional properties of catalytically prepared PANIs.

Valuable information can be drawn from the found stoichiometry of the catalytic polymerization. For ANI to be polymerized to the emeraldine form, 2.5 equivalents of the oxidant per one ANI equivalent are needed.<sup>3c</sup> The  $[\text{H}_2\text{O}_2]/[\text{ANI}]$  mole ratio equal to 1.25 was found to be sufficient to accomplish total polymerization of ANIs with  $\text{FeCl}_3/\text{H}_2\text{O}_2$  system. It means that  $\text{HO}^\bullet$  radicals formed as side product of the reoxidation of  $\text{Fe}^{2+}$  ions (see Scheme 1) really participate as oxidant species in the overall polymerization process. The above-stated observation that neither  $\text{H}_2\text{O}_2$  by itself nor  $\text{CuCl}_2/\text{H}_2\text{O}_2$  polymerize ANI at temperatures up to 20 °C indicates that the presence  $\text{FeCl}_3$  is essential for starting the polymerization, i.e., it is essential for the oxidation of anilinium ions (Scheme 3). Hence it can be suggested that  $\text{HO}^\bullet$  radicals act as oxidant in further steps of ANI polymerization, most probably in the dehydrogenation of the intermediate formed in the combination of two anilinium or anilinium and polyanilinium cation-radicals (Scheme 6).



**Scheme 6.** Possible role of  $\text{H}_2\text{O}_2$  in the catalytic polymerization of ANI with the system  $\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2$ .

Another notable observation is that at temperatures about 5 °C a stoichiometric polymerization with  $\text{FeCl}_3$  gives only about 3% yield of PANI (MW = 6 000) and about 20% yield of POMA (MW = 8 000) within two days, whereas the catalytic polymerization with  $\text{FeCl}_3/\text{H}_2\text{O}_2$  gives the yield about 80% for both polymers (MW is 31 000 for PANI and 3 200 for POMA). This suggests that, at lowered temperatures, the ability of  $\text{Fe}^{3+}$  ions to eliminate ring-hydrogen from the last-inbuilt monomeric unit is insufficient (Scheme 4). This is most probably the reason of the low to negligible polymerization activity of  $\text{FeCl}_3$  observed at lowered temperatures.<sup>3a</sup> It can be concluded that  $\text{Fe}^{3+}$  ions and  $\text{HO}^\bullet$  radicals actually form a synergic system, in which iron ions are key component in the first stage and  $\text{HO}^\bullet$  radicals in the second stage of the incorporation of an ANI unit into a PANI chain.

#### 4. Conclusions, Limitations and Perspectives

There is no doubt that purity is one of the most important factors for obtaining conjugated polymers with desired functional properties. It is also clear that a decrease in a contamination of crude, as synthesized polymers is perhaps the most effective way toward high-purity final materials. Results of recent investigations summarized in this paper points to possibilities as well as limitations of two advanced preparative approaches to the synthesis of pure conjugated polymers, which are based on transformations of (i) homogeneous catalytic processes into heterogeneous ones, and (ii) stoichiometric (chemical) processes into catalytic ones.

Heterogeneous processes based on the transformations ad (i) provide polymers that are almost free of catalyst residues and enable easy separation of the catalyst from the polymer formed. On the other hand, this method has limitations summarized below:

- It is applicable for the synthesis of soluble polymers only.
- It requires a use of mesoporous supports for anchoring the active catalyst to eliminate transport limitations of bulky macromolecules inside pores. Nevertheless, a diameter of the support pores needs not be as high as the static diameters of formed macromolecules because the reptation of macromolecules participates in their release from the pores.
- In some cases also a chemical modification of inner pore walls is needed to make anchoring of catalyst species possible. On the other hand, such modification can be exploited as a method of tuning

the chemical surroundings of active species towards their more effective function as well as increased long-time stability.

- The method cannot be used for a design of living polymerization systems in which growing polymer chains are solidly linked to active species.
- Besides, this method is not favorable for the preparation of highly stereoregular polymers, which can undergo a rapid crystallization in restricted volume elements inside pores.

Polymerizations with anchored catalysts can be potentially applied not only for the synthesis of high-purity polyacetylenes but also for syntheses of other high-purity polymers, maybe for polymers with applications in medicine and pharmacology, too. However, such an application requires further detailed study in which a fulfillment of pharmacological limits for contaminants of various kinds needs to be examined.

Relatively low attention has been paid to the catalytic oxidative polymerization of ANI despite that this process is known for ca. fourteen years<sup>19</sup>. As a result, the contemporary knowledge on this process is rather poor. Although it is not mentioned in published papers, PANIs prepared by catalytic processes exhibit worse quality compared to polymers prepared by stoichiometric reactions, mainly evidenced by the lowered conductivity, lowered intensity of Q-band in UV/vis spectra and increased content of structure defects, at least according to our observations. It seems clear that roots of these defects lie in side reactions of the catalytic oxidation, the mechanism of which is yet not well understood.

Our observations collected till now point to high complexity of the catalytic reaction. It is obvious that both kinds of oxidant species present in the reaction mixture,  $\text{Fe}^{3+}$  ions and  $\text{HO}^\bullet$  radicals, participate in the overall mechanism, creating a synergic reaction system. As to the roles of individual oxidants,  $\text{Fe}^{3+}$  ions are crucial for starting the polymerization (oxidation of anilinium ions) while  $\text{HO}^\bullet$  radicals seems to be highly active mainly at the dehydrogenation of intermediates formed in the combination of ion-radicals. Unfortunately,  $\text{HO}^\bullet$  radicals most probably enter yet not well-recognized side reactions leading to structure defects deteriorating functional properties of PANIs. Better knowledge on the fate of  $\text{HO}^\bullet$  and other radicals occurring in the reaction system should open a way to a desired improvement of properties of catalytically prepared PANIs.

As we have found, the content of structure defects in catalytically prepared PANIs is a function of the ring substituent; this content is low in unsubstituted PANI and CPANI carrying electron-withdrawing Cl substituent, whereas it is high in POMA with electron-donating  $-\text{OCH}_3$  substituents. Taking into account

requirements for diverse applications of PANI, it can be concluded that the quality of catalytically prepared PANI is acceptable for its applications in the fields of anticorrosion and perhaps also antistatic coatings, whereas it is insufficient for more advanced applications in the field of electronics. Nevertheless, there is a space for improvement of the already known catalytic polymerization procedures toward lowering the undesirable reactions of radicals to an acceptable level and/or introduction of new, low-cost catalytic systems for oxidative polymerization of ANIs. Advances in these fields might bring about a breakthrough in this area of science of steadily increasing practical importance.

## 5. Acknowledgements

Financial support of the Czech Science Foundation (projects 104/06/1087 and 203/05/2194), the Ministry of Higher Education, Science and Technology of the Republic of Slovenia and Slovenian Research Agency (program P2-145), and the Czech-Slovenian program Kontakt (18/2005-06) is greatly acknowledged. Co-authors J. Svoboda and M. Bláha are indebted to the Czech Science Foundation for the fellowship (project 203/03/H140).

## 6. References

- a) G. Hadziioannou, P. F. van Hutten (Eds.) *Semiconducting Polymers, Chemistry, Physics and Engineering*, Wiley-VCH, Weinheim, **2000**; b) R. Farchioni, G. Grosso, G. (Eds.) *Organic Electronic Materials; Conjugated Polymers and Low Molecular Weight Organic Solids*, Springer Series in Materials Science. Vol. 41, Berlin, **2001**.
- a) B. Z. Tang, J. W. Y. Lam, *Acc. Chem. Res.* **2005**, *38*, 745–754; b) J. L. Bredas, D. Beljonne, V. Coropceanu, J. Cornil, *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 4971–5003; c) Y. S. Gal, S. H. Jin, H. S. Lee, S. Y. Kim, *Macromol. Res.* **2005**, *13*, 491–498;
- a) N. Toshima, S. Hara, *Prog. Polym. Sci.* **1995**, *20*, 155–183; b) J. Stejskal, P. Kratochvíl, A. D. Jenkins, *Collect. Czech. Chem. Commun.* **1995**, *60*, 1747–1755; c) A. G. MacDiarmid, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2001**, *40*, 2581–2590; d) J. Stejskal, R. G. Gilbert, *Pure Appl. Chem.* **2002**, *74*, 857–867.
- a) Shirakawa H., Masuda T., Takeda K.: in S. Patai, ed., *The Chemistry of Tripple-Bonded Functional Groups*, Supplement C2, Wiley, New York, 1994, Chapter 17, pp. 945–1016; b) K. J. Ivin, J. C. Mol *Olefin Metathesis and Metathesis Polymerization*, Academic Press, San Diego, 1997; c) U. H. F. Bunz, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 1605–1644; d) J. Vohlídál, J. Sedláček, M. Žigon, *Kovine Zlitine Tehnol.* **1997**, *31*, 581–586; e) J. Sedláček, J. Vohlídál, *Collect. Czech. Chem. Commun.* **2003**, *68*, 1745–1790;
- f) M. G. Mayershofer, O. Nuyken, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **2005**, *43*, 5723–5747.
- a) A. Kraft, A. C. Grimsdale, A. B. Holmes, *Angew. Chem., Int. Ed.* **1998**, *37*, 402; b) M. J. Leclerc, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **2001**, *39*, 2867–2873; c) O. Lavastre, S. Cabioch., P. H. Dixneuf, J. Vohlídál, *Tetrahedron*, **1997**, *53*, 7595–7604.
- a) A. Sarkar, S. Okada, H. Matsuzawa, H. Matsuda, H. Nakanishi, *J. Mater. Chem.* **2000**, *10*, 819–828; b) Y. M. Zhao, K. Campbell, R. R. Tykwinski, *J. Org. Chem.* **2002**, *67*, 336–344; c) R. R. Tykwinski, Y. M. Zhao, *Synlett* **2002**, 1939–1953.
- a) P. Mastrorilli, C. F. Nobile, V. Gallo, G. P. Suranna, G. Farinola, *J. Mol. Cat. A-Chem.* **2002**, *184*, 73–78; b) A. M. Trzeciak, J. J. Ziolkowski, *Appl. Organometal. Chem.* **2004**, *18*, 124–129.
- a) J. Čermák, K. Auerová, H. T. T. Nguyen, V. Blechta, P. Vojtíšek, J. Kvičala, *Collect. Czech. Chem. Commun.* **2001**, *66*, 381–396; b) J. Čermák, L. Štátná, J. Sýkora, I. Čísařová, J. Kvičala, *Organometallics* **2004**, *23*, 2850–2854.
- a) P. K. Dutta, M. Puri, *J. Catal.* **1988**, *111*, 453–456; b) S. D. Cox, G. D. Stucky, *J. Phys. Chem.* **1991**, *95*, 710–720; c) S. Bordiga, G. Ricchiardi, G. Spoto, D. Scarano, L. Carnelli, A. Zecchina, C. O. Areán, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **1993**, *89*, 1843–1855; d) C. Pereira, G. T. Kokotailo, R. J. Gorte, *J. Phys. Chem.* **1991**, *95*, 705–709.
- a) J. Sedláček, M. Pacovská, D. Rédrová, H. Balcar, A. Biffis, B. Corain, J. Vohlídál, *Chem. Eur. J.* **2002**, *8*, 366–371; b) A. D'Archivio, L. Galantini, A. Biffis, K. Jeřábek, B. Corain, *Chem. Eur. J.* **2000**, *6*, 794–799; c) D. C. Sherrington, C. Olason, *React. Funct. Polym.* **1999**, *42*, 163–172.
- a) H. Balcar, J. Sedláček, J. Čejka, J. Vohlídál, *Macromol. Rapid Commun.* **2002**, *23*, 32–37; b) H. Balcar, J. Čejka, J. Sedláček, J. Svoboda, J. Zedník, Z. Bastl, V. Bosáček, J. Vohlídál, *J. Mol. Catal. A-Chem.* **2003**, *203*, 287–298; c) H. Balcar, J. Sedláček, J. Svoboda, N. Žilková, J. Vohlídál, M. Pacovská, *Collect. Czech. Chem. Commun.* **2003**, *68*, 1861–1876.
- a) D. Rédrová, J. Sedláček, M. Žigon, J. Vohlídál, *Collect. Czech. Chem. Commun.* **2005**, *70*, 1787–1798; b) J. Vohlídál, *Macromol. Chem. Phys.* **2006**, *207*, 224–230.
- a) Y. Kishimoto, P. Eckerle, T. Miyatake, M. Kainosho, A. Ono, T. Ikariya, R. Noyori, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 12035–12044; b) M. Isomura, Y. Misumi, T. Masuda, *Polym. Bull.* **2000**, *45*, 335–339; c) M. Miyake, Y. Misumi, T. Masuda, *Macromolecules* **2000**, *33*, 6636–6639; d) A. Nakazato, I. Saeed, T. Katsumata, M. Shiotsuki, T. Masuda, J. Zedník, J. Vohlídál, *J. Polym. Sci. Polym. Chem.* **2005**, *43*, 4530–4536.
- a) W. Yang, M. Tabata, S. Kobayashi, K. Yokota, A. Shimizu, *Polym. J.* **1991**, *23*, 1135–1138; b) Y. Mawatari, M. Tabata, T. Sone, K. Ito, Y. Sadahiro, *Macromolecules*, **2001**, *34*, 3776–3782; c) V. Percec, J. G. Rudick, P. Nombel,

- W. Buchowicz, *J. Polym. Sci. Polym. Chem.* **2002**, *40*, 3212–3220.
15. a) H. Balcar, N. Žilková, J. Sedláček, J. Zedník, *J. Mol. Catal. A-Chem.* **2005**, *232*, 53–58; b) B. De Clercq, F. Lefebvre, F. Verpoort, *Appl. Catal. A-General* **2003**, *247*, 345–364.
16. a) I. Mav, M. Žigon, A. Šebenik, *Synth. Met.* **1999**, *101*, 717–718; b) I. Mav, M. Žigon, A. Šebenik, J. Vohlídál, *J. Polym. Sci. Polym. Chem.*, **2000**, *38*, 3390–3398; c) I. Mav, M. Žigon, *Polym. Bull.* **2000**, *45*, 61–68; d) I. Mav, M. Žigon, *J. Polym. Sci. Polym. Chem.*, **2001**, *39*, 2482–2493; e) I. Mav, M. Žigon, *Synth. Met.* **2001**, *119*, 145–146; f) I. Mav, M. Žigon, *Polym. Int.* **2002**, *51*, 1072–1078; g) I. Mav, M. Žigon, *J. Polym. Sci. Polym. Chem.*, **2001**, *39*, 2471–2481.
17. a) N. Toshima, H. Yan, M. Kajita, Y. Honda, N. Ohno, *Chem. Lett.* **2000**, 1428–1429; H. Yan, M. Kajita, N. Toshima, *Macromol. Mater. Eng.* **2002**, *287*, 503–508.
18. a) W. Liu, J. Kumar, S. Tripathy, J. Senecal, L. Samuelson, *Synth. Met.* **1999**, *100*, 71–78; b) R. Nagarajan, S. Tripathy, J. Kumar, F. F. Bruno, L. Samuelson, *Macromolecules* **2000**, *33*, 9542–9547; c) I. Y. Sakharov, A. C. Vorobiev, J. J. C. Leon, *Enzyme Microb. Tech.* **2003**, *33*, 661; c) 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* **2005**, *6*, 1360–1366; d) Z. Jin, Y. X. Su, Y. X. Duan, *Synth. Met.* **2001**, *122*, 237–242; e) S. Alvarez, S. Manolache, F. Denes, *J. Appl. Polym. Sci.* **2003**, *88*, 369–379; f) S. Takamuku, Y. Takeoka, M. Rikukawa, *Synth. Met.* **2003**, *135*, 331–332.
19. a) D. K. Moon, K. Osakada, T. Maruyama, T. Yamamoto, *Makromol. Chem.* **1992**, *193*, 1723–1728; b) C. F. Liu, D. K. Moon, T. Maruyama, T. Yamamoto, *Polym. J.* **1993**, *25*, 775–779; c) Z. Sun, Y. Geng, J. Li, X. Jing, F. Wang, *Synth. Met.* **1997**, *84*, 99–100; d) Z. Sun, Y. Geng, J. Li, X. Jing, F. Wang, *J. Appl. Polym. Sci.* **1999**, *72*, 1077–1084; e) P. K. Tandon, R. Baboo, A. K. Singh, G. Purwar, M. Purwar, *Appl. Organomet. Chem.* **2005**, *19* 1079–1082.
20. a) J. E. Albuquerque, L. H. C. Mattoso, D. T. Balogh, R. M. Faria, J. G. Masters, A. G. MacDiarmid, *Synth. Met.* **2000**, *113*, 19–24; b) I. Mav, M. Žigon, J. Vohlídál, *Macromol. Symp.* **2004**, *212*, 307–315.

## Povzetek

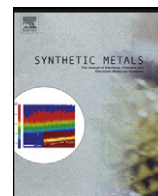
Vsebina kratkega preglednega članka je bila tematika predavanja na 13. konferenci o materialih in tehnologijah v Portorožu, 10.-12. oktobra 2005, in povzema dosežke naših laboratorijev na področju raziskav in razvoja sinteze konjugiranih polimerov visoke čistote, predvsem poliacetilenov in polianilinov. V uvodu je podan pregled pomembnejših postopkov, ki se trenutno uporabljajo za sintezo konjugiranih polimerov. Poglavje o katalitski verižni polimerizaciji v dvofaznih sistemih podaja jedrnat informacijo o sistemih tekoče-tekoče s poudarkom na pripravi mezoporoznih katalizatorjev ter njihovi uporabi in učinkovitosti za sintezo poliacetilenov visoke čistote. Za katalitske sisteme, ki so bili pripravljene z imobilizacijo topnih, katalitsko aktivnih kompleksov kovin prehoda na mezoporoznih nosilcih, je bila raziskana katalitska učinkovitost, stereoselektivnost, ponovna uporaba in omejitve pri transportu makromolekul. Za nosilce so bili uporabljeni polibenzimidazol, molekularna sita iz silicijevega dioksida MCM 41, MCM 48 in SBA 15 in molekularna sita, pri katerih je bila notranjost por modificirana s spojinami s končnimi skupinami  $-NH_2$ ,  $-PPh_2$  in  $-N(PPh_2)$ . Poglavje pretvorbe stehiometričnih polimerizacij v katalitske procese obravnava predvsem polimerizacijo anilina in njegovih derivatov s katalitskim sistemom  $Fe^{3+}/H_2O_2$ . Podana je primerjava lastnosti polianilinov, pripravljenih po katalitski in stehiometrični polimerizaciji. Glede na rezultate je razvidno, da so aktivne zvrsti v reakcijski mešanici ioni  $Fe^{3+}$  in radikali  $HO^{\bullet}$ , ki v sinergiji sodelujejo pri polimerizaciji. V zaključnem delu je podan povzetek rezultatov naših raziskav z nakazanimi prednostmi in omejitvami sinteznih pristopov ter perspektive za njihovo uporabo in nadaljnji razvoj.





## 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**.



# Polyaniline synthesis with iron(III) chloride–hydrogen peroxide catalyst system: Reaction course and polymer structure study

Michal Bláha<sup>a,\*</sup>, Martina Riesová<sup>a</sup>, Jiří Zedník<sup>a</sup>, Alojz Anžlovar<sup>b</sup>, Majda Žigon<sup>b</sup>, Jiří Vohlídal<sup>a</sup>

<sup>a</sup> Charles University in Prague, Faculty of Science, Department of Physical and Macromolecular Chemistry, Hlavova 2030, CZ-128 40 Prague, Czech Republic

<sup>b</sup> National Institute of Chemistry, Laboratory of Polymer Chemistry and Technology, Hajdrihova 19, SI-1000 Ljubljana, Slovenia

## ARTICLE INFO

### Article history:

Received 15 October 2010

Received in revised form 28 March 2011

Accepted 11 April 2011

Available online 10 May 2011

### Keywords:

Catalytic oxidative polymerization

Conducting polymer

Hydrogen peroxide

Iron(III) chloride

Polyaniline

## ABSTRACT

We report on the catalytic polymerization of aniline (ANI) with  $\text{FeCl}_3/\text{H}_2\text{O}_2$  system, which can considerably lower contamination of 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 approximately 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  $\text{H}_2\text{O}_2$  depletion from the system. Total consumption of  $\text{H}_2\text{O}_2$  exceeded its consumption necessary on ANI polymerization, which proves partial decomposition of  $\text{H}_2\text{O}_2$  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  $\text{H}_2\text{O}_2$ .

© 2011 Elsevier B.V. All rights reserved.

## 1. Introduction

Polyaniline (PANI) and ring-substituted PANIs are well-known conducting functional polymers [1,2] that are routinely prepared by the stoichiometric oxidative polymerization of aniline (ANI) and its derivatives with ammonium peroxodisulfate (APS) [3,4]. This reaction gives, in addition to PANI in the emeraldine salt (ES) state, a high amount of ammonium hydrogensulfate (2.5 mol/1 mol of reacted ANI) as byproduct [4–6]. Though this byproduct does not deteriorate functional properties of PANI, its removal from neat PANI represents about one half of the PANI cost [7]. Therefore, the development of preparative processes that can reduce contamination of formed PANI with byproducts is of importance, since it can potentially bring about considerable savings.

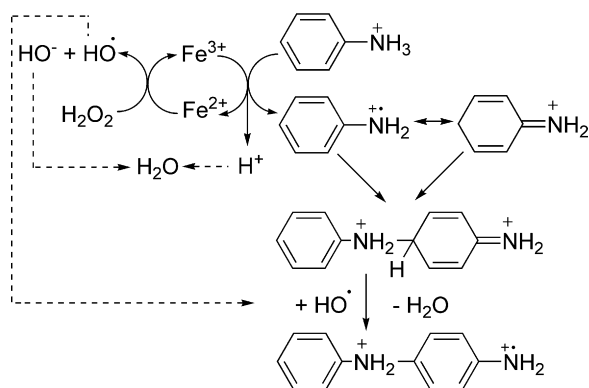
A replacement of APS with  $\text{H}_2\text{O}_2$ , which ideally gives water as the side product, was found to be ineffective.  $\text{H}_2\text{O}_2$  did not polymerize ANI at 0 °C; it gave a very low PANI yield at room temperature [8,9] and, at 60 °C, the polymerization was fast but gave PANI of very poor quality [10]. The ANI polymerization in a satu-

rated NaCl solution gave PANI of acceptable quality but in a low yield and, of course, contaminated with NaCl [11] (that polymerization was started at 50 °C and the reaction mixture was cooled down to room temperature upon addition of  $\text{H}_2\text{O}_2$ ). Catalytic processes giving water as byproduct are more promising. Catalytic ANI polymerization (partly reviewed in Ref. [12]) was accomplished with catalytic systems such as  $\text{Cu}^{2+}/\text{O}_2$  [7,13],  $\text{Fe}^{3+}/\text{O}_3$  [7,14,15],  $\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2$  [9,10,16–21],  $\text{Ru}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2$  [22],  $\text{Cu(II) scorpionate}/\text{H}_2\text{O}_2$  [23,24] and various peroxidase/ $\text{H}_2\text{O}_2$  systems [25–32]. From these systems  $\text{Fe}^{2+(3+)}/\text{H}_2\text{O}_2$  exhibits top efficiency. It polymerizes ANI even at the Fe/ANI molar ratio below 1/500 (note that  $\text{Fe}^{3+}/\text{ANI}$  ratio of 2.5 is needed for an ideal ANI transformation to PANI ES with stoichiometric polymerization with  $\text{Fe}^{3+}$  ions).

Concerning the mechanism of PANI polymerization with  $\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2$  system, Sun et al. suggested that  $\text{HO}^\bullet$  radicals formed by decomposition of  $\text{H}_2\text{O}_2$  with iron ions are real oxidants in this polymerization [10,16]. However, there are at least two other possible explanations: (i) real oxidants are  $\text{Fe}^{3+}$  ions that are permanently restored by oxidation of  $\text{Fe}^{2+}$  ions with  $\text{H}_2\text{O}_2$  or  $\text{HO}^\bullet$  radicals, and (ii) both  $\text{Fe}^{3+}$  ions and  $\text{HO}^\bullet$  radicals are active oxidants (Scheme 1). Comparative study of the catalytic (with  $\text{FeCl}_3/\text{H}_2\text{O}_2$  and  $\text{CuCl}_2/\text{H}_2\text{O}_2$ ) and stoichiometric (with  $\text{FeCl}_3$  and  $\text{H}_2\text{O}_2$ ) ANI polymerization has shown that  $\text{Fe}^{3+}$  ions and  $\text{HO}^\bullet$  radicals form

\* Corresponding author. Tel.: +420 221 951 311; fax: +420 2 2491 9752.

E-mail address: [Michal.Blaha@csop.cz](mailto:Michal.Blaha@csop.cz) (M. Bláha).



**Scheme 1.** Scheme proposed for ANI polymerization with  $\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2$  system.

a synergic system in which  $\text{Fe}^{3+}$  ions most probably play a key role in the oxidation of ANI molecules to radical-cations, whereas  $\text{HO}^\bullet$  radicals significantly contribute mainly in later stage of an ANI molecule incorporation into a PANI chain (Scheme 1) [9]. This means that  $\text{H}_2\text{O}_2$  ideally acts as a two-electron oxidant in ANI polymerization [9] (Scheme 1); therefore, the ideal stoichiometric molar ratio  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{ANI}$ :  $r = 1.25$  provided that radicals  $\text{HO}^\bullet$  do not undergo a side reaction.

PANIs prepared with  $\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2$  exhibit not only lower conductivity but also lower UV/vis absorbance ratio  $A_Q/A_B$  (for Q-band and B-band see Section 3.3) compared to a standard PANI prepared with APS [20]. Zhu et al. [20] attributed the lowered ratio  $A_Q/A_B$  to an over-oxidation of PANIs prepared with  $\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2$ . In a more general sense, a decrease in the ratio  $A_Q/A_B$  indicates the presence of some structure defects and/or proton self-doping of PANI [33–37]. Structure defects present in a catalytically prepared PANI should be closely related to the catalytic polymerization process. Therefore, we carried out a more detailed study on ANI polymerization with the  $\text{FeCl}_3/\text{H}_2\text{O}_2$  system in order to get an insight into the course of this process and to get new information on the character and origin of structural defects in so prepared PANIs. The results obtained are reported in this paper.

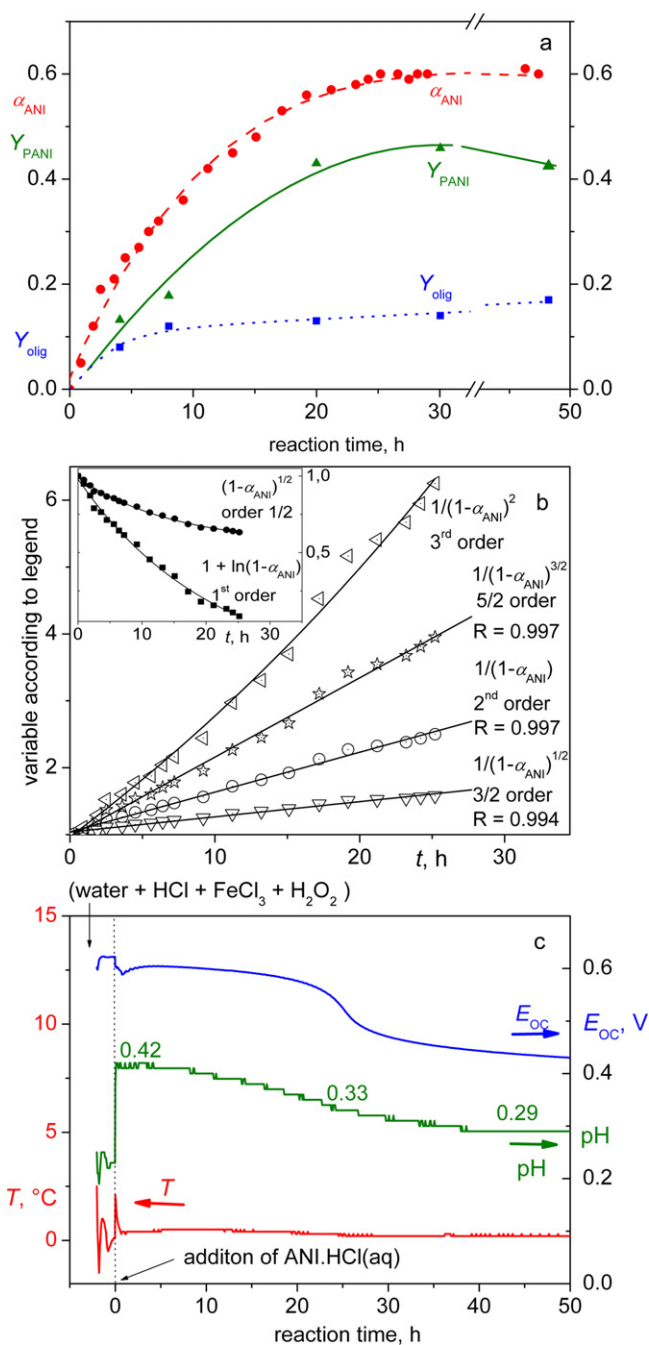
## 2. Experimental

### 2.1. Chemicals

Aniline (p.a.), hydrogen peroxide (p.a., 30% aq.), hydrochloric acid (37%) and lithium chloride were purchased from Lach Ner (Czech Republic). Aniline was purified by vacuum distillation before a use. Concentration of  $\text{H}_2\text{O}_2$  was determined by manganometric titration. Iron(III) chloride hexahydrate (97%, A.C.S. reagent), ammonium peroxodisulfate (APS), dimethylformamide (DMF), triethylamine (TEA), *N*-methylpyrrolidinon (NMP) and dimethylsulfoxide (DMSO) (all Sigma–Aldrich) were used as supplied.

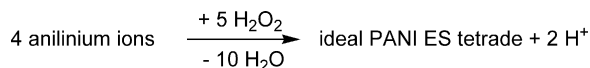
### 2.2. Polymerizations

Reference sample: PANI(APS) was prepared by ANI polymerization with APS using the standard procedure [6]. Catalytic polymerizations of ANI were done in the following way: Measured volumes of ANI (2.30 mL, 25 mmol) and  $\text{FeCl}_3(\text{aq})$  (1 M, 250  $\mu\text{L}$ , 0.25 mmol of  $\text{FeCl}_3$ ) were dissolved in  $\text{HCl}(\text{aq})$  (2 M, 25 mL, 50 mmol of  $\text{HCl}$ ), the solution was cooled to  $0^\circ\text{C}$ , diluted with cool distilled water (10.06–22.28 mL) and kept under stirring at  $0^\circ\text{C}$  for 30 min. Then a measured volume (0.165–12.38 mL) of aqueous  $\text{H}_2\text{O}_2$  (9.49 M, i.e., 1.56–117.5 mmol of  $\text{H}_2\text{O}_2$ ) was added to begin polymerization. Total volume of the resulting polymerization mixture was always 50 mL,  $[\text{ANI}]_0 = 0.5 \text{ M}$ ,  $[\text{HCl}]_0 = 1 \text{ M}$ , and



**Fig. 1.** Graphical data on the course of catalytic polymerization of ANI: (a) conversion curves based on the degree of ANI conversion,  $\alpha_{\text{ANI}}$ , and isolated yields of PANI,  $Y_{\text{PANI}}$ , and oligomers of ANI,  $Y_{\text{olig}}$ . (b) Fits of integral equations for reactions of the reaction order from 1/2 to 3 to the above  $\alpha_{\text{ANI}}$  conversion curve. (c) Reaction-time profiles of the temperature,  $T$ , pH and open circuit potential,  $E_{\text{OC}}$ , of polymerization mixture. Reaction conditions:  $[\text{ANI-HCl}]_0 = 0.5 \text{ M}$ ;  $[\text{HCl}]_0 = 0.5 \text{ M}$ ;  $[\text{FeCl}_3]_0 = 0.005 \text{ M}$ ;  $r = 0.75$ .

$[\text{FeCl}_3]_0 = 0.005 \text{ M}$ ;  $[\text{H}_2\text{O}_2]_0$  was varied from 0.03125 M to 2.30 M, which corresponds to the molar ratio  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{ANI} = r$ , from 0.0625 to 4.6. The reaction mixture was allowed to react under monitoring the open-circuit potential,  $E_{\text{OC}}$ , temperature,  $T$ , and pH of the reaction mixture till the end of a drop in  $E_{\text{OC}}$  (see Section 3.1). Polymerizations at  $r = 3.4$  and 4.6 were done without monitoring the above quantities and were stopped after 24 h. The formed PANI ES was isolated by centrifugation, washed with 0.1 M  $\text{HCl}$  ( $3 \times 50 \text{ mL}$ ), water ( $2 \times 50 \text{ mL}$ ), and acetone (50 mL), dried under a stream of air in a hood and then in a desiccator above  $\text{P}_2\text{O}_5$ . Collected filtrates

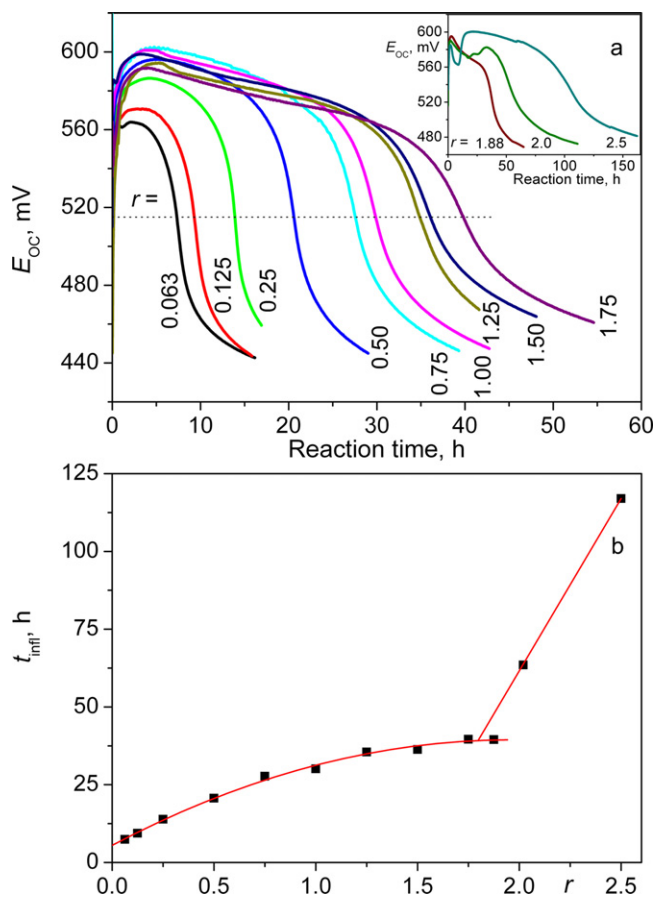


**Scheme 2.** Stoichiometry of ANI polymerization (for both half-reactions see Supporting Info).

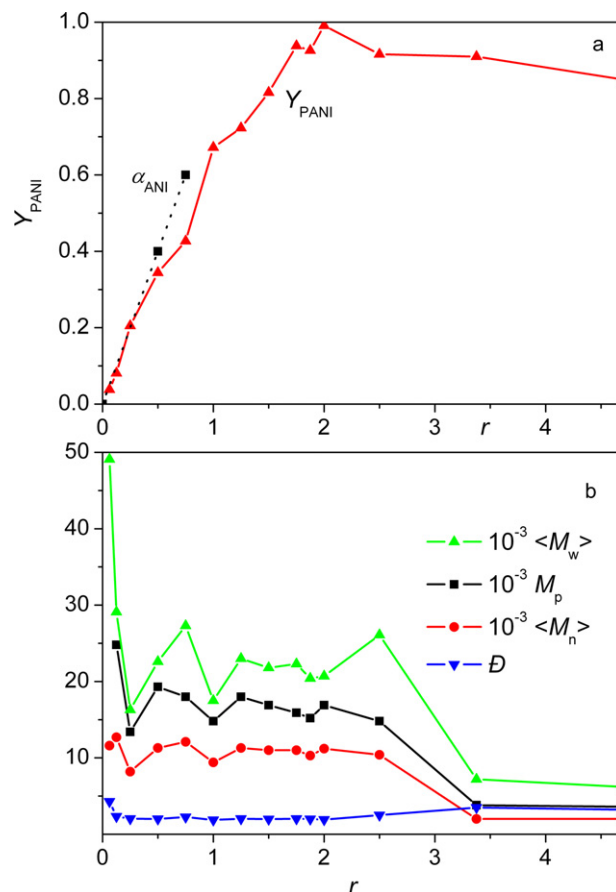
from PANI ES isolation were evaporated to determine their gravimetric yield further dubbed as the yield of ANI oligomers,  $Y_{\text{olig}}$ . Emeraldine base (EB) of a PANI was gained by treating PANI ES with sixfold stoichiometric excess of aqueous ammonia (0.2 M). PANI EB samples were intensively washed with water and dried as described above.

### 2.3. Measurements

Open-circuit potential,  $E_{\text{OC}}$ , temperature,  $T$ , and pH of a reaction mixture were measured using a PHM 220 (Radiometer Copenhagen) instrument connected to a data station, a Pt-wire working electrode and a saturated calomel reference electrode for  $E_{\text{OC}}$ , a glass electrode for pH and a sensor T 201 (Radiometer Analytical) for  $T$ . Capillary Zone Electrophoresis (CZE) analyses were done on a  $^{3\text{D}}$ CE/diode array detector (Agilent Technologies) instrument using a bare fused silica capillary: 50  $\mu\text{m}$  internal and 363  $\mu\text{m}$  external diameter, total length of 50.3 cm, inlet-to-detector distance of 41.8 cm (Polymicro Technologies, Phoenix, USA) embedded in a cartridge thermostated to 25  $^\circ\text{C}$ , and the ChemStation software. New capillary was conditioned by consecutive flushing with water (5 min), 0.1 M NaOH (10 min), water (5 min) and background



**Fig. 2.** (a) Reaction-time profiles of the open circuit potential,  $E_{\text{OC}}$ , for polymerization mixtures of various starting stoichiometry  $r$ ; (b) time of the inflection point,  $t_{\text{inf}}$ , on the reaction-time profile of  $E_{\text{OC}}$  as a function of  $r$ .  $T = 0.3 \text{ } ^\circ\text{C}$ , others conditions as in Fig. 1.



**Fig. 3.** Isolated relative yield,  $Y_{\text{PANI}}$  (a) and molecular-weight characteristics (b) of PANI as a function of  $r$ .  $M_w$  is the weight-average and  $M_n$  the number-average molecular weight of PANI (relative to PMMA standards),  $M_p$  molecular weight pertaining to the apex of SEC record and  $D$  dispersity of PANI. Reaction conditions same as in Fig. 2.

electrolyte (25 mM LiOH and 50 mM formic acid; pH 3.5, 20 min). Prior to each analysis, the capillary was rinsed with the running background electrolyte for 4.5 min. Separation voltage of +25 kV and hydrodynamic injection of 30 mbar for 5 s was applied in all experiments. Imidazole was used as an internal standard to control reproducibility of the injected amount and the calibration curve method was applied to determine the concentration of ANI in the liquid phase of a reaction mixture. Gas chromatography analyses were done on a Shimadzu GC-2010 instrument. SEM Micrographs of PANIs were obtained on a Scanning Electron Microscope Zeiss Supra35VP instrument. SEC analyses were done on a TSP (Thermo Separation Product, Florida, USA) chromatograph equipped with an RI and UV/vis detectors (310 nm) and mixed C column (Polymer Laboratories, UK) using DMF with 0.5% $_{\text{vol}}$  of TEA (for PANI deprotonation) and 0.5% $_{\text{weight}}$  of LiCl (to prevent aggregation) as the eluent (flow rate 0.7 mL/min). The column system was calibrated with PMMA standards.

UV/vis spectra were recorded on a Shimadzu UV-2401 and HP 8452 instruments using PANI solutions (ca. 0.02 mg/mL) in NMP with 0.5% $_{\text{vol}}$  of TEA and quartz cuvettes. Spectra were normalized to the absorbance at the isosbestic point (310 nm) [36–38]. Raman spectra were recorded on a DXR Raman microscope (Thermo Scientific) using excitation at 532, 633 and 780 nm (usual laser power at the sample 0.1–0.2 mW) and undiluted samples, and on a Dimension P1 XL Raman spectrometer (Lambda Solutions) using KBr diluted samples and excitation at 785 nm (laser power 7 mW). FT IR spectra were recorded on a Nicolet Magma IR 760 spectrometer using the diffusion reflectance method and KBr diluted samples.

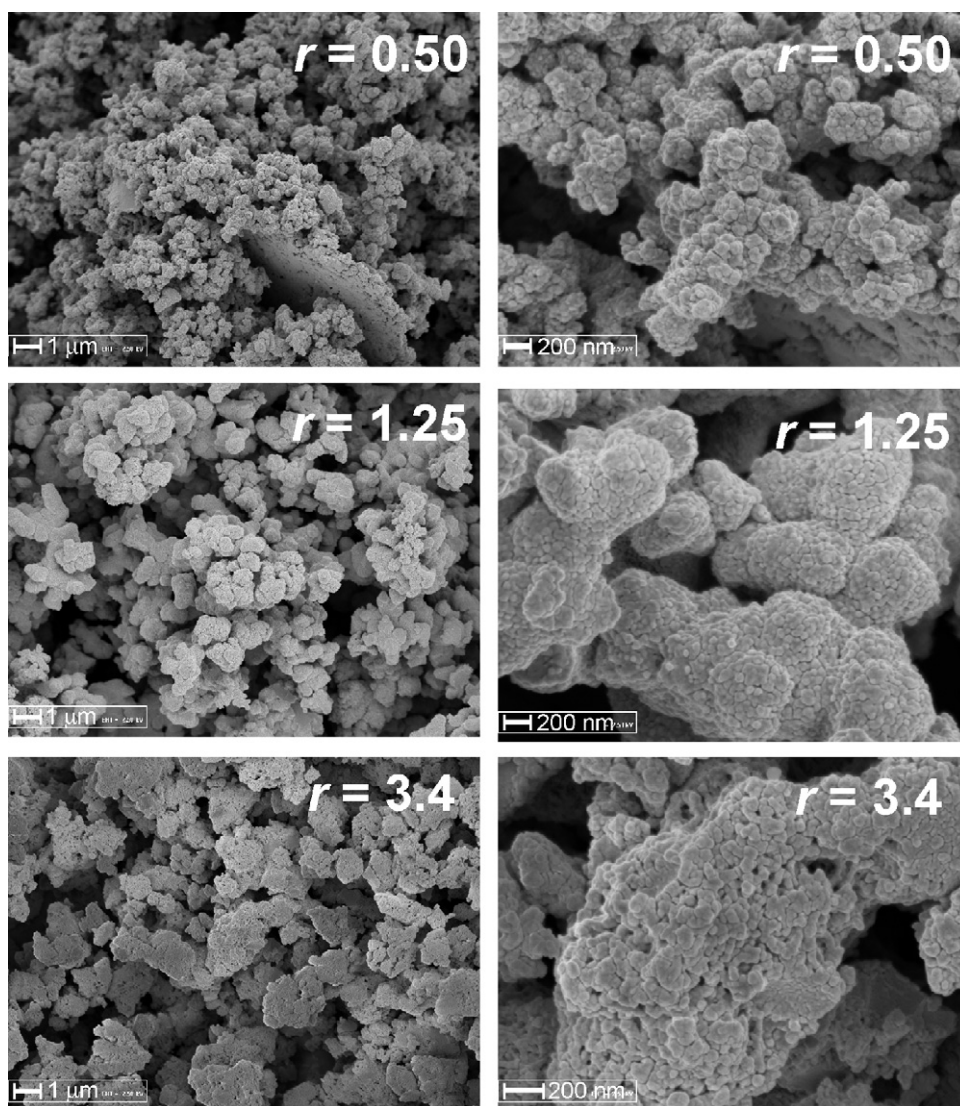


Fig. 4. SEM images of PANIs prepared using different ratios  $r$ . For reaction conditions see Fig. 2.

$^1\text{H}$  NMR spectra were measured on a Bruker Avance III 600 MHz spectrometer. Conductance of PANI ES samples was measured by the four-point van der Pauw method on pellets 13 mm in diameter compressed at 700 MPa with a manual hydraulic press (density of pellets was  $1.35 \pm 0.04 \text{ g cm}^{-3}$ ) using a current source SMU Keithley 237 and a Multimeter Keithley 2010 voltmeter with a 2000 SCAN 10-channel scanner card.

### 3. Results and discussion

#### 3.1. Course of polymerization

Conversion curves for the degree of ANI conversion,  $\alpha_{\text{ANI}}$ , yield of PANI,  $Y_{\text{PANI}}$ , and yield of ANI oligomers,  $Y_{\text{olig}}$ , for the catalytic polymerization carried out at  $r=0.75$  (molar ratio  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{ANI}$ ) are shown in Fig. 1a. The observed systematic inequality:  $Y_{\text{PANI}} < \alpha_{\text{ANI}}$  is owing to washing ANI oligomers out during isolation of PANI as evidenced by the reaction-time dependence of  $Y_{\text{olig}}$ . The final (limiting) value of  $\alpha_{\text{ANI}} = 0.6$  is in accord with the applied value  $r = 0.75$ . Correctness of limiting  $\alpha_{\text{ANI}}$  values determined by CZE was verified by the determination of the content of non-reacted ANI in supernatants from isolation of PANI. A supernatant was neutralized with  $\text{NaHCO}_3$  to pH 8, ANI was extracted with chloroform, the extract

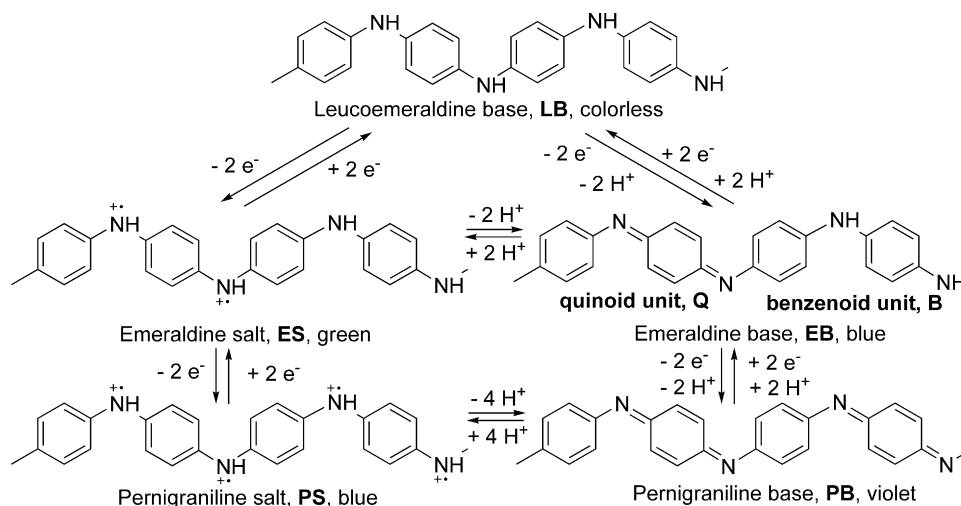
was dried with  $\text{MgSO}_4$  and, upon filtration,  $\text{CHCl}_3$  was evaporated and the remaining liquid was azeotropically dried with ethanol. Isolated red-brownish ANI was weighed and its purity (95–98%) was checked by  $^1\text{H}$  NMR and GC analyses. A good agreement between isolated amounts of ANI and limiting  $\alpha_{\text{ANI}}$  values was found.

To obtain an insight into the kinetics of catalytic polymerizations, we examined fits of the  $\alpha_{\text{ANI}}$  conversion curves with integral equations for reactions of the half to third order of reaction with respect to ANI. Best fits were obtained with equations for reactions of the order from 3/2 to 5/2 (Fig. 1b). However, meanwhile this is only interesting empirical knowledge that cannot be reliably

Table 1

Dependence of the conductivity,  $\sigma$ , on  $r$  for ES forms of PANIs. Reaction conditions same as in Fig. 2.

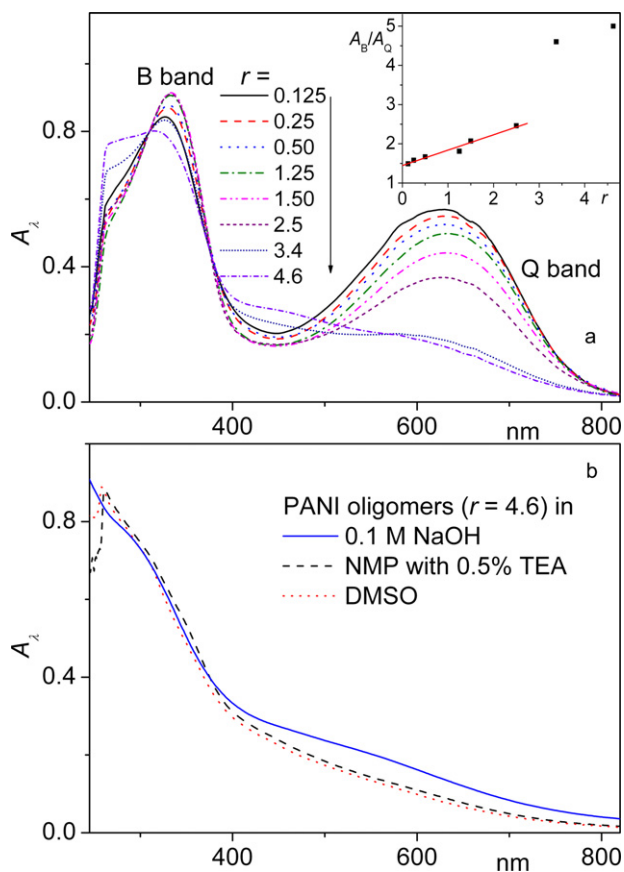
$r$	$\sigma$ ( $\text{S cm}^{-1}$ )
0.25	1.07
1.00	0.81
1.25	0.38
1.50	0.58
1.75	0.46
2.5	$8.6 \times 10^{-2}$
4.6	$1.3 \times 10^{-7}$



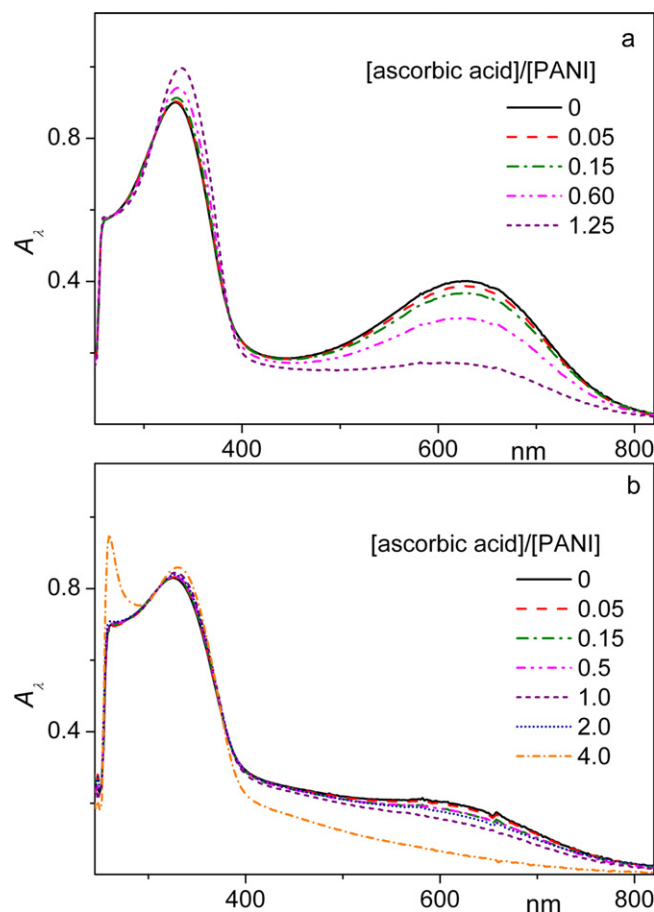
interpreted in terms of a plausible mechanism since polymerizations of ANI are strongly affected by continuous aggregation and precipitation of both growing and dead PANI chains, which makes any reliable kinetic analysis extremely difficult.

The reaction-time profiles of  $T$ , pH and  $E_{OC}$  (open-circuit potential) of the polymerization mixture with  $r=0.75$  are shown in Fig. 1c. As can be seen, temperature kept nearly constant during the whole polymerization, most probably because it is relatively

slow. The reaction-time profile of pH (Fig. 1c) showed steady decrease in pH during the polymerization and even for some time also after ANI depletion, which can be due to slow establishing of protolytic equilibrium in the resulting heterogeneous system and/or contamination of electrode surfaces with PANI. In the experiment characterized in Fig. 1c, pH of the mixture decreased from the initial value of 0.42 to value of 0.33 at  $t_{infl}$  (see next paragraph) and to 0.29 at the end of monitoring. Respective activities of



**Fig. 5.** (a) UV/vis spectra of PANI EBs as a function of the  $H_2O_2/ANI$  ratio  $r$ ; inset: the B/Q band-intensity ratio,  $A_B/A_Q$ , as a function of  $r$ . (b) UV/vis spectra of the fraction of soluble and/or solubilized species obtained from the supernatant from isolation of PANI ( $r=4.6$ ).



**Fig. 6.** UV/vis spectra of PANI EB forms upon treatment with various stoichiometric amounts of ascorbic acid: (a)  $r=2.5$ ; (b)  $r=3.4$ .

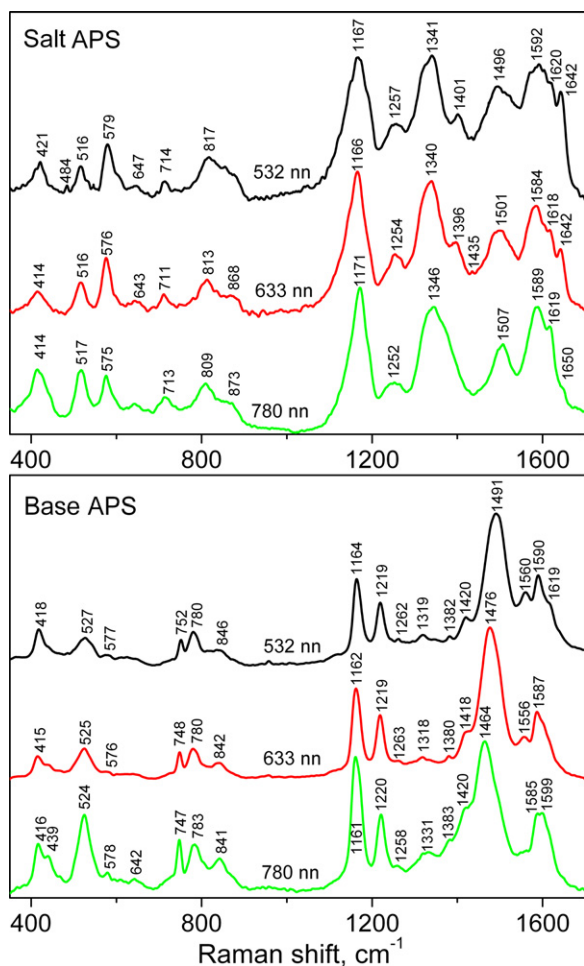


Fig. 7. Raman spectra of ES and EB forms of PANI(APS) measured using  $\lambda_{\text{exc}} = 532$ , 633 and 780 nm, respectively.

$\text{H}_3\text{O}^+$  ions are: 0.38 M, 0.48 M and 0.51 M. Considering the activity coefficient of 1 M-HCl:  $\gamma_{\pm} = 0.76$  [39], respective concentrations are:  $[\text{H}_3\text{O}^+]_0 = 0.5$  M,  $[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{infl}} = 0.63$  M and  $[\text{H}_3\text{O}^+]_{\infty} = 0.67$  M. Transformation of four anilinium ions into an ideal PANI ES tetrad requires a release of two protons (Scheme 2). As the reaction started with  $[\text{ANI}\cdot\text{HCl}]_0 = 0.5$  M and reached conversion of 60%, theoretical increase in  $[\text{H}_3\text{O}^+]$  is:  $\Delta[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{theor}} = 0.15$  mol/dm<sup>3</sup>. The found values  $\Delta[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{infl}} = 0.13$  mol/dm<sup>3</sup> (at  $t_{\text{infl}}$ ) and  $\Delta[\text{H}_3\text{O}^+]_{\infty} = 0.17$  mol/dm<sup>3</sup> (at the end of measurement) are close to  $\Delta[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{theor}}$ .

The reaction-time profiles of  $E_{\text{OC}}$  each showed an inflection at nearly constant  $E_{\text{OC,infl}} = 515 \pm 5$  mV (vs. SCE) for  $r$  up to 1.75;  $E_{\text{OC,infl}}$  was slightly increasing for higher  $r$  (Fig. 2a, inset). By contrast, the reaction-time coordinate of the inflection point,  $t_{\text{infl}}$ , is a complicated function of  $r$  (Fig. 2b). In order to recognize a rationale lying behind the inflection, we carried out the polymerization ( $r = 0.75$ ), at which one half of the reaction mixture that has reacted for 20 h (i.e., before reaching the limiting  $\alpha_{\text{ANI}}$ ) was sampled and the rest was allowed to react on to pass the inflection point and complete the drop in  $E_{\text{OC}}$ . The sampled mixture was immediately centrifuged to remove PANI and so gained supernatant was heated up to 70 °C. A vigorous reaction giving a significant amount of grey-brown PANI precipitate occurred. On the contrary, the supernatant gained from the mixture that had passed  $t_{\text{infl}}$  did not give PANI upon heating to 70 °C though it contained enough of ANI (ca. 40% of supplied dose). As  $\text{H}_2\text{O}_2$  by itself polymerizes ANI at  $T \geq 60$  °C [10], these results prove the presence of  $\text{H}_2\text{O}_2$  in the reaction mixture before  $t_{\text{infl}}$  and

the absence of  $\text{H}_2\text{O}_2$  in the mixture that had passed inflection. Thus the inflection on the reaction-time profile of  $E_{\text{OC}}$  should be related to the total depletion of  $\text{H}_2\text{O}_2$  from polymerization mixture; the inflection does not indicate depletion of ANI!

In the studied system,  $\text{H}_2\text{O}_2$  is consumed in part on ANI polymerization and in part on self-decomposition by the redox system  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ . Relatively fast  $\text{H}_2\text{O}_2$  consumption on ANI polymerization should predominate at low values  $r$ . At high values  $r > 1.8$  ANI is consumed earlier than  $\text{H}_2\text{O}_2$  and a surplus  $\text{H}_2\text{O}_2$  then undergoes slower decomposition with the redox system  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ , as it is indicated by a break at  $r \cong 1.8$  at the  $t_{\text{infl}}$  vs.  $r$  dependence shown in Fig. 2b. The fact that the break occurs at  $r$  exceeding the ideal ratio  $r = 1.25$  indicates that a significant portion of supplied  $\text{H}_2\text{O}_2$  decays non-productively during ANI polymerization at high values of  $r$ . At moderate  $r$  values, both modes of  $\text{H}_2\text{O}_2$  decay are important. Increase in  $r$  implicates that more ANI must be transformed to PANI (due to improved stoichiometry of the system) and more  $\text{H}_2\text{O}_2$  must be decomposed with the system  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$  before the inflection is achieved. However, also rates of both modes of the  $\text{H}_2\text{O}_2$  decay should increase at increased  $[\text{H}_2\text{O}_2]_0$ . This qualitatively explains the observed concave course of the  $t_{\text{infl}}$  vs.  $r$  dependence in the region of moderate values of  $r$  (Fig. 2b).

### 3.2. Molecular weight, morphology and conductivity of PANIs

Unimodal SEC records indicating unimodal distribution of molecular weights were found for all isolated PANIs. The number-average,  $M_n$ , and weight-average,  $M_w$ , molecular weights of PANIs and MW value pertaining to the SEC peak apex,  $M_p$ , slightly decreased while the molar-mass dispersity  $D = M_w/M_n$  [40] slightly increased with increasing  $r$  (Fig. 3b).

SEM images show granular morphology of catalytically prepared PANIs (Fig. 4) and its dependence on the ratio  $r$  applied in PANI synthesis. PANIs prepared at under-stoichiometric values of  $r$  showed a cauliflower-like morphology typical of PANI(APS) [41,42] and an increase in the size of nanostructures with increasing  $r$ . PANIs prepared at a highly over-stoichiometric ratio  $r$  show significantly agglomerated nanostructures of micron dimensions. PANI chains start to grow in solution, and precipitate after they become insoluble in the reaction mixture. Afterwards, new nuclei can form in the presence of the oxidant not only in the solution but also at the precipitated PANI chains. Thus the polymerization can continue also at these newly formed “anchored” nuclei, which produces agglomerated nanostructure species. The observation that the size of the agglomerates increases with increased  $r$  can be correlated to the higher number of the nuclei formed at precipitated PANI chains.

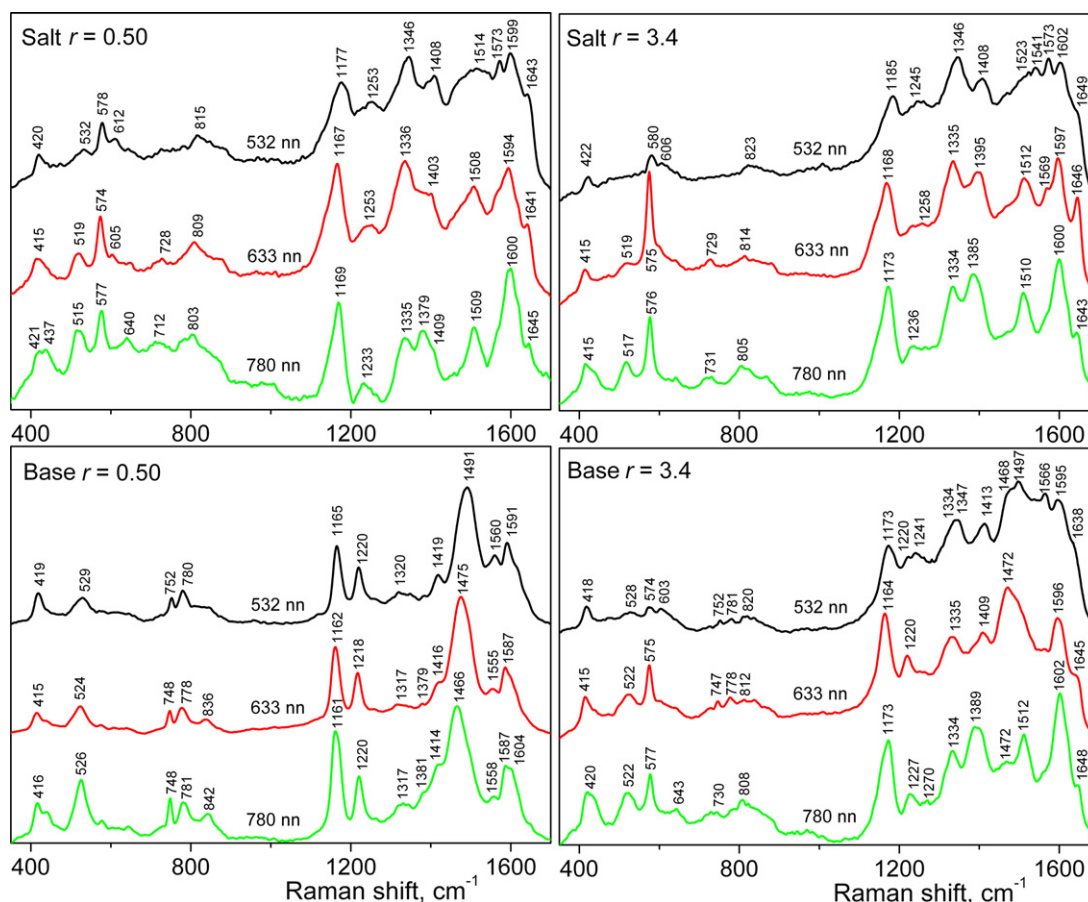
Conductivity of PANI ESs prepared at low  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{ANI}$  ratios to ca. 1.5 is close to but smaller than 1 S cm<sup>-1</sup> and rather steeply decreases for  $r > 2$  (Table 1).

### 3.3. UV/vis spectra

A PANI base can acquire any oxidation state from a series of discrete states with the increment corresponding to a single two-electron redox process (Scheme 3). There are three notable regular PANI bases: (i) totally reduced base, called leucoemeraldine base, LB, (ii) regular, exactly half-oxidized base, named emeraldine base, EB, and (iii) fully oxidized base, called pernigraniline base, PB (Scheme 3). EB and PB can be easily protonized to give respective salts: emeraldine salt, ES, and pernigraniline salt, PS; this protonization is currently referred to as a proton doping as it transforms an insulating EB into high-conductive ES.

Each PANI base shows a characteristic UV/vis absorption band [3,43,44]. The band typical of LB occurs at 330 nm, it is contributed with the  $\pi \rightarrow \pi^*$  transitions in benzene units; therefore,





**Fig. 8.** Raman spectra of ES and EB forms of PANIs prepared with the  $\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2$  catalyst system ( $r=0.50$  and  $3.4$ ) measured using  $\lambda_{\text{exc}} = 532, 633$  and  $780$  nm, respectively.

it is referred to as the B-band. The band typical of EB occurs at ca. 630 nm, it is mainly contributed with exciton-like transitions in quinoid diimino units [44] and hence it is currently called the Q-band. As EB also comprises benzenoid units (Scheme 3), its spectrum contains both B-band and Q-band. The band typical of PB occurs at ca. 535 nm; it is also attributed to quinoid units and spectrum of PB also contains the B-band.

A real PANI base is mostly irregular as its chains usually include tetrads of two types (EB and LB or PB). If EB is stepwise oxidized to PB, the Q-band position gradually shifts to blue region (toward 535 nm) and, simultaneously, its intensity decreases. Origin of this shift and intensity decrease is ascribed to the Peierls gap effect [36,37,44]. Reduction of PANI EB to LB also decreases the Q-band intensity but, by contrast, the Q-band position is preserved. The absorbance ratio of the B- and Q-bands,  $A_B/A_Q$ , is regarded as a measure of the oxidation state of given PANI sample;  $A_B/A_Q \approx 1.2$ – $1.4$  for a close-to-regular PANI EB [44].

UV/vis spectra of deprotonized PANIs prepared with the  $\text{FeCl}_3/\text{H}_2\text{O}_2$  system using various ratios  $r$  are shown in Fig. 5a. The absorbance ratio  $A_B/A_Q = 1.45$ – $1.50$  found for PANIs ( $r=0.063$  and  $0.125$ ) is close to the value of 1.39 found for PANI(APS) EB, which indicates well near structure of all these PANIs. However, the  $A_B/A_Q$  ratio is increasing function of  $r$  (Fig. 5a, inset) which suggests increasing difference in the structure and/or oxidation-state between PANI(APS) and catalytically prepared PANIs. Insufficient oxidation of PANI (mixed LB and EB states) can be excluded since the difference increases with increasing  $r$ . Just opposite, over-oxidation of PANI toward PB form comes into consideration. In order to examine this possibility we did stepwise reduction of PANIs ( $r=2.5$  and  $3.4$ ) with ascorbic acid. No increase in the Q-band intensity has been

observed, as it should be expected for an over-oxidized PANI upon treatment with reducing agent. By contrast, gradual decrease in  $A_Q$  and increase in  $A_B$  occurred (Fig. 6), which indicates reduction of EB sequences contained in PANIs to the LB ones. Thus the difference in the  $A_B/A_Q$  ratio between PANI(APS) and catalytically prepared PANIs should be ascribed to some structure defects present in the latter ones. In addition, these results indicate that neither high stoichiometric excess  $\text{H}_2\text{O}_2$  cause an over-oxidation of PANI EB toward PB form.

Optical spectra of PANI EBs ( $r=3.4$  and  $4.6$ ) show suppression of Q-band to a shoulder, an increase in the absorption in the region from 400 to 500 nm and blue-broadening of the B-band indicating emergence of a new band at 270 nm (Fig. 5a). Similar features were observed in the spectra of self-doped PANIs: binary copolymers of 2-methoxyaniline or aniline and various anilinic acids [33–35,45]. This of course suggests partial self-doping of catalytically prepared PANIs. Therefore, we examined solubility of PANI( $r=4.6$ ) and its oligomeric fraction in aqueous NaOH (0.2 M) in which a weak-acid type polyelectrolyte [46] should be soluble. The PANI was insoluble but its low-MW fraction was soluble in aqueous NaOH. Spectrum of this fraction taken from NaOH solution (Fig. 5b) is similar to the spectra taken from DMSO and NMP, and to the spectrum of its parent PANI. It can be concluded that this fraction behaves like a polyacid and that this behavior support others indirect evidences on the presence of acidic groups in catalytic PANIs (Fig. 5a).

It should be noted here that the fractions obtained from supernatants upon PANI isolation, which are referred to as oligomers, became insoluble in water upon drying. Thus it they are most probably composed of solubilized low-MW PANI molecules rather than true oligomers (see also end of next section).

### 3.4. Raman, IR and NMR spectra

Raman spectra of PANIs (for extended survey of the spectra see Supporting Information, Figs. S1a–f and S2) have been measured on undiluted PANI samples using excitations ( $\lambda_{\text{exc}}$ ) at 532, 633 and 780 nm and a very low energy power at the sample (typically 0.1 or 0.2 mW) to prevent a sample carbonization. Each excitation wavelength covers different parts of the optical spectrum of PANIs:  $\lambda_{\text{exc}} = 532$  nm touches the Q-band and the band typical of self-doped PANIs (450–500 nm) [33–35,47];  $\lambda_{\text{exc}} = 633$  nm matches the Q-band of PANI EB and  $\lambda_{\text{exc}} = 780$  nm the polaronic band of PANI ES [48]. This enables to exploit the resonance Raman effect (selective enhancement of vibrational bands pertaining to groups that show optical absorption around  $\lambda_{\text{exc}}$ ) and the Raman dispersion effect (small shift of a spectral band position as the excitation light wavelength is varied that is observed for stretching modes of bonds constituting a  $\pi$ -conjugated system [49–51]) in identification of structural features of PANIs. Notation of vibrational modes used in this section is:  $\nu$  – stretching,  $\delta$  – in plane,  $\gamma$  – out of plane and  $\tau$  – torsion; B stands for B-rings and Q for Q-rings.

Raman spectra of ES and EB forms of PANI(APS) are shown in Fig. 7 and the spectra of PANI( $r=0.5$ ) and PANI( $r=3.4$ ) in Fig. 8. Bands characteristic for PANI ES occur at 1330–1345  $\text{cm}^{-1}$  and 1380–1400  $\text{cm}^{-1}$  ( $\nu_{\text{C-NH}^+}$  in polarons and bipolarons, respectively [52]); 1505–1510  $\text{cm}^{-1}$  ( $\nu_{\text{C-N}}$ , typical of ES [52]), 805  $\text{cm}^{-1}$  ( $\delta_{\text{B-ring}}$  and  $\gamma_{\text{C-H}}$  [53]; broad band showing Raman dispersion of 0.05  $\text{cm}^{-1}$  per 1 nm) and 516  $\text{cm}^{-1}$  ( $\tau_{\text{C-N-C}}$  and  $\gamma_{\text{C-N}}$  [54]). The band at 575  $\text{cm}^{-1}$ , which is often ascribed to an uncertain phenazine-type structure [52] should be most probably also assigned to a deformation mode in ES, since changes in its intensity are roughly harmonized with the intensities of bands at 1330 and 1505  $\text{cm}^{-1}$ . The  $\delta_{\text{C-H}}$  band occurs just below 1170  $\text{cm}^{-1}$  for PANI ES while just above 1160  $\text{cm}^{-1}$  for PANI EB [55]. The band most characteristic of PANI EB occurs at 1464  $\text{cm}^{-1}$  ( $\nu_{\text{C=N}}$  in Q [52]) and it shows Raman dispersion ca. 0.1  $\text{cm}^{-1}$  per 1 nm; others bands of EB appear at: 1415–1420: ( $\nu_{\text{C-C}}$  in EB [56]), 1220  $\text{cm}^{-1}$  ( $\nu_{\text{C-N}}$  in EB [56]), 750, 780 and 840  $\text{cm}^{-1}$  (various deformation modes), 525  $\text{cm}^{-1}$  ( $\tau_{\text{C-N-C}}$  and  $\gamma_{\text{C-N}}$ ) [53,55,56] and 415  $\text{cm}^{-1}$  ( $\tau_{\text{C-N-C}}$  and  $\gamma_{\text{C-N}}$  wagging) [54].

Raman spectra of PANI(APS) and PANI( $r=0.5$ ) bases are almost the same. However, the spectra of PANI( $r=3.4$ ) (and others PANI( $r \geq 1.25$ ) EBs, see Supporting Info) contain almost all bands characteristic of the ES form. Even more, these ES bands predominate in the spectrum of PANI( $r=3.4$ ) EB that was taken with  $\lambda_{\text{exc}} = 780$  nm, due to high enhancement of the signal of protonized units by the resonance Raman effect; note that the main band of EBs (at ca. 1470  $\text{cm}^{-1}$ ) is almost buried in this spectrum. Opposite impact of the resonance Raman effect is seen in the spectrum of PANI( $r=3.4$ ) EB taken with  $\lambda_{\text{exc}} = 633$  nm (maximum of the Q-band), in which the bands typical of EBs unambiguously dominate (Fig. 8). Both the above resonance effects are attenuated in the spectrum taken with  $\lambda_{\text{exc}} = 532$  nm, which contains all bands of both EB and ES forms but rather poorly resolved.

In summary, the Raman spectra (same as UV/vis spectra) prove that PANI EBs obtained by treatment of as-prepared PANI ES ( $r \geq 1.25$ ) samples with aqueous ammonia are not fully deprotonized and show feature typical of self-doped PANIs [57,58].

IR spectra of EB and ES forms of PANI(APS) and selected catalytically prepared PANIs are shown in Fig. 9. Unlike Raman spectra, the IR spectra of all PANIs are much more similar to each other. Spectra of PANI ESs are almost identical and so they do not provide additional information on the structure of PANIs. Some small differences are seen only in the spectra of PANI EBs. An increase in  $r$  is reflected in the IR spectra of EBs by a decrease in the intensity of the bands at: 1380 and 1340  $\text{cm}^{-1}$  ( $\nu_{\text{C=N}}$  in Q [3,59]), 1216  $\text{cm}^{-1}$  ( $\nu_{\text{C-N}} + \delta_{\text{C-H}}$  in Q [3,59]), 1167  $\text{cm}^{-1}$  ( $\delta_{\text{C-H}}$  in Q [3,60]), 1108  $\text{cm}^{-1}$  ( $\delta_{\text{Q}}$  [3,60]), 956  $\text{cm}^{-1}$  (probably  $\gamma_{\text{Q}}$ ), and 852  $\text{cm}^{-1}$  ( $\gamma_{\text{C-H}}$ , Q [3,59–61]). All these

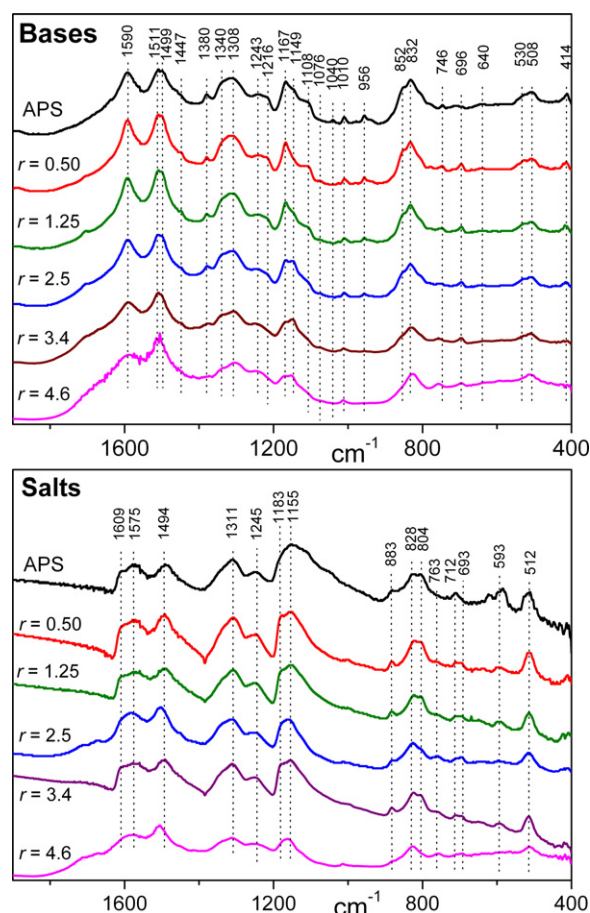


Fig. 9. IR spectra of EB and ES forms of PANI(APS) and PANIs prepared with the  $\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2$  system using various stoichiometry  $r$  (for full range spectra see Supporting Info).

changes indicate a decrease in the content of non-protonized Q units if  $r$  increases. However, none of bands typical for PANI ES is clearly resolved in IR spectra of PANI bases. This indicates that the content of structure defects in catalytically prepared PANIs is not too high though it is important for the properties and some characteristics of these PANIs, such as for their conductivity and UV/vis and Raman spectra.

In order to reveal nature of defects in catalytically prepared PANIs we have also measured NMR spectra of oligomers (i.e., of the fraction of soluble/solubilized species obtained from the supernatant upon isolation) of PANI( $r=4.6$ ) supposing that the concentration of defect can be high in molecules of this fraction. However, the NMR spectrum provided only signals typical of PANI without reliable evidences for the presence of others structures (see Fig. S5, Supporting Info). Thus this measurement only provided additional evidence that the concentration of defects in catalytically prepared PANIs is rather low.

## 4. Conclusions

The data obtained on the course of catalytic polymerization of ANI with  $\text{FeCl}_3/\text{H}_2\text{O}_2$  system indicate that this reaction is disturbed by the side reaction that consumes  $\text{H}_2\text{O}_2$ , whose intensity increases with increasing  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{ANI}$  ratio. UV/vis spectra, together with the data on conductivity of prepared PANIs show that this side reaction lowers the quality of the resulting PANI. UV/vis spectra also indicate self-doping of PANIs. Resonance Raman spectra prove the presence of protonized units in formally deprotonized PANIs (treated with

aqueous ammonia), which is the feature typical of self-doped PANIs [57,58]. In addition, Raman spectra prove an increase in the content of protonized units with increasing ratio  $H_2O_2/ANI$  applied in PANI synthesis. By contrast, IR and NMR spectra provide only feeble or no evidence proving structural differences in the samples prepared at different  $H_2O_2/ANI$  ratios, which points to rather low concentration of structure defects (self-doped ANI units) in catalytically prepared PANIs.

Considering the generic structure and partial self-doping of catalytically prepared PANIs, and the chemistry related to Fenton ( $FeCl_3/H_2O_2$ ) system [62,63], we may speculate that the acidic groups responsible for self-doping are phenolic groups. Phenolic groups can be formed by reactions induced with  $HO^\bullet$  and/or  $HOO^\bullet$  radicals that are integral components of the Fenton system. Formation of trimers of 4-chloroaniline comprising up to four phenolic groups induced with photo-generated  $HO^\bullet$  has been described in literature [64]. Several reaction paths to phenolic ANI units can be drawn; however, a reliable elucidation of them requires new large experimental material, and it is far beyond the scope of this paper.

### Acknowledgements

Financial supports of the Ministry of Education of the Czech Republic (MSM0021620857), the Czech Science Foundation (project nos. 104/09/1435 and 203/08/H032) and the Slovenian Research Agency (bilateral Slovenian-Czech project BI-CZ/07-08/003) are greatly acknowledged. We would like to acknowledge Dr. Jan Prokeš (Charles University in Prague, Faculty of Mathematics and Physics) for conductivity measurements.

### Appendix A. Supplementary data

Supplementary data associated with this article can be found, in the online version, at doi:10.1016/j.synthmet.2011.04.008.

### References

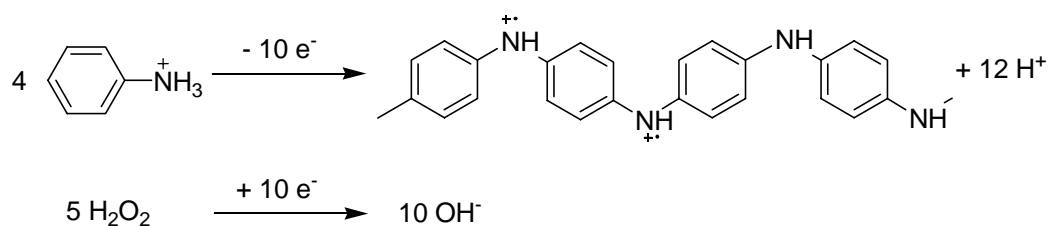
- [1] M. Baron, K.H. Hellwich, M. Hess, K. Horie, A.D. Jenkins, R.G. Jones, J. Kahovec, P. Kratochvíl, W.V. Metanowski, W. Mormann, R.F.T. Stepto, J. Vohlídal, E.S. Wilks, *Pure Appl. Chem.* 81 (2009) 1131–1183.
- [2] K. Horie, M. Baron, R.B. Fox, J. He, M. Hess, J. Kahovec, T. Kitayama, P. Kubisa, E. Marechal, W. Mormann, R.F.T. Stepto, D. Tabak, J. Vohlídal, E.S. Wilks, W.J. Work, *Pure Appl. Chem.* 76 (2004) 889–906.
- [3] E.T. Kang, K.G. Neoh, K.L. Tan, *Prog. Polym. Sci.* 23 (1998) 277–324.
- [4] J. Stejskal, P. Kratochvíl, A.D. Jenkins, *Collect. Czech. Chem. Commun.* 60 (1995) 1747–1755.
- [5] A.G. MacDiarmid, *Angew. Chem. Int. Ed.* 40 (2001) 2581–2590.
- [6] J. Stejskal, R.G. Gilbert, *Pure Appl. Chem.* 74 (2002) 857–867.
- [7] N. Toshima, S. Hara, *Prog. Polym. Sci.* 20 (1995) 155–183.
- [8] A. Pron, F. Genoud, C. Menardo, M. Nechtschein, *Synth. Met.* 24 (1988) 193–201.
- [9] J. Svoboda, M. Bláha, J. Sedláček, J. Vohlídal, H. Balcar, I. Mav-Golež, M. Žigon, *Acta Chim. Slov.* 53 (2006) 407–416.
- [10] 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.
- [11] 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.
- [12] C. Della Pina, E. Falletta, M. Rossi, *Catal. Today* 160 (2011) 11–27.
- [13] N. Bicač, B. Karagoz, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* 44 (2006) 6025–6031.
- [14] N. Toshima, H. Yan, M. Kajita, Y. Honda, N. Ohno, *Chem. Lett.* (2000) 1428–1429.
- [15] H. Yan, M. Kajita, N. Toshima, *Macromol. Mater. Eng.* 287 (2002) 503–508.
- [16] Z.C. Sun, Y.H. Geng, J. Li, X.B. Jing, F.S. Wang, *Synth. Met.* 84 (1997) 99–100.
- [17] D.K. Moon, K. Osakada, T. Maruyama, T. Yamamoto, *Macromol. Chem. Phys.* 193 (1992) 1723–1728.
- [18] H. Innoue, Y. Kida, E. Imoto, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 39 (1966) 551–555.
- [19] C.F. Liu, D.K. Moon, T. Maruyama, T. Yamamoto, *Polym. J.* 25 (1993) 775–779.
- [20] H.P. Zhu, S.L. Mu, *Synth. Met.* 123 (2001) 293–297.
- [21] M.M. Ayad, E.A. Zaki, *J. Appl. Polym. Sci.* 110 (2008) 3410–3419.
- [22] P.K. Tandon, R. Baboo, A.K. Singh, G. Purwar, M. Purwar, *Appl. Organomet. Chem.* 19 (2005) 1079–1082.
- [23] 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.
- [24] H.V.R. Dias, X.Y. Wang, R.M.G. Rajapakse, R.L. Elsenbaumer, *Chem. Commun.* (2006) 976–978.
- [25] W. Liu, J. Kumar, S. Tripathy, K.J. Senecal, L. Samuelson, *J. Am. Chem. Soc.* 121 (1999) 71–78.
- [26] R. Nagarajan, S. Tripathy, J. Kumar, F.F. Bruno, L. Samuelson, *Macromolecules* 33 (2000) 9542–9547.
- [27] I.Y. Sakharov, A.C. Vorobiev, J.J.C. Leon, *Enzyme Microb. Technol.* 33 (2003) 661–667.
- [28] 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.
- [29] Z. Jin, Y.X. Su, Y.X. Duan, *Synth. Met.* 122 (2001) 237–242.
- [30] S. Alvarez, S. Manolache, F. Denes, *J. Appl. Polym. Sci.* 88 (2003) 369–379.
- [31] S. Takamuku, Y. Takeoka, M. Rikukawa, *Synth. Met.* 135 (2003) 331–332.
- [32] A. Kausaite-Minkstimiene, V. Mazeiko, A. Ramanaviciene, A. Ramanavicius, *Biosens. Bioelectron.* 26 (2010) 790–797.
- [33] I. Mav, M. Žigon, J. Vohlídal, *Macromol. Symp.* 212 (2004) 307–314.
- [34] I. Mav-Golež, D. Pahovnik, M. Bláha, M. Žigon, J. Vohlídal, *Synth. Met.*, submitted for publication.
- [35] I. Mav, M. Žigon, A. Šebenik, J. Vohlídal, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* 38 (2000) 3390–3398.
- [36] 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.
- [37] J.E. de Albuquerque, L.H.C. Mattoso, R.M. Faria, J.G. Masters, A.G. MacDiarmid, *Synth. Met.* 146 (2004) 1–10.
- [38] J.G. Masters, Y. Sun, A.G. MacDiarmid, A.J. Epstein, *Synth. Met.* 41 (1991) 715–718.
- [39] J. Vohlídal, A. Julák, K. Štulík, *Chemické a analytické tabulky (Chemical and Analytical Tables)*, Grada Publishing, Prague, 1999.
- [40] R.G. Gilbert, M. Hess, A.D. Jenkins, R.G. Jones, R. Kratochvíl, R.F.T. Stepto, *Pure Appl. Chem.* 81 (2009) 779.
- [41] I. Sapurina, J. Stejskal, *Polym. Int.* 57 (2008) 1295–1325.
- [42] D. Pahovnik, E. Žagar, J. Vohlídal, M. Žigon, *Synth. Met.* 160 (2010) 1761–1766.
- [43] E. Erdem, M. Sacak, M. Karakisla, *Polym. Int.* 39 (1996) 153–159.
- [44] A.R. Hopkins, P.G. Rasmussen, R.A. Basheer, *Macromolecules* 29 (1996) 7838–7846.
- [45] I. Mav, M. Žigon, *Polym. Bull.* 45 (2000) 61–68.
- [46] M. Hess, R.G. Jones, J. Kahovec, T. Kitayama, P. Kratochvíl, P. Kubisa, W. Mormann, R.F.T. Stepto, D. Tabak, J. Vohlídal, E.S. Wilks, *Pure Appl. Chem.* 78 (2006) 2067–2074.
- [47] M.M. Ayad, N.A. Salahuddin, A.K. Abou-Seif, M.O. Alghaysh, *Eur. Polym. J.* 44 (2008) 426–435.
- [48] J.M. Ginder, A.J. Epstein, *Phys. Rev. B* 41 (1990) 10674–10685.
- [49] 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.
- [50] G. Zerbi, M. Gussoni, C. Castiglioni, in: J.L. Bredas, R. Silbey (Eds.), *Conjugated Polymers*, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 1991, p. 435.
- [51] J. Vohlídal, J. Sedláček, N. Patev, M. Pacovská, O. Lavastre, S. Cabioch, P.H. Dixneuf, V. Blechta, P. Matějka, H. Balcar, *Collect. Czech. Chem. Commun.* 63 (1998) 1815–1838.
- [52] M.C. Bernard, A. Hugot-Le Goff, *Electrochim. Acta* 52 (2006) 728–735.
- [53] S. Quillard, G. Louarn, S. Lefrant, A.G. MacDiarmid, *Phys. Rev. B* 50 (1994) 12496–12508.
- [54] M.C. Bernard, A. Hugot-Le Goff, H. Arkoub, B. Saidani, *Electrochim. Acta* 52 (2007) 5030–5038.
- [55] J.X. Zhang, C. Liu, G.Q. Shi, *J. Appl. Polym. Sci.* 96 (2005) 732–739.
- [56] K. Berrada, S. Quillard, G. Louarn, S. Lefrant, *Synth. Met.* 69 (1995) 201–204.
- [57] X.L. Wei, A.J. Epstein, *Synth. Met.* 74 (1995) 123–125.
- [58] X.L. Wei, Y.Z. Wang, S.M. Long, C. Bobeczko, A.J. Epstein, *J. Am. Chem. Soc.* 118 (1996) 2545–2555.
- [59] M.I. Boyer, S. Quillard, E. Rebourt, G. Louarn, J.P. Buisson, A. Monkman, S. Lefrant, *J. Phys. Chem. B* 102 (1998) 7382–7392.
- [60] G. Socrates, *Infrared and Raman Characteristic Group Frequencies*, Wiley, New York, 2001.
- [61] I. Šeděnková, M. Trchová, N.V. Blinova, J. Stejskal, *Thin Solid Films* 515 (2006) 1640–1646.
- [62] J.J. Pignatello, E. Oliveros, A. MacKay, *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.* 36 (2006) 1–84.
- [63] P. Bautista, A.F. Mohedano, J.A. Casas, J.A. Zazo, J.J. Rodriguez, *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 83 (2008) 1323–1338.
- [64] G. Mailhot, L. Hykrdová, J. Jirkovský, K. Lemr, G. Grabner, M.B. Bolte, *Appl. Catal. B* 50 (2004) 25–35.

## Polyaniline Synthesis with Iron(III) Chloride - Hydrogen Peroxide Catalyst System: Reaction Course and Polymer Structure Study

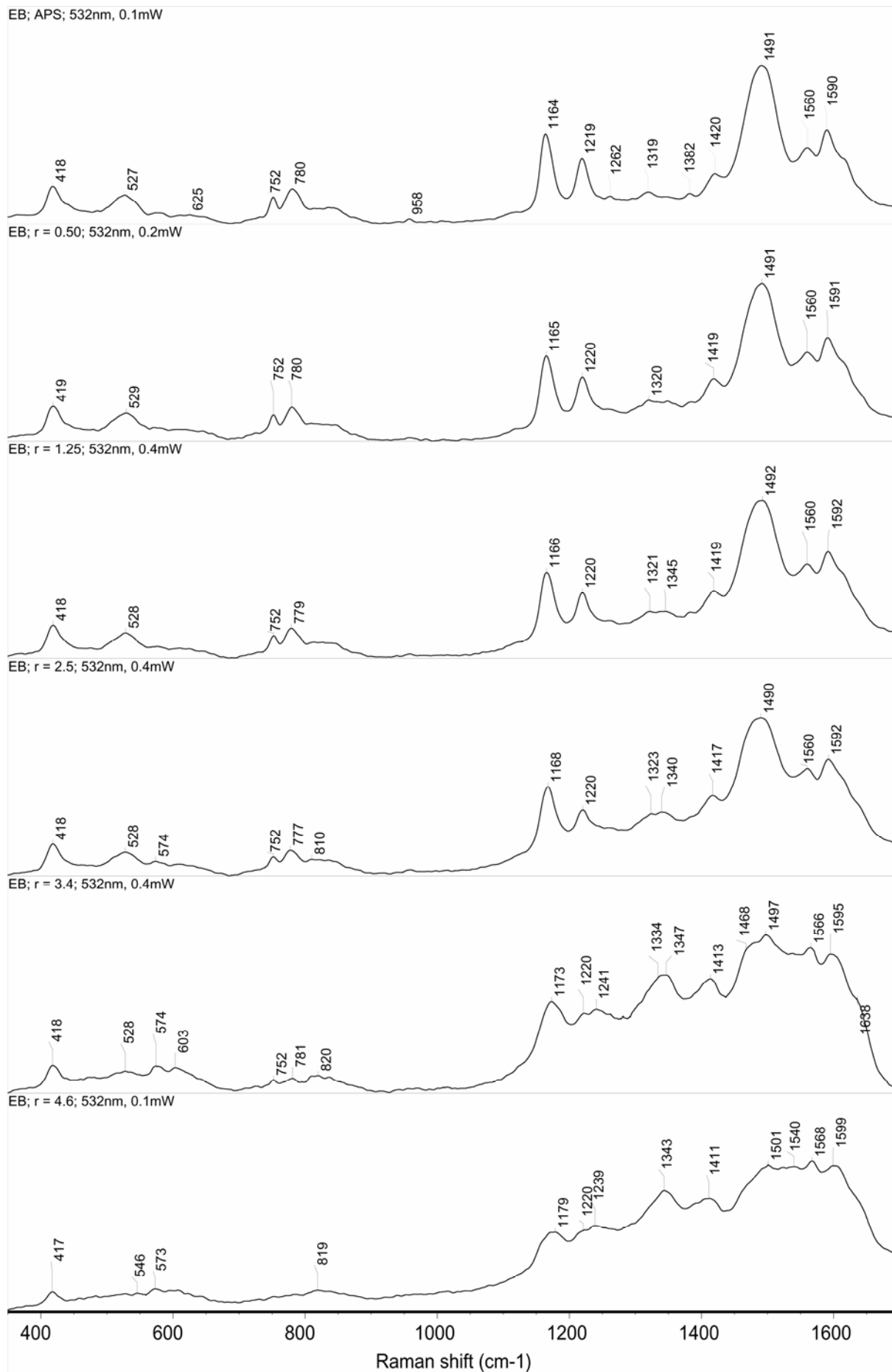
Michal Bláha<sup>a</sup>, Martina Riesová<sup>a</sup>, Jiří Zedník<sup>a</sup>, Alojz Anžlovar<sup>b</sup>, Majda Žigon<sup>b</sup>, Jiří Vohlídal<sup>a</sup>

<sup>a</sup> Charles University in Prague, Faculty of Science, Department of Physical and Macromolecular Chemistry, Hlavova 2030, CZ-128 40 Prague, Czech Republic

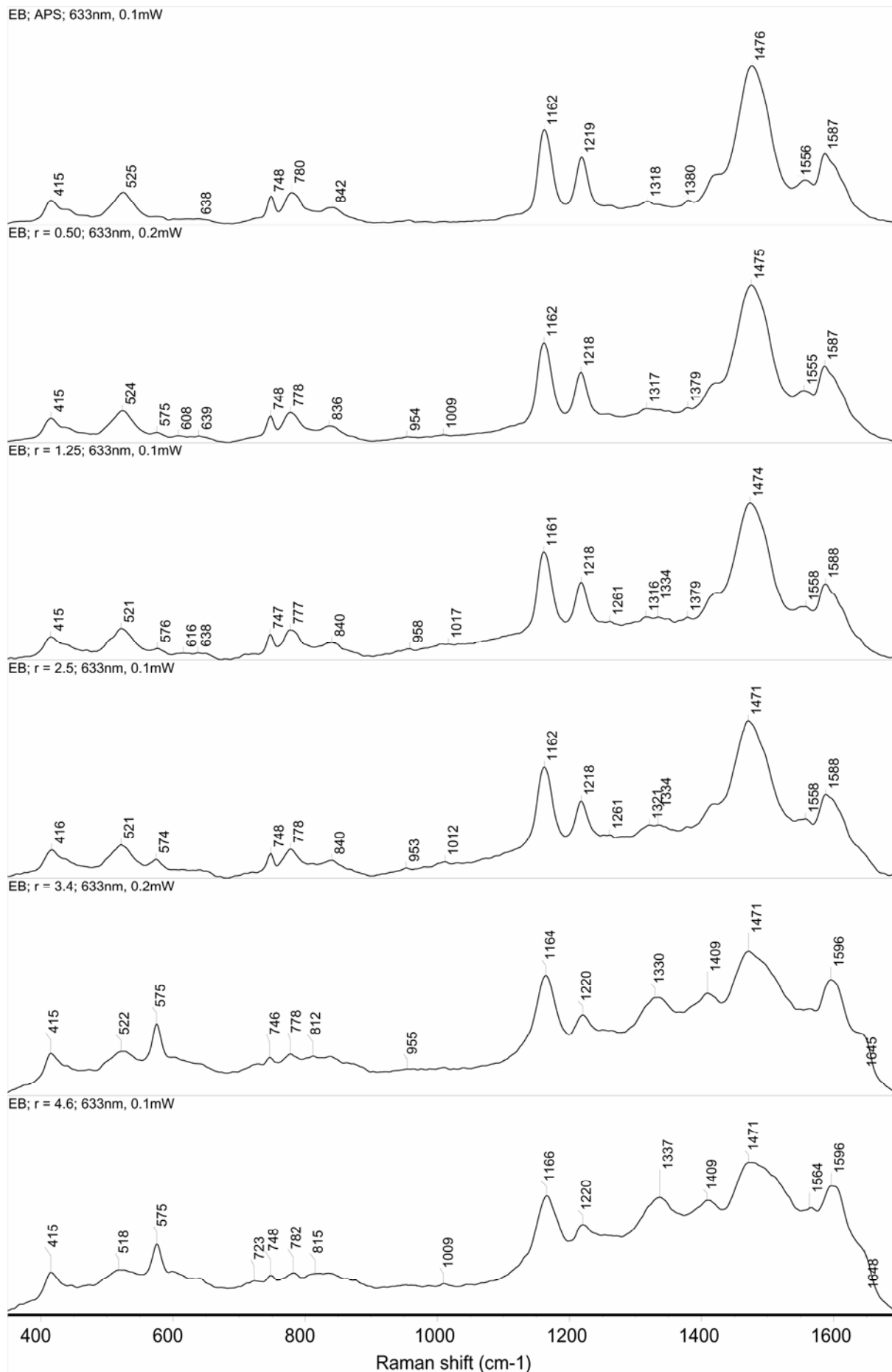
<sup>b</sup> National Institute of Chemistry, Laboratory of Polymer Chemistry and Technology, Hajdrihova 19, SI-1000 Ljubljana, Slovenia



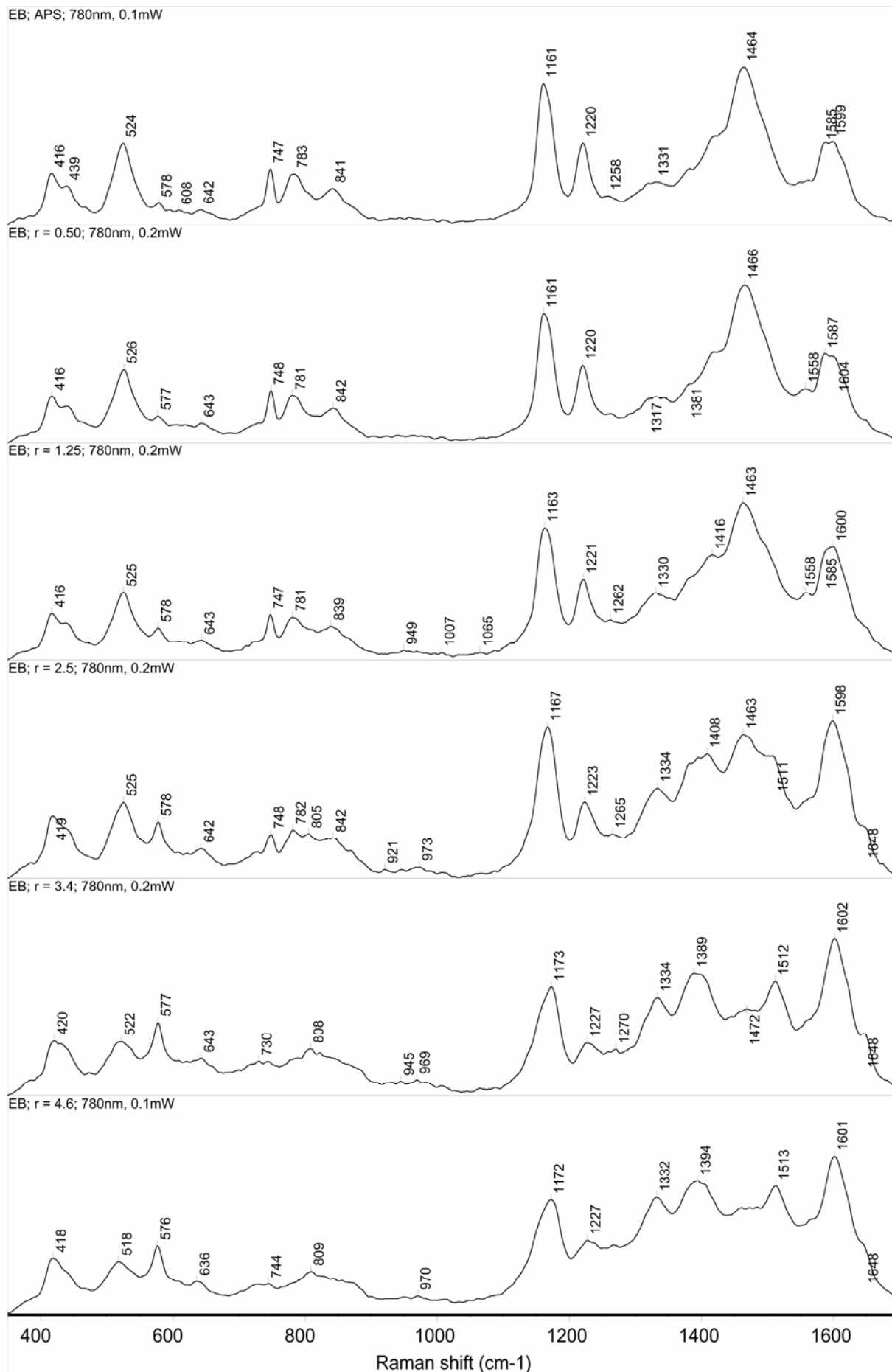
**To scheme 2:** Formal half-reactions of aniline oxidation and H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> reduction



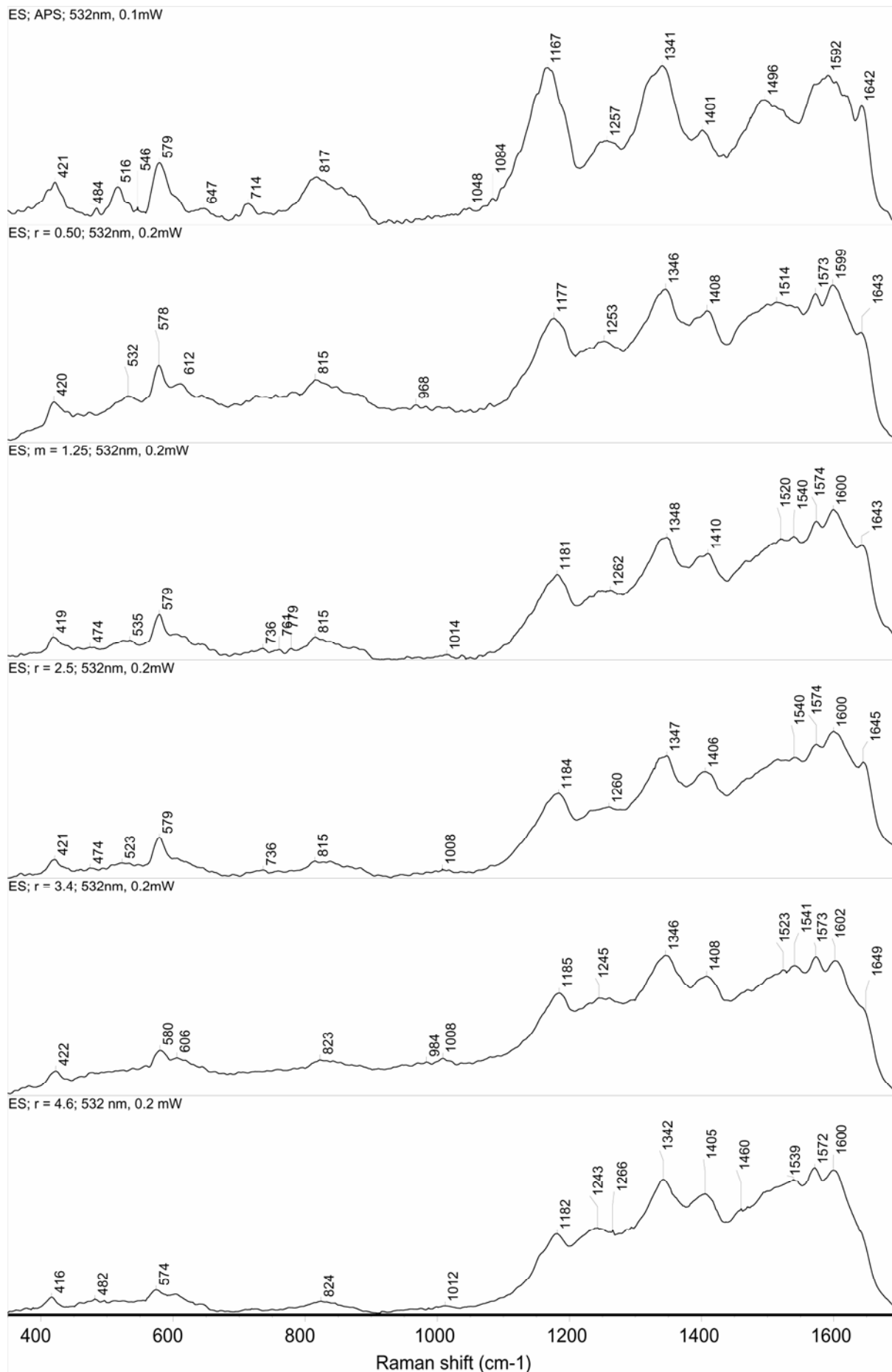
**Fig. S1a.** Raman spectra of EB forms of PANIs prepared with the  $\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2$  catalyst system at various  $\text{H}_2\text{O}_2$ -to-aniline mole ratio  $r$ ; measured at 532 nm excitation wavelength. Spectrum of PANI (APS) is shown for a comparison.



**Fig. S1b.** Raman spectra of EB forms of PANIs prepared with the  $\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2$  catalyst system at various  $\text{H}_2\text{O}_2$ -to-aniline mole ratio  $r$ ; measured at 633 nm excitation wavelength. Spectrum of PANI (APS) is shown for a comparison.

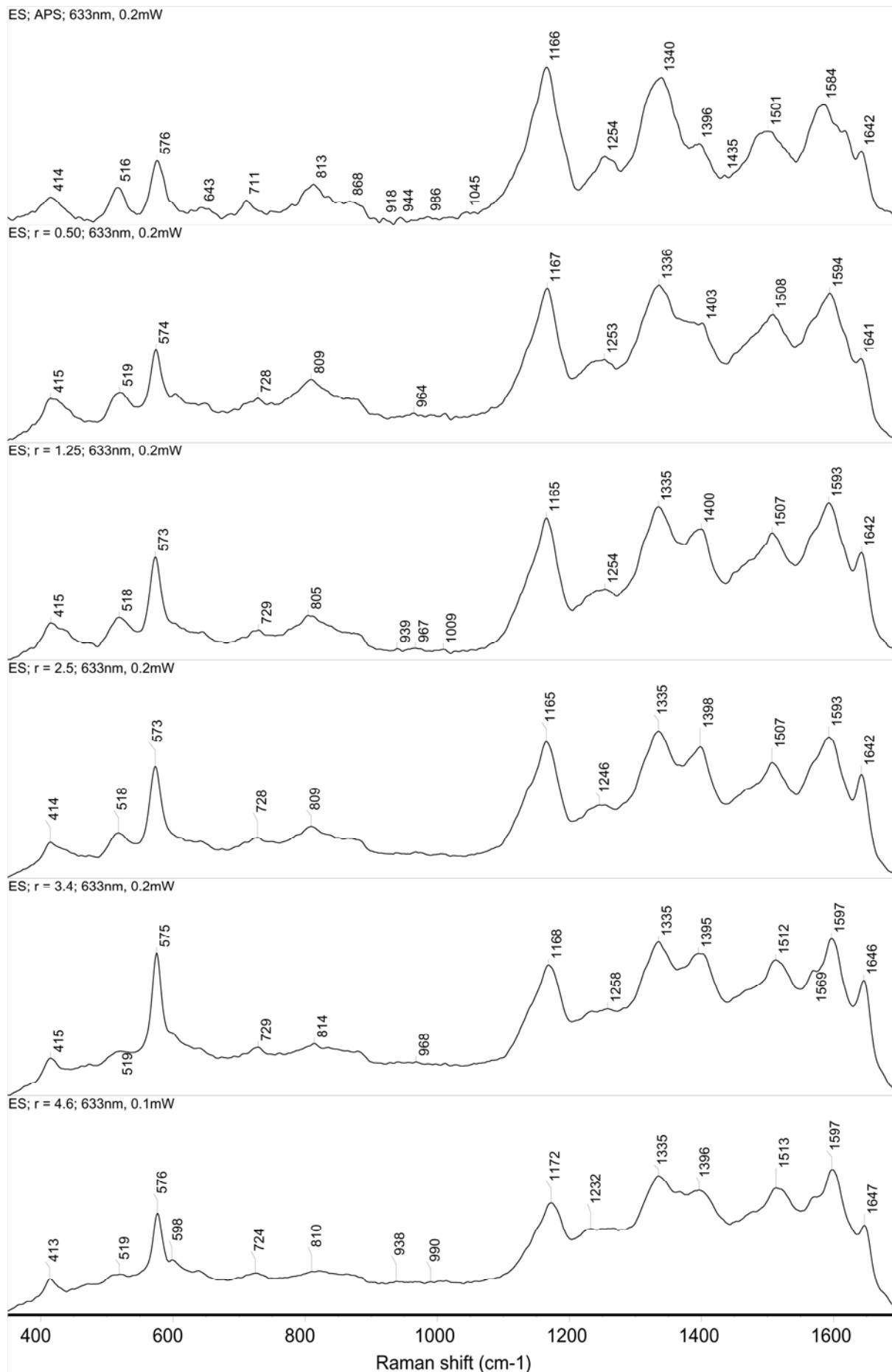


**Fig. S1c.** Raman spectra of EB forms of PANIs prepared with the  $\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2$  catalyst system at various  $\text{H}_2\text{O}_2$ -to-aniline mole ratio  $r$ ; measured at 780 nm excitation wavelength. Spectrum of PANI (APS) is shown for a comparison.

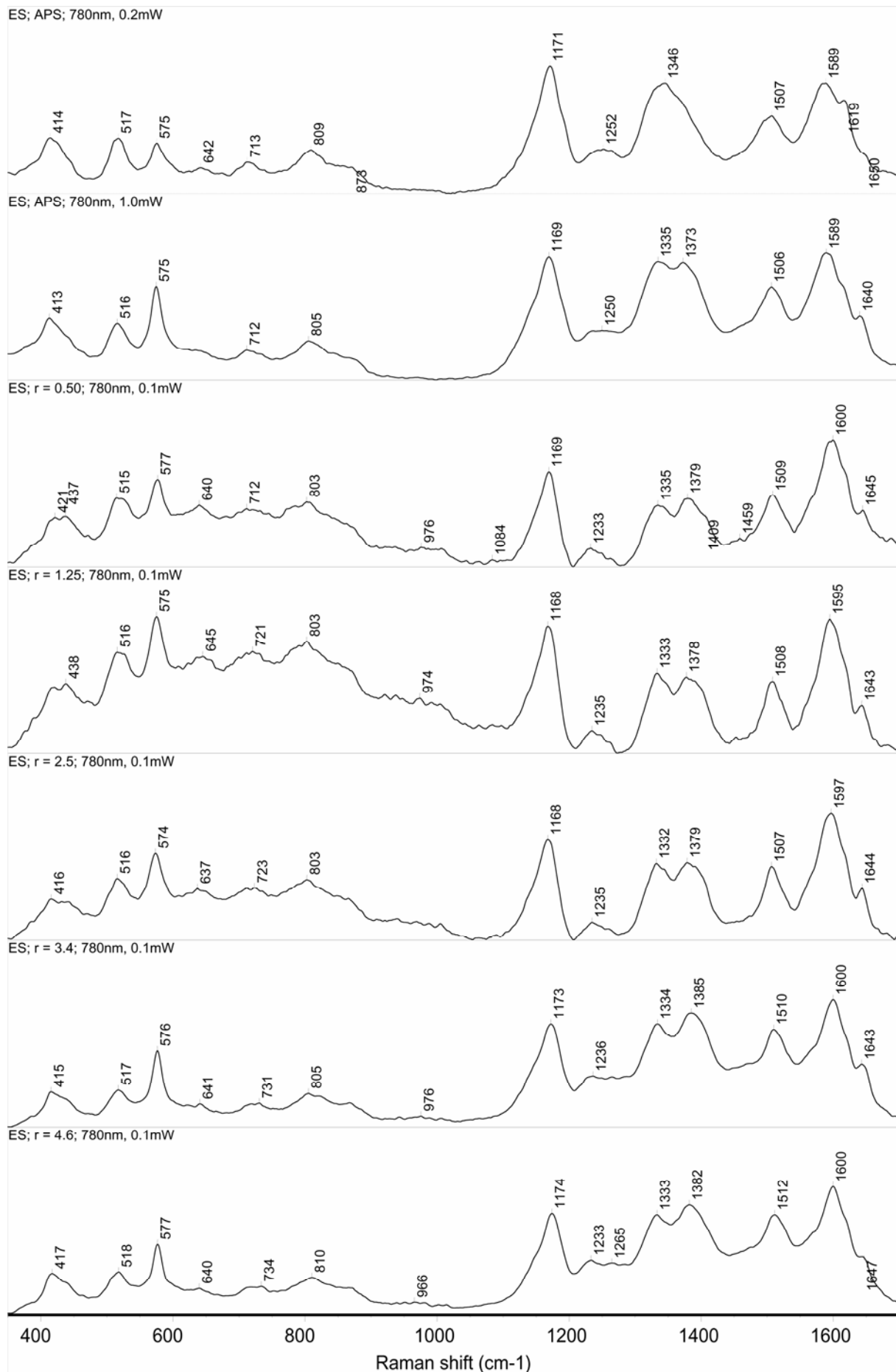


**Fig. S1d.** Raman spectra of ES forms of PANIs prepared with the  $\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2$  catalyst system at various  $\text{H}_2\text{O}_2$ -to-aniline mole ratio  $r$ ; measured at 532 nm excitation wavelength. Spectrum of PANI (APS) is shown for a comparison.

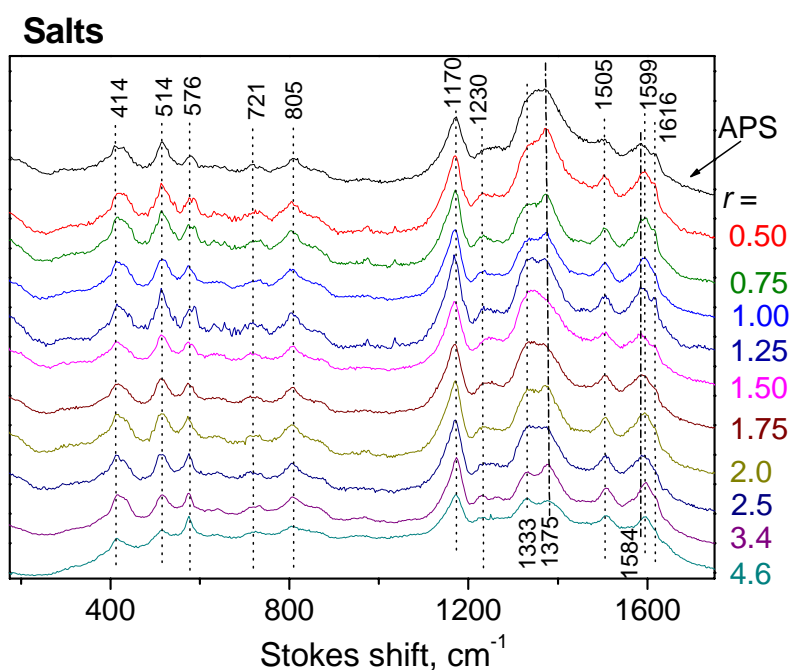
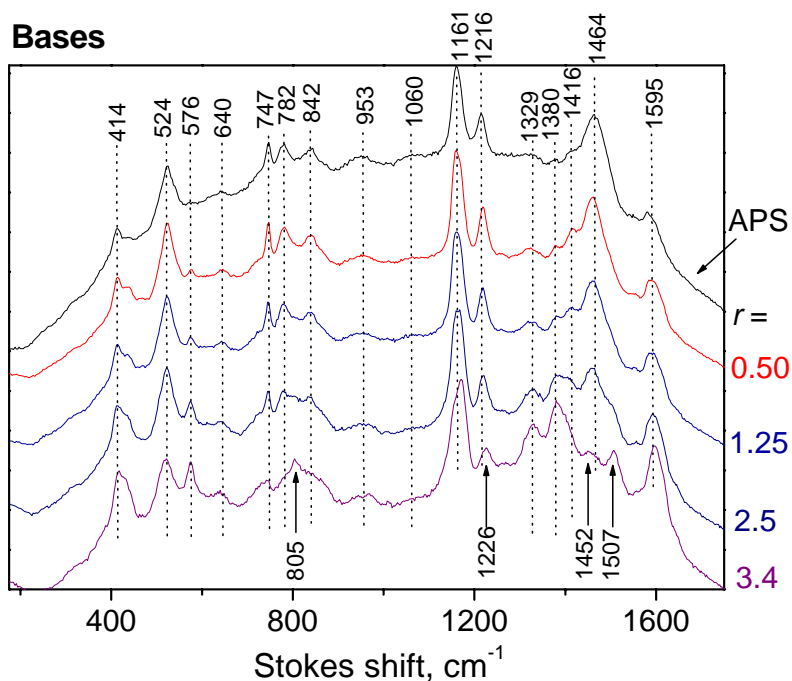




**Fig. S1e.** Raman spectra of ES forms of PANIs prepared with the  $\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2$  catalyst system at various  $\text{H}_2\text{O}_2$ -to-aniline mole ratio  $r$ ; measured at 633 nm excitation wavelength. Spectrum of PANI (APS) is shown for a comparison.

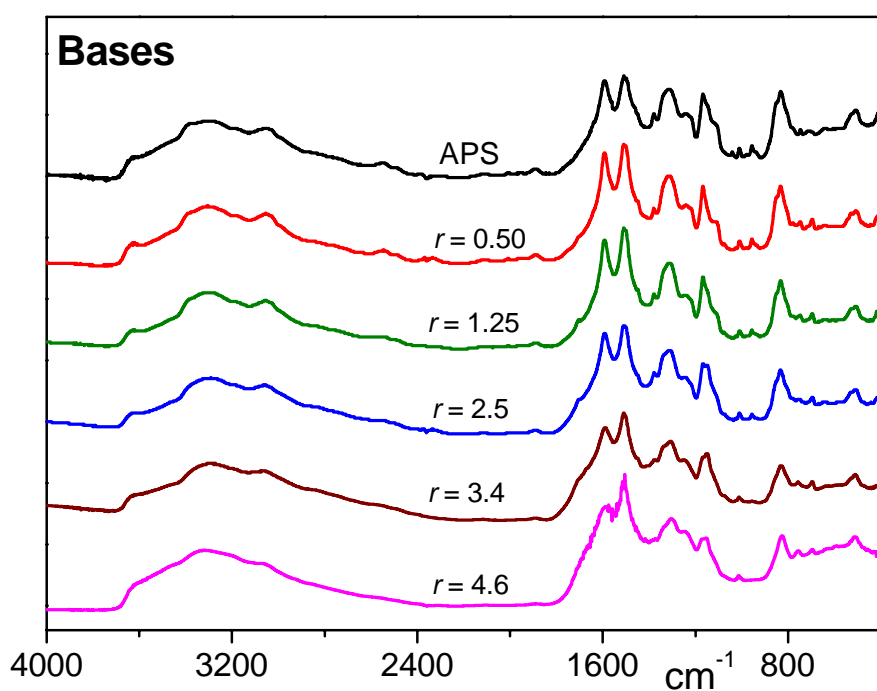
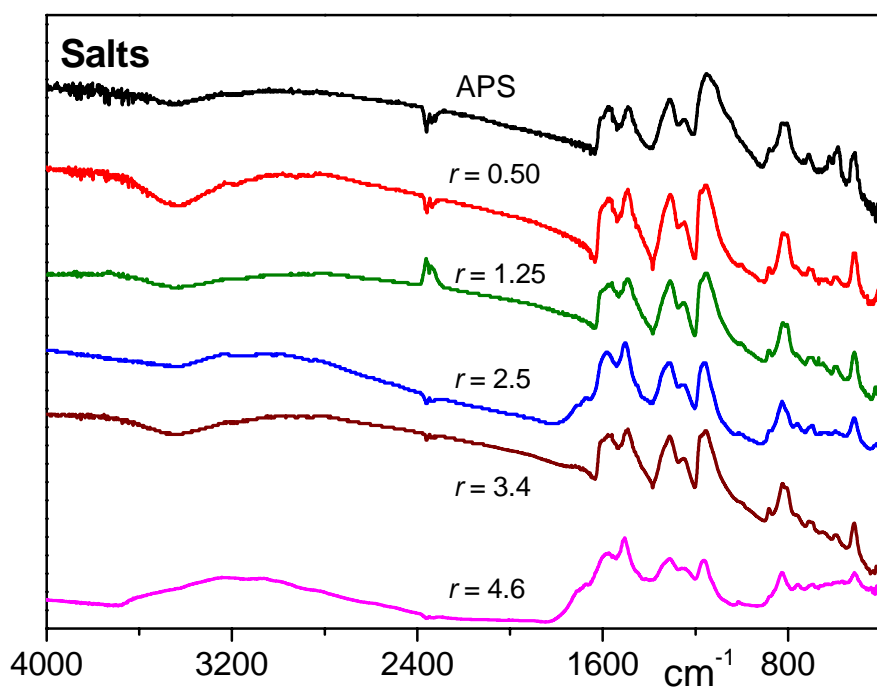


**Fig. S1f.** Raman spectra of ES forms of PANIs prepared with the  $\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2$  catalyst system at various  $\text{H}_2\text{O}_2$ -to-aniline mole ratio  $r$ ; measured at 780 nm excitation wavelength. Spectrum of PANI (APS) is shown for a comparison.

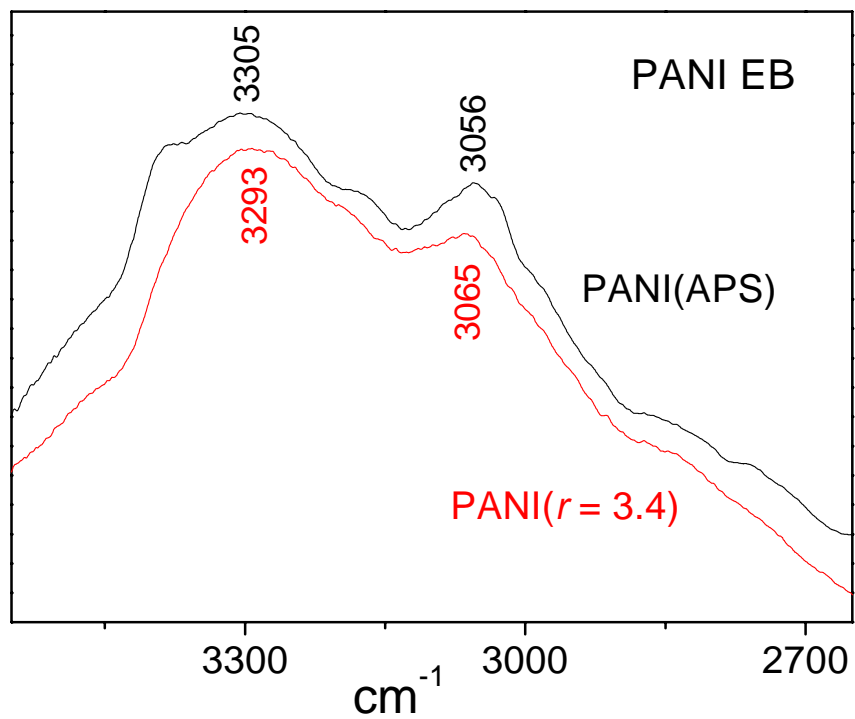


**Fig. S2.** Raman spectra of EB and ES forms of PANIs prepared with  $\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2$  catalytic system at various  $\text{H}_2\text{O}_2$ -to-aniline mole ratio  $r$ ; spectrum of PANI (APS) is shown for a comparison.

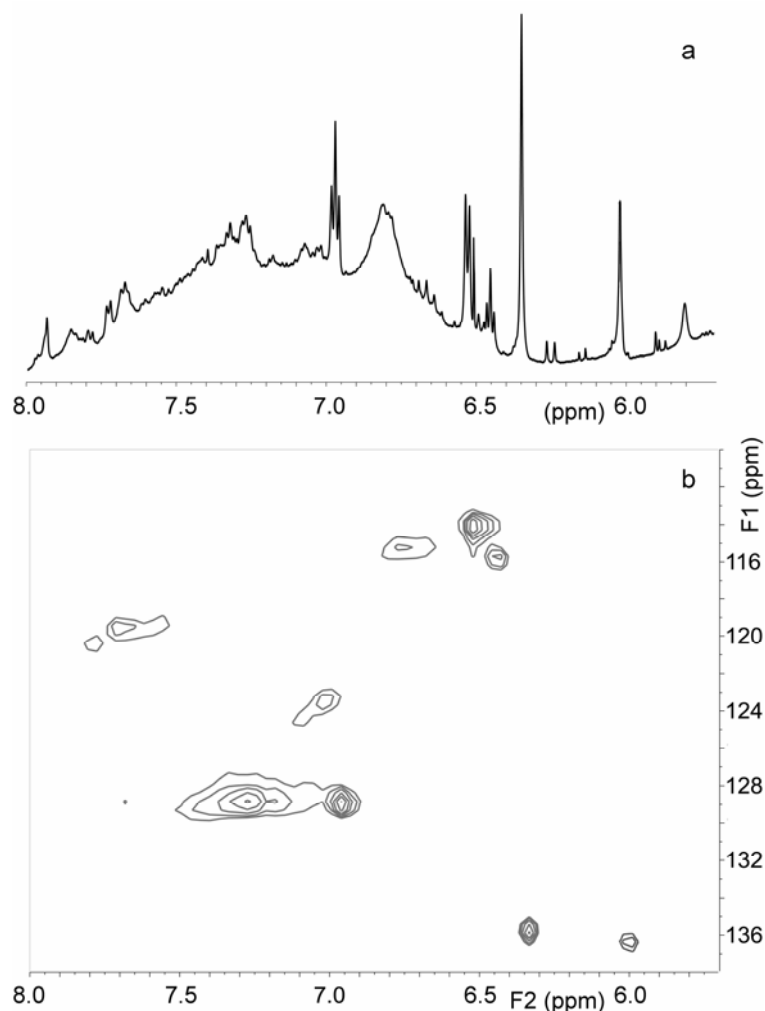
**Raman spectra at 785 nm** measured using  $\lambda_{\text{exc}} = 785 \text{ nm}$  (7 mW at the sample) and KBr diluted solid samples to prevent carbonization. The spectra measured with  $\lambda_{\text{exc}} = 785 \text{ nm}$  and 780 nm are similar to each other, however, the former ones are less resolved and contain (mainly in spectra of salts), though poorly resolved, bands at 1375 and 1584  $\text{cm}^{-1}$  that might be assigned to structures present in carbonized PANIs (ref. M. Trchová, P. Matějka, J. Brodinová, A. Kalednová, J. Prokeš, J. Stejskal, *Polym. Degrad. Stabil.* 91 (2006) 114-121).



**Fig. S3.** Full range IR spectra of ES and EB forms of PANI prepared with  $\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2$  catalytic system at various  $\text{H}_2\text{O}_2$ -to-aniline mole ratio  $r$ ; spectrum of PANI prepared with APS as oxidant is shown for a comparison.



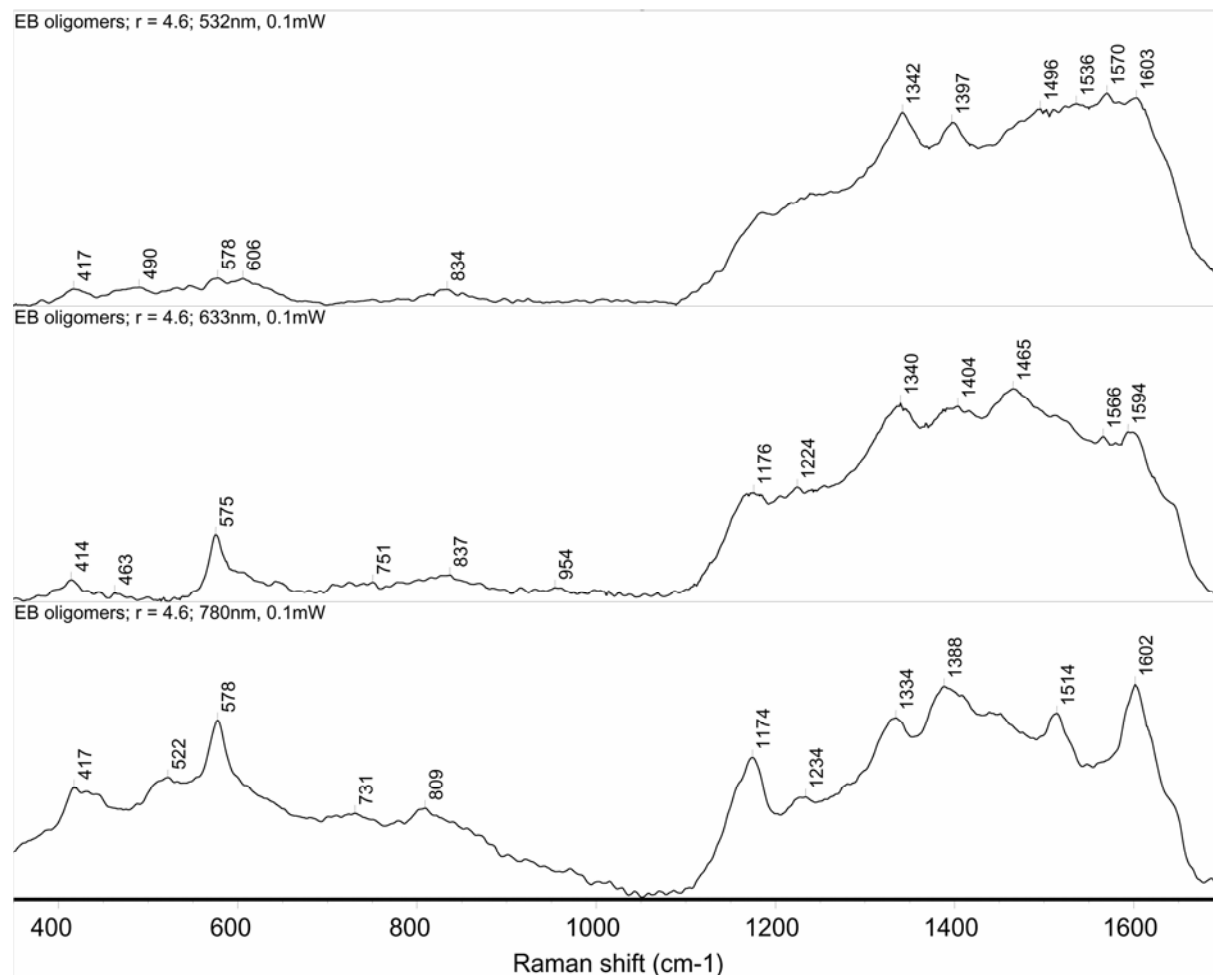
**Fig. S4.** Comparison of FTIR spectra of EB forms of PANI APS and PANI prepared catalytically with high over-stoichiometric ratio ( $r = 3.4$ ) in the range 2650 – 3550  $\text{cm}^{-1}$ .



**Fig. S5.**  $^1\text{H}$  (a) and HSQC (b) NMR spectra of oligomeric fraction resulting from polymerization with high over-stoichiometric  $\text{H}_2\text{O}_2$ -to-ANI ratio ( $r = 4.6$ ).

$^1\text{H}$  NMR (400 MHz) and  $^{13}\text{C}$  NMR (100 MHz) in  $d^6$ -DMSO with 15 molar % of triethylamine spectroscopy were done using Varian *UNITY* INOVA and Bruker Avance III 600 MHz. Spectra were referenced to the solvent signal, 2.50 ppm for  $^1\text{H}$  NMR and 39.51 ppm for  $^{13}\text{C}$  NMR. HSQC and HMBC were performed as gradient experiments in same solvent. All 2D experiments were recorded with spectral windows 5 000 Hz for  $^1\text{H}$  and 25 000 Hz for  $^{13}\text{C}$ . Character of  $^1\text{H}$  NMR spectra, in spectral region 6 – 8 ppm (see Figure S5a), also showed PANI character of this chemical moiety comparable to spectra of “as-synthesized” copolymer of 2-methoxyaniline with 3-aminobenzenesulfonic acid literature (I. Mav, M. Zigon, *Polym. Bull.* 45 (2000) 61-68.). In  $^{13}\text{C}$  NMR we observed sharp signals (100 MHz,  $d^6$ -DMSO with 15 (mol.) % of triethylamine,  $\delta$ , ppm: 114.0, 115.5, 119.4, 128.8, 135.7, 136.2, 165.2, 167.3, 167.5, 168.9, 169.7, 172.6 and 174.3). According to HSQC spectrum (Figure S5b) we can assign carbons in spectral area 113 - 137 ppm to C-H groups in polymer main chain. Signals in the spectral region 165 – 175 ppm could be ascribed to the quaternary carbons belonging to either C-N groups in the polymer main chain or maybe to C-OH groups pendant on the

polymer main chain or maybe to C-O-C groups in polymer main chain. Unfortunately, it is not possible to prove a presence of self-doping groups attached to the polymer main chain due to the complexity of HMBC spectrum, which didn't allow detailed assignment.



**Fig. S6.** Raman spectra of EB form (gained by treatment of ES form with sixfold stoichiometric excess of 0.2 M aqueous ammonia) of PANI oligomers prepared with the  $\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2$  catalyst system at  $r = 4.6$ ; measured at 532, 633 and 780 nm excitation wavelength.

## 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*

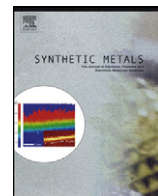
161 (17-18): 1845-1855, **2011**.





Contents lists available at ScienceDirect

## Synthetic Metals

journal homepage: [www.elsevier.com/locate/synmet](http://www.elsevier.com/locate/synmet)

# 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

Ida Mav-Golež<sup>a</sup>, David Pahovnik<sup>a</sup>, Michal Bláha<sup>b</sup>, Majda Žigon<sup>a,\*</sup>, Jiří Vohlídal<sup>b,\*\*</sup>

<sup>a</sup> Laboratory for Polymer Chemistry and Technology, National Institute of Chemistry, Hajdrihova 19, 1000 Ljubljana, Slovenia

<sup>b</sup> Charles University in Prague, Faculty of Science, Department of Physical and Macromolecular Chemistry, Hlavova 2030, CZ-128 40, Prague 2, Czech Republic

## ARTICLE INFO

## Article history:

Received 13 April 2011

Received in revised form 10 June 2011

Accepted 17 June 2011

Available online 16 July 2011

## Keywords:

Conjugated polymers

Copolymerization

Electrical conductivity

Self-doped polyanilines

## ABSTRACT

The effect of the reaction conditions – feed monomer ratio, oxidant/monomers ratio, reaction time, reaction temperature,  $T$ , and HCl concentration – on the structure, conductivity and spectra of partly self-doped copolymers of 2-methoxyaniline (OMA) with the anilinic acids (ANIA) 2- and 3-aminobenzoic and the 2- and 3-aminobenzenesulfonic acids was studied using ICP-AES/elemental analysis, size exclusion chromatography, NMR, FT-IR, UV–vis and impedance spectroscopy. The molar fraction of the OMA units,  $F_1$ , in a P(OMA/ANIA) copolymer always exceeded the OMA fraction,  $f_1$ , in the feed monomer mixture since the OMA is much more reactive than any ANIA due to the electron-donating effect of the methoxy group. Increasing  $f_1$  consistently increased the yield and the molecular weight (MW) of the P(OMA/ANIA), and with an under-stoichiometric amount of oxidant or a shortened reaction time this favored the incorporation of the OMA into the copolymer chains. Increasing the acidity of the reaction mixture increased the yield, MW and  $F_1$  of the P(OMA/ANIA)s, while increasing  $T$  gave just the opposite effects. The unusual decrease in the yield (reaction rate) with an increase in the  $T$  was related to the increased population of low-reactivity ANIA units at the growing-chain-end positions. The electrical conductivity,  $\sigma$ , of the P(OMA/ANIA)s lies in the region typical for semiconductors (0.05–2.5 mS/cm) and is roughly an exponential growth function of  $F_1$  that differs significantly for P(OMA/ANIA)s with sulfonic and carboxylic groups. In contrast, a conjoint correlation for all P(OMA/ANIA)s was found between  $\sigma$  and the relative intensity of the UV/vis Q-band. The decrease in  $\sigma$  with the increasing fraction of ANIA units in the P(OMA/ANIA) is in accord with the electrostatic binding of positive polarons and bipolarons (electronic charge carries) with immobilized counter-anions.

© 2011 Elsevier B.V. All rights reserved.

## 1. Introduction

Polyaniline (PANI) is an environmentally stable conducting functional polymer [1,2] with excellent electric, magnetic, and optical properties that has attracted considerable attention because of its high application potential. The oxidation state and the proton doping level (Scheme 1) are key factors affecting the electrical conductivity,  $\sigma$ , and other functional properties that are important for the practical applications of PANI [3–5]. The unsubstituted PANI is insoluble or sparingly soluble in almost all solvents and neither can it be processed thermally. Therefore, there is a widespread interest in the development of a more easily processable substituted

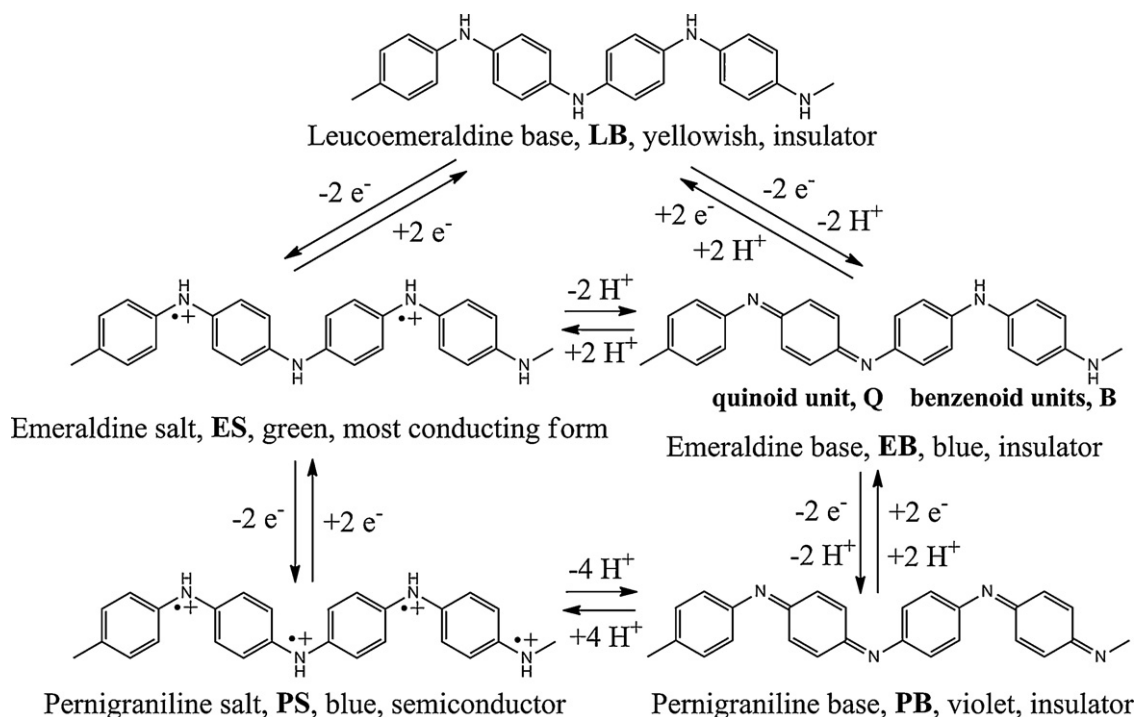
PANI based on substituents attached to the main chains, which are known to decrease the conductivity of the PANI [6].

One of the most commonly prepared substituted PANIs is polymer of 2-methoxyaniline (OMA) since this monomer is more reactive than aniline in oxidative polymerization and its homopolymer shows good solubility in organic solvents and a good electrical conductivity [7–14]. Besides OMA, anilines carrying acidic side groups are of particular interest as these groups can also act as internal proton-doping agents; therefore, PANIs of this class are called self-doped PANIs. The emeraldine salt (ES) form (Scheme 1) of a self-doped PANI is usually doped internally by the acidic side groups linked to PANI chains, as well as externally by an added acid (mostly the one used in the preparation of the PANI). The electrical conductivity,  $\sigma$ , of a self-doped PANI-ES is lower than that of externally doped PANIs; however, it does not drop so dramatically with an increase in the pH, as is typical of externally doped PANIs. A drop in  $\sigma$  from  $\sim 10^0$  to  $\sim 10^{-10}$  S/cm is usually observed for PANI with the ES to emeraldine base (EB) transfor-

\* Corresponding author. Tel.: +386 1 4760 205; fax: +386 1 4760 300.

\*\* Corresponding author. Tel.: +420 2 2195 1310; fax: +420 2 2491 9752.

E-mail addresses: [majda.zigon@ki.si](mailto:majda.zigon@ki.si) (M. Žigon), [vohlidal@natur.cuni.cz](mailto:vohlidal@natur.cuni.cz) (J. Vohlídal).

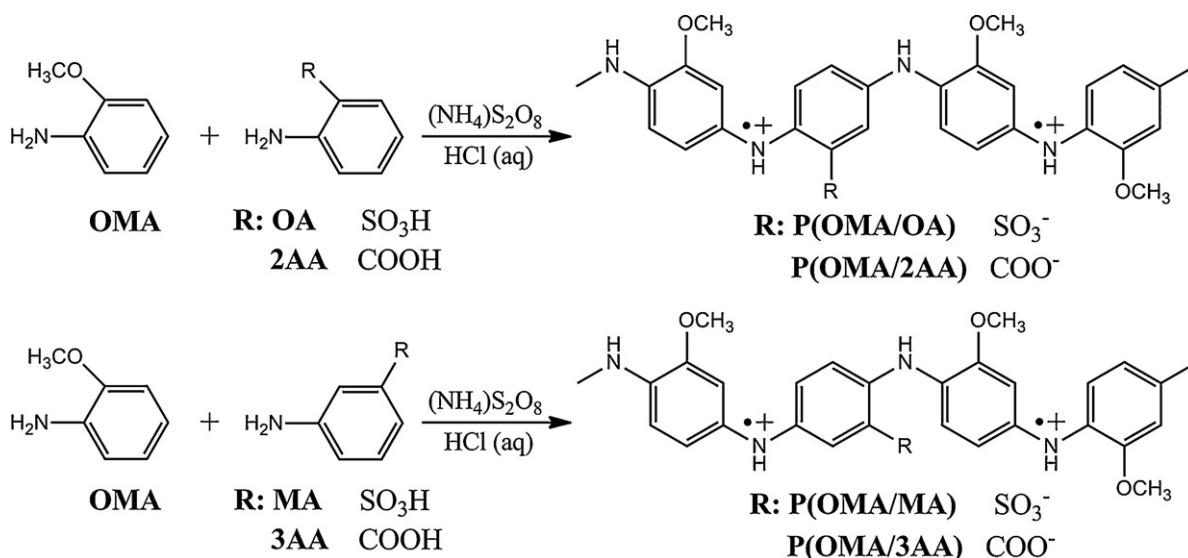


**Scheme 1.** Distinctive redox and protonic states of a regular PANI chain.

mation, while, for example, the  $\sigma$  of PANI sulfonated to 50% is independent of the external protonation carried out at pH values from 1 to 7 [6,15–18] and PANI sulfonated to approximately 75% shows an almost constant conductivity over the entire pH range of 1–14 [19,20]. The internal proton-doping by acidic groups linked to PANI chains is responsible for this property, which represents a key advantage of self-doped PANIs that opens the way to novel applications for which the leaching of a corrosion-promoting acid is not allowed.

A self-doped PANI can be prepared by a post-polymerization modification of PANI, such as by its sulfonation [6,19–24], or by the homopolymerization of an anilinic acid (ANIA), or the copolymerization of an ANIA with aniline (ANI) or a substituted ANI without an acidic group [25,26]. Unfortunately, the

homopolymerization of ANIAs almost never gives a polymer, but only oligomers, owing to the electron-withdrawing effect of the acidic groups [27,28]. A few strategies have been examined to overcome this obstacle. Shimizu et al. used an ANI monomer carrying both the electron-withdrawing and the electron-donating group, 2-methoxyaniline-5-sulfonic acid, which homopolymerized easily [29]. In contrast, Prevost et al. tried to homopolymerize ANIAs with acidic groups linked to benzene rings through an alkoxy spacer, 3-(2-aminophenoxy)propane-1-sulfonic and 4-(2-aminophenoxy)butane-4-sulfonic acids; however, without success [30]. So far the most effective preparative pathway to self-doped PANIs is the copolymerization of a commercially available ANIA with aniline (ANI) [27,28,31–41] or its derivative, such as alkyl- or alkoxy-aniline [42–49] or both [50].



**Scheme 2.** Studied copolymerizations of OMA and ANIAs; statistical order of monomeric units along copolymer chains is anticipated.

Rao and Sathyanarayana [42] reported an inverse emulsion copolymerization of 3-aminobenzenesulfonic acid (MA) with 2- and 3-methylaniline, giving copolymers that were more conducting than the homopolymers of methylanilines. They also prepared soluble conducting terpolymers of ANI, toluidines and ANIAs – 2-aminobenzoic acid (2AA) or MA – which exhibited a thermostability that is greater than PANI. Lee et al. [34] prepared copolymers of ANI and 2-aminobenzenesulfonic acid (OA) that showed a high degree of crystallinity, a morphology ranging from nanospheres via nanotubes to coral-reef like structures, and a  $\sigma$  from approximately 1  $\mu\text{S}/\text{cm}$  to 1  $\text{mS}/\text{cm}$ . Mav et al. [44–46] copolymerized OMA and various ANIAs with a peroxodisulfate oxidant and exploited the NMR monitoring of the depletion of monomers from the reaction mixture to determine the reactivity ratios of OMA and ANIAs (OA, MA, 2AA and 3AA) (3AA stands for 3-aminobenzoic acid) [47,48]. The reactivity ratios of the ANIAs were found to be about two-to-three orders of magnitude lower than that of OMA.

In the present paper we also report on the chemical copolymerizations of OMA with OA, MA, 2AA and 3AA; however, the reactivity of the monomers is evaluated here on the basis of the composition of the corresponding copolymers – P(OMA/OA), P(OMA/MA), P(OMA/2AA) and P(OMA/3AA) (Scheme 2) – and on the effect of the reaction conditions (OMA/ANIA monomer ratio, oxidant/monomers ratio, concentration of HCl, reaction temperature, reaction time) on the copolymer yield, the molecular weight, the composition, the structure, the electrical conductivity and the spectroscopic characteristics.

## 2. Experimental

### 2.1. Synthesis of copolymers, variation of the reaction conditions

All the chemicals were of AR grade and used as supplied. The copolymerizations of the OMA (2-methoxyaniline, Aldrich) with the OA (2-aminobenzenesulfonic acid, Fluka), the MA (3-aminobenzenesulfonic acid, Aldrich), the 2AA (2-aminobenzoic acid, Fluka), and the 3AA (3-aminobenzoic acid, Fluka) were carried out in aqueous hydrochloric acid (HCl, Merck) using ammonium peroxodisulfate ( $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ , Fluka) as an oxidant. A weighed amount of the oxidant was dissolved in aqueous HCl (1 mol/l, 100 ml) and the solution formed was added to a stirred aqueous HCl solution (700 ml) of the OMA and the particular ANIA monomer (0.1 mol in total) of a chosen composition (Tables 1 and 2). The resulting reaction mixture was allowed to react under stirring for 2–20 h (Tables 1 and 2). After an induction period (10–15 min) the light-orange starting mixture turned dark-red to purple and a precipitate started to form. After a certain time the polymer precipitate was filtered off, extensively washed, first with aqueous HCl (1 mol/l, 1 l in total) and then with methanol (up to 250 ml in total), until the filtrate obtained was colorless, to remove all the unreacted monomers and oligomers. The purified dark-green (color typical of ES) polymer was dried in a vacuum oven at 40 °C for 48 h.

The reference reaction conditions were set as follows: total concentration of monomers, 0.1 mol/l; molar fraction of OMA in feed monomer mixture,  $f_1 = 0.5$ ; oxidant/monomer(s) ratio,  $\text{ox}/\text{mon} = 1$ ; aqueous HCl (1 mol/l); reaction temperature,  $T = 20$  °C; and polymerization time, 20 h. When studying the effect of particular reaction conditions, all the other conditions were kept at the reference values. The value of  $f_1$  was varied from  $f_1 = 0$  (homopolymerization of particular ANIA) to  $f_1 = 1$  (homopolymerization of OMA) in six steps (Table 2). The other parameters were examined using only two additional values:  $\text{ox}/\text{mon} = 0.25$  and 2;  $[\text{HCl}] = 0.5$  and 1.5 mol/l; reaction temperature  $T = 10$  °C and 30 °C and the polymerization time  $t = 2$  and 5 h.

**Table 1**

Comparison of characteristics of ANI/ANIA and OMA/ANIA copolymers and PANI, POMA, P2AA homopolymers; Y is isolated polymer yield,  $M_w$  weight-average molecular weight,  $\bar{D} = M_w/M_n$  dispersity and  $\sigma$  electric conductivity. All polymers were prepared under reference reaction conditions:  $\text{ox}/\text{mon} = 1$ ,  $T = 20$  °C,  $t_r = 20$  h,  $[\text{HCl}] = 1$  mol/dm<sup>3</sup>; for copolymers:  $f_1 = 0.5$ .

Polymer	Y %	$M_w$ g/mol	$\bar{D}$	$\sigma$ mS/cm
PANI	93	31 800	3.2	67
P(ANI/OA)	54	12 000	2.8	6.5
P(ANI/MA)	48	8600	2.1	8.5
P(ANI/2AA)	59	6600	4.0	2.4
P(ANI/3AA)	55	3700	2.0	4.4
POMA	84	6250	2.3	2.5
P(OMA/OA)	33	4100	1.7	0.18
P(OMA/MA)	30	3600	1.6	0.22
P(OMA/2AA)	53	2350	1.8	0.22
P(OMA/3AA)	50	2150	1.7	0.15
P2AA	2	1450	1.4	0.05

### 2.2. Preparation of the emeraldine and leucoemeraldine bases

PANI EB was prepared by deprotonization of the corresponding as-prepared PANI ES by treating it with aqueous ammonia (1 mol/l) for 20 h. The formed PANI EB was filtered and then dried under vacuum at 40 °C. PANI LB was prepared by reduction of the corresponding PANI ES (1 g) with hydrazine hydrate (20 g) under argon. PANI ES was dispersed in hydrazine hydrate in an ultrasound bath (for 15 min) and the resulting suspension was stirred under argon for 20 h. Next, the volatile components of the suspension were evaporated in a vacuum rotary evaporator at 40 °C, and the PANI LB was washed with acetone under argon, dried under vacuum at room temperature and stored under argon prior to measurements.

### 2.3. Measurements

Size-exclusion chromatography (SEC) was used to determine the apparent (with respect to polyvinylpyridine, PVP, standards) weight-average,  $M_w$ , and number-average,  $M_n$ , molecular weights and the dispersity [51],  $\bar{D} = M_w/M_n$ , of the polymers prepared (Tables 1 and 2). The measurements were made on a modular chromatograph composed of a Waters 510 pump and a UV diode-array detector (Perkin Elmer LC 235) using two  $\mu$ -Styragel (Waters Associates) columns with a nominal pore size of  $10^4$  Å and  $10^3$  Å covering the molecular-weight ranges 5000–600,000 and 200–30,000, respectively, and *N,N*-dimethylacetamide (DMA, Aldrich) with added LiCl (Kemika Zagreb, 0.5%, w/w) as a mobile phase (flow rate 1 ml/min). The system was calibrated with PVP standards (2900–240,000, Polymer Laboratories, Ltd.). The SEC records were taken at a wavelength of 320 nm for the PANIs and 270 nm for the PVP. An analyzed solution was prepared by dissolving the as-prepared copolymer sample (1 mg) in the mobile phase (4 ml) (mixing for 20 h was applied) and filtering the solution through a 0.2- $\mu\text{m}$  Teflon filter. The injection volume was 10  $\mu\text{l}$ .

The FTIR spectra of the PANIs were recorded on a Perkin-Elmer FTIR 1725X spectrometer using KBr-diluted samples pressed into pellets; 5 scans and resolution of 8  $\text{cm}^{-1}$  were used. The UV/vis absorption spectra of the polymer solutions (0.02%) were recorded on a Hewlett Packard 8452 diode-array instrument using quartz cuvettes with an optical path of 0.2 cm. A mixture of 1-methylpyrrolidin-2-one (NMP) and triethylamine (TEA) (0.5%) was used as the solvent in which PANIs are in the EB state, while DMSO was used as a solvent in which the ES forms of PANIs are preserved [46]. The spectra were measured using as-prepared samples and so their oxidation state corresponds to that one resulting from the synthesis procedure.

**Table 2**  
 Characteristics of P(OMA/ANIA)s prepared under various conditions;  $f_1$  is the feed molar fraction of OMA; ox/mon molar ration oxidant-to-monomer(s),  $t_r$  reaction time;  $T$  reaction temperature;  $Y$  isolated yield; S/N molar ratio of sulfur and nitrogen atoms in the copolymer;  $F_1$  mole fraction of OMA units in the copolymer as obtained by the ICP-AES and NMR analyses;  $M_w$  weight-average molecular weight;  $\bar{D} = M_w/M_n$  dispersity and  $\sigma$  electrical conductivity.

Sample	Polymerization conditions						Composition and characteristics					
	$f_1$	$\frac{\text{ox}}{\text{mon}}$	$t_r$ h	$T$ °C	[HCl] mol/dm <sup>3</sup>	$Y$ %	S/N ICP-AES	$F_1$	$F_1$ NMR	$M_w$	$\bar{D}$	$\sigma$ mS/cm
<i>(a) P(OMA/OA)</i>												
POA	0	1	20	20	1	0	–	–	–	–	–	–
P(OMA/OA)-1	0.20	1	20	20	1	6	0.53	0.47	0.50	3400	1.7	0.077
P(OMA/OA)-2	0.33	1	20	20	1	24	0.36	0.64	0.65	3850	1.7	0.076
P(OMA/OA)-3*	0.5	1	20	20	1	33	0.28	0.72	0.71	4100	1.7	0.18
P(OMA/OA)-4	0.66	1	20	20	1	40	0.19	0.81	0.80	4200	1.9	0.60
P(OMA/OA)-5	0.8	1	20	20	1	53	0.11	0.89	0.90	5200	2.1	2.00
POMA	1.0	1	20	20	1	84	<0.006	>0.994	1	6250	2.3	2.5
P(OMA/OA)-6	0.5	0.25	20	20	1	14	0.15	0.85	0.85	5750	2.8	0.71
P(OMA/OA)-7	0.5	2	20	20	1	30	0.29	0.71	0.70	4050	1.6	0.16
P(OMA/OA)-8	0.5	1	20	10	1	45	0.17	0.83	0.81	4300	1.7	0.61
P(OMA/OA)-9	0.5	1	20	30	1	19	0.29	0.71	0.73	2750	1.6	0.15
P(OMA/OA)-10	0.5	1	2	20	1	21	0.25	0.75	0.76	2350	1.6	0.11
P(OMA/OA)-11	0.5	1	5	20	1	25	0.26	0.74	0.74	3550	1.6	0.18
P(OMA/OA)-12	0.5	1	20	20	0.5	18	0.30	0.70	0.69	4000	1.7	0.18
P(OMA/OA)-13	0.5	1	20	20	1.5	38	0.22	0.78	0.77	4050	1.7	0.31
<i>(b) P(OMA/MA)</i>												
PMA	0	1	20	20	1	0	–	–	–	–	–	–
P(OMA/MA)-1	0.20	1	20	20	1	3	0.32	0.68	0.67	2450	2.0	0.084
P(OMA/MA)-2	0.33	1	20	20	1	15	0.27	0.73	0.77	3500	1.5	0.15
P(OMA/MA)-3*	0.5	1	20	20	1	30	0.20	0.80	0.80	3600	1.6	0.22
P(OMA/MA)-4	0.66	1	20	20	1	36	0.12	0.88	0.87	4000	1.8	0.72
P(OMA/MA)-5	0.8	1	20	20	1	39	0.06	0.94	0.92	4100	1.7	2.5
POMA	1.0	1	20	20	1	84	<0.006	>0.994	1	6250	2.3	2.5
P(OMA/MA)-6	0.5	0.25	20	20	1	12	0.11	0.89	0.88	3800	1.5	1.1
P(OMA/MA)-7	0.5	2	20	20	1	29	0.32	0.68	0.65	3450	1.6	0.10
P(OMA/MA)-8	0.5	1	20	10	1	44	0.10	0.90	0.91	3650	1.6	0.33
P(OMA/MA)-9	0.5	1	20	30	1	25	0.23	0.77	0.76	3000	1.7	0.11
P(OMA/MA)-10	0.5	1	2	20	1	20	0.19	0.81	0.85	2150	1.6	0.20
P(OMA/MA)-11	0.5	1	5	20	1	24	0.21	0.79	0.76	3600	1.7	0.23
P(OMA/MA)-12	0.5	1	20	20	0.5	20	0.23	0.77	0.76	3500	1.5	0.20
P(OMA/MA)-13	0.5	1	20	20	1.5	37	0.13	0.87	0.87	4000	1.6	0.39
<i>(c) P(OMA/2AA)</i>												
P2AA	0	1	20	20	1	0	–	–	–	–	–	–
P(OMA/2AA)-1	0.20	1	20	20	1	27	0.45	0.45	0.45	1550	1.5	0.065
P(OMA/2AA)-2	0.33	1	20	20	1	35	0.54	0.54	0.54	1750	1.6	0.16
P(OMA/2AA)-3*	0.5	1	20	20	1	53	0.65	0.65	0.65	2350	1.8	0.22
P(OMA/2AA)-4	0.66	1	20	20	1	58	0.76	0.76	0.76	3200	1.8	1.1
P(OMA/2AA)-5	0.8	1	20	20	1	72	0.86	0.86	0.86	3750	1.8	1.4
POMA	1.0	1	20	20	1	84	1	1	1	6250	2.3	2.5
P(OMA/2AA)-6	0.5	0.25	20	20	1	18	0.81	0.81	0.81	3500	1.7	1.8
P(OMA/2AA)-7	0.5	2	20	20	1	56	0.51	0.51	0.51	1700	1.5	0.095
P(OMA/2AA)-8	0.5	1	20	10	1	67	0.87	0.87	0.87	3050	1.8	0.55
P(OMA/2AA)-9	0.5	1	20	30	1	29	0.6	0.6	0.6	2300	1.7	0.20
P(OMA/2AA)-10	0.5	1	2	20	1	45	0.7	0.7	0.7	1850	1.6	0.090
P(OMA/2AA)-11	0.5	1	5	20	1	48	0.68	0.68	0.68	2350	1.8	0.16
P(OMA/2AA)-12	0.5	1	20	20	0.5	44	0.6	0.6	0.6	2150	1.7	0.14
P(OMA/2AA)-13	0.5	1	20	20	1.5	58	0.77	0.77	0.77	2500	1.8	0.35
<i>(d) P(OMA/3AA)</i>												
P3AA	0	1	20	20	1	0	–	–	–	–	–	–
P(OMA/3AA)-1	0.20	1	20	20	1	20	0.5	0.5	0.5	1250	1.4	0.063
P(OMA/3AA)-2	0.33	1	20	20	1	30	0.59	0.59	0.59	1350	1.4	0.060
P(OMA/3AA)-3*	0.5	1	20	20	1	50	0.75	0.75	0.75	2150	1.7	0.15
P(OMA/3AA)-4	0.66	1	20	20	1	55	0.84	0.84	0.84	3100	1.7	0.56
P(OMA/3AA)-5	0.8	1	20	20	1	60	0.9	0.9	0.9	3800	1.7	1.7

Table 2 (Continued)

Sample	Polymerization conditions						Composition and characteristics			
	$f_1$	$\frac{ox}{mon}$	$t_r$ h	$T$ °C	[HCl] mol/dm <sup>3</sup>	Yield %	$F_1$ NMR	$M_w$	$\bar{D}$	$\sigma$ mS/cm
POMA	1.0	1	20	20	1	84	1	6250	2.3	2.5
P(OMA/3AA)-6	0.5	0.25	20	20	1	19	0.88	3100	1.8	1.2
P(OMA/3AA)-7	0.5	2	20	20	1	60	0.52	1400	1.5	0.080
P(OMA/3AA)-8	0.5	1	20	10	1	57	0.90	2850	1.6	0.54
P(OMA/3AA)-9	0.5	1	20	30	1	24	0.71	1700	1.6	0.11
P(OMA/3AA)-10	0.5	1	2	20	1	35	0.78	1350	1.4	0.09
P(OMA/3AA)-11	0.5	1		20	1	44	0.775	1900	1.7	0.13
P(OMA/3AA)-12	0.5	1	7.0	20	0.5	42	0.65	1750	1.6	0.14
P(OMA/3AA)-13	0.5	1	20	20	1.5	61	0.775	2200	1.7	0.34

\* Reference copolymerization conditions.

The NMR spectra were recorded on a Varian VXR 300-MHz spectrometer at 25 °C using the following parameters: (for <sup>1</sup>H NMR spectra) 45° pulse, relaxation delay 3 s, acquisition time 4 s, 500 repetitions (1 h); and (for <sup>13</sup>C NMR spectra) 90° pulse, relaxation delay of 2 s, acquisition time 1.637 s, up to 45,000 repetitions (45 h). Polymer solutions (10%, w/v) in the mixture of NMP, TEA and dimethylsulfoxide (DMSO-*d*<sub>6</sub>) of volume ratios 70:10:20 were used; they were prepared under argon in the case of the LB forms. TEA was added to increase the polymer solubility by transforming the ES into the EB form. The <sup>1</sup>H NMR spectra were referenced to tetramethylsilane, while the <sup>13</sup>C NMR spectra were referenced to the DMSO signal.

The electrical conductance measurements were made on as-prepared PANIs ES samples pressed into pellets (diameter 13 mm, thickness 1–5 mm) that were coated with a carbon paste and placed between two copper wires connected to the Electrochemical Interface 1286 of a Solarton system equipped with a Frequency Response Analyzer 1250. The conductance of a sample was determined from the impedance response measured at excitation frequencies in the range from 20 to 10<sup>7</sup> Hz at room temperature.

#### 2.4. Determination of the compositions of copolymers

The molar fraction of OMA units built into the particular copolymer,  $F_1$ , was determined from the ratio of the integral intensities of the <sup>1</sup>H NMR signals of the aromatic (around 7 ppm) and methoxy protons (around 3.7 ppm). In addition, we determined the content of nitrogen and sulfur in the P(OMA/OA) and P(OMA/MA) copolymers using a current analyzer CE440 LeemanLabs (CHN) for nitrogen and the ICP-AES method on an Atomscan 25 (Thermo Jarrell Ash) instrument for sulfur. These data provided us with a value for the sulfur-to-nitrogen mole ratio (S/N) in a given copolymer, from which the value of  $F_1$  was easily calculated. Good agreement was obtained for the  $F_1$  values determined from the S/N ratios and those obtained from the NMR measurements (Table 2a and b).

### 3. Results and discussion

#### 3.1. IR spectra and composition of the P(OMA/ANIA) copolymers

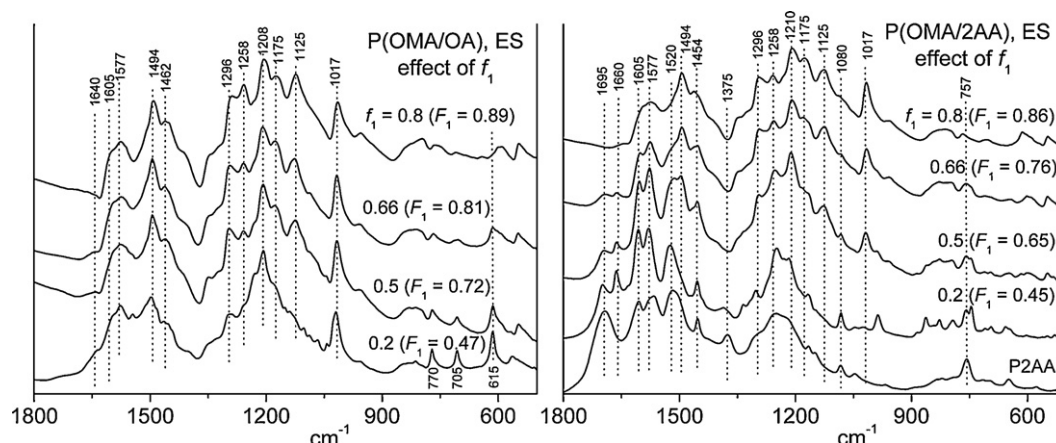
The fingerprint regions of the selected IR spectra of the P(OMA/OA) and P(OMA/2AA) ES forms prepared using different feed molar fractions of the OMA,  $f_1$ , are shown in Fig. 1. The presence of OA units in the P(OMA/OA) copolymers is documented in their IR spectra, mainly by the presence of the bands of deformation modes at 615, 705 and 770 cm<sup>-1</sup>; the corresponding bands of the MA units in the P(OMA/MA) copolymers occur at 625, 682, 705 and 805 cm<sup>-1</sup> (all these bands are also present in the IR spectra of OA and MA). In addition, the spectra of the OA- and MA-rich copolymers show a shoulder at approximately 1640 cm<sup>-1</sup>, which broadens the band

of the benzenoid-ring stretching modes. The presence of the 2AA and 3AA units in the P(OMA/2AA) and P(OMA/3AA) is evidenced by the presence of IR bands at 1695–1660 cm<sup>-1</sup> ( $\nu_{C=O}$  in COOH), 1520 cm<sup>-1</sup> ( $\nu_{C-CO}$ ), 1375 (2AA) to 1400 cm<sup>-1</sup> (3AA) ( $\nu_{C-N}$ ), and bands of the deformation modes at approximately 770–750 cm<sup>-1</sup>. The increased content of OMA units in a copolymer is reflected in a decrease in the intensity of the IR bands typical of ANIA units and the enhancement of bands at 1494 cm<sup>-1</sup> (typical of  $\nu_{C-N}$  in PANI-ES), 1296 ( $\nu_{C-N}$ ), 1258 ( $\nu_{C-NH^+}$ ), 1175 ( $\delta_{C-H}$ ) and 1125 cm<sup>-1</sup> (typical of PANIs with delocalized electrons) [52–55]. In the case of P(OMA/2AA) and P(OMA/3AA) the bands at 1210 and 1017 cm<sup>-1</sup> are also enhanced. The IR spectra of the copolymers prepared using various ox/mon ratios (Fig. 2) only reflect the changes in the composition of the copolymers; no additional structural feature is apparent from them. The same is true for the spectra of the polymers prepared using various reaction times,  $T$ , and [HCl]<sub>0</sub>. In general, the IR spectra provide plausible semi-quantitative information on the structure of the as-prepared P(OMA/ANIA)s that can be utilized for a rapid, reliable assessment of the composition of these copolymers.

#### 3.2. Reactivity of OMA and ANIAs in oxidative polymerization

The homopolymerization of the OMA was relatively fast and gave only a slightly lower yield ( $Y=84\%$ ) of POMA with a markedly lower molecular weight ( $M_w=6250$ ) than the homopolymerization of ANI (93%,  $M_w=31,800$ ) under the same reference conditions: ox/mon = 1; [HCl]<sub>0</sub> = 1 mol/l;  $T=20$  °C; and  $t_r=20$  h (Table 1). The POMA formed contained traces of sulfur (S/N  $\cong 0.5\%$ ), obviously due to the partial external doping and/or sulfonation of the main-chain benzene rings with H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (formed as byproduct) [56]. Of all the ANIAs tested, only 2AA homopolymerized under reference conditions, but the yield ( $Y=2\%$ ), as well as the molecular weight ( $M_w=1450$ ) of the isolated P2AA was low. Only a slight, or no, coloration of the reaction mixture appeared during attempts to homopolymerize the 3AA, OA and MA.

All the ANIAs copolymerized with OMA and ANI to give the corresponding copolymers for which better solubility, higher thermal stability and lower pH dependency of the conductivity is expected compared to externally doped homopolymers [15,18,22,27]. The  $Y$  and  $M_w$  values obtained for the P(OMA/ANIA)s were always lower than the values found for their P(ANI/ANIA) counterparts (Table 1), obviously due to the steric effects of the CH<sub>3</sub>O group in the OMA (Table 1). The difference in  $Y$  is mainly given by the type of acidic group: it is remarkable for copolymers of sulfonic ANIAs, ANI-SO<sub>3</sub>H (OA and MA):  $Y\sim 50\%$  (ANI copolymers);  $Y\sim 30\%$  (OMA copolymers) but low for copolymers of carboxylic ANIAs, ANI-COOH (2AA and 3AA):  $Y\sim 55\%$  (ANI copolymers);  $Y\sim 50\%$  (OMA copolymers). In contrast, the copolymer  $M_w$  value is mainly controlled by the non-acidic co-monomer ( $M_{w,ANI} > M_{w,OMA}$ ) and only secondarily by the



**Fig. 1.** IR spectra of selected P(OMA/OA) and P(OMA/2AA) copolymers prepared at various feed molar fractions of OMA,  $f_1$ ;  $F_1$  is the fraction of OMA units in the resulting copolymer.

type and position of the ANIA acidic group: (i)  $M_{w,SO_3H} > M_{w,COOH}$ , and (ii)  $M_{w,2-deriv} > M_{w,3-deriv}$ .

### 3.3. Effect of the OMA feed molar fraction $f_1$

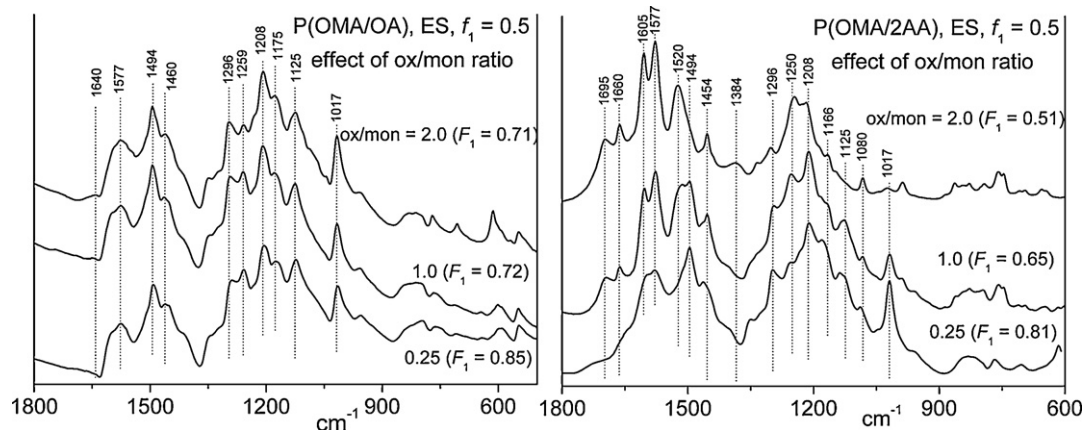
One cannot construct copolymerization diagrams using the  $F_1$  and  $f_1$  values listed in Table 2 as the  $F_1$  values were obtained on a too-broad range of copolymer yields (from 3% to 72%). Therefore, the values of  $Y$  must also be taken into account to analyze these data correctly. Such an analysis is performed in the diagram in Fig. 3a, which shows that: (i) the molar fraction of OMA units in the copolymer chains,  $F_1$ , is roughly directly proportional to  $Y$ ; (ii) increasing the OMA feeding fraction  $f_1$  increases both  $Y$  and  $F_1$ , and (iii) for each  $f_1$  applied, the extent of the enchainment of the ANIA molecules to the copolymer chains decreases in the sequence  $2AA > 3AA > OA > MA$ . This sequence is more plausibly apparent from Fig. 3b where the amount of substance of ANIA units,  $N_2$ , built into the copolymer is correlated with  $f_1$  and  $Y$ . The extent of the enchainment of the monomer molecules to copolymer chains reflects the monomer reactivity in the particular copolymerization. Hence, this sequence shows that in the copolymerization with OMA (the most reactive monomer in our systems): (a) ANI-COOH acids are more reactive than ANI-SO<sub>3</sub>H acids, which can be attributed to the lower electro-withdrawing effect of the COOH compared with the SO<sub>3</sub>H groups; and (b) the *o*-acids are more reactive than the *m*-acids, which can be explained by the lower steric hindrances of the OMA to *o*-acid linkages compared with the OMA to *m*-acid linkages (see Scheme 2). It should be noted that the monomer reactivity

sequence observed does not obey the order of the monomer reactivity ratios determined from the kinetic measurements that were based on the <sup>1</sup>H NMR monitoring of the monomers' depletion from the reaction mixture [47]. This discrepancy might be ascribed to the formation of the oligomers that we washed out during the isolation of our copolymers, while the monomer consumption during the formation of oligomers was attributed to the copolymers in earlier NMR measurements.

The effect of  $f_1$  on the  $M_w$  of the formed copolymers should also be analyzed with regard to the copolymer yield. The correlation diagram (Fig. 3c) shows that: (i) the  $M_w$  values of ANI-SO<sub>3</sub>H copolymers are systematically higher than the values for the corresponding ANI-COOH copolymers, and (ii) that the position of the acidic group has a negligible effect on  $M_w$ . This indicates that the nature of the ANIA acidic group strongly influences the growth of the copolymer chains (see below).

### 3.4. Effects of the reaction time, ox/mon ratio, acidity and temperature of the reaction mixture

The effects of the reaction time, ox/mon ratio, acidity and temperature of the reaction mixture on the isolated yield  $Y$  and the characteristics of the P(OMA/ANIA)s ( $F_1$ ,  $M_w$  and  $\sigma$ ) are indicated in Fig. 4. With respect to the effect of the reaction time (the first column) it is clear that the major part of a copolymerization (65–85% of the final conversion after 20 h) is always achieved during the first 2 h of the reaction. The next 18 h of the reaction are characterized by a slow decrease in  $F_1$  (about 0.03–0.05) and an increase in  $M_w$



**Fig. 2.** IR spectra of P(OMA/OA) and P(OMA/2AA) copolymers prepared using various ox/mon ratios;  $F_1$  is the fraction of OMA units in the resulting copolymer.

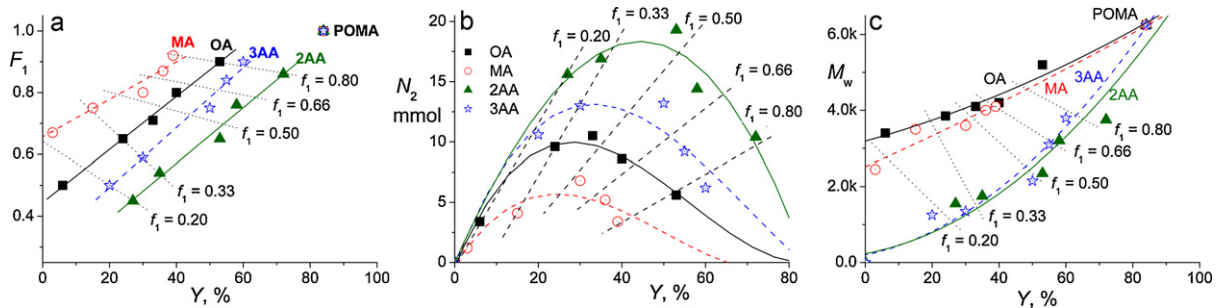


Fig. 3. Correlations among (a) molar fraction of OMA units,  $F_1$ , in the copolymer, feed molar fraction of OMA,  $f_1$ , and isolated copolymer yield,  $Y$ ; (b) amount of substance of ANIA units,  $N_2$ , built in the isolated copolymer, fraction  $f_1$  and  $Y$ ; and (c) the weight-average molecular weight,  $M_w$ ,  $f_1$  and  $Y$  for P(OMA/ANIA)s prepared under reference others conditions.

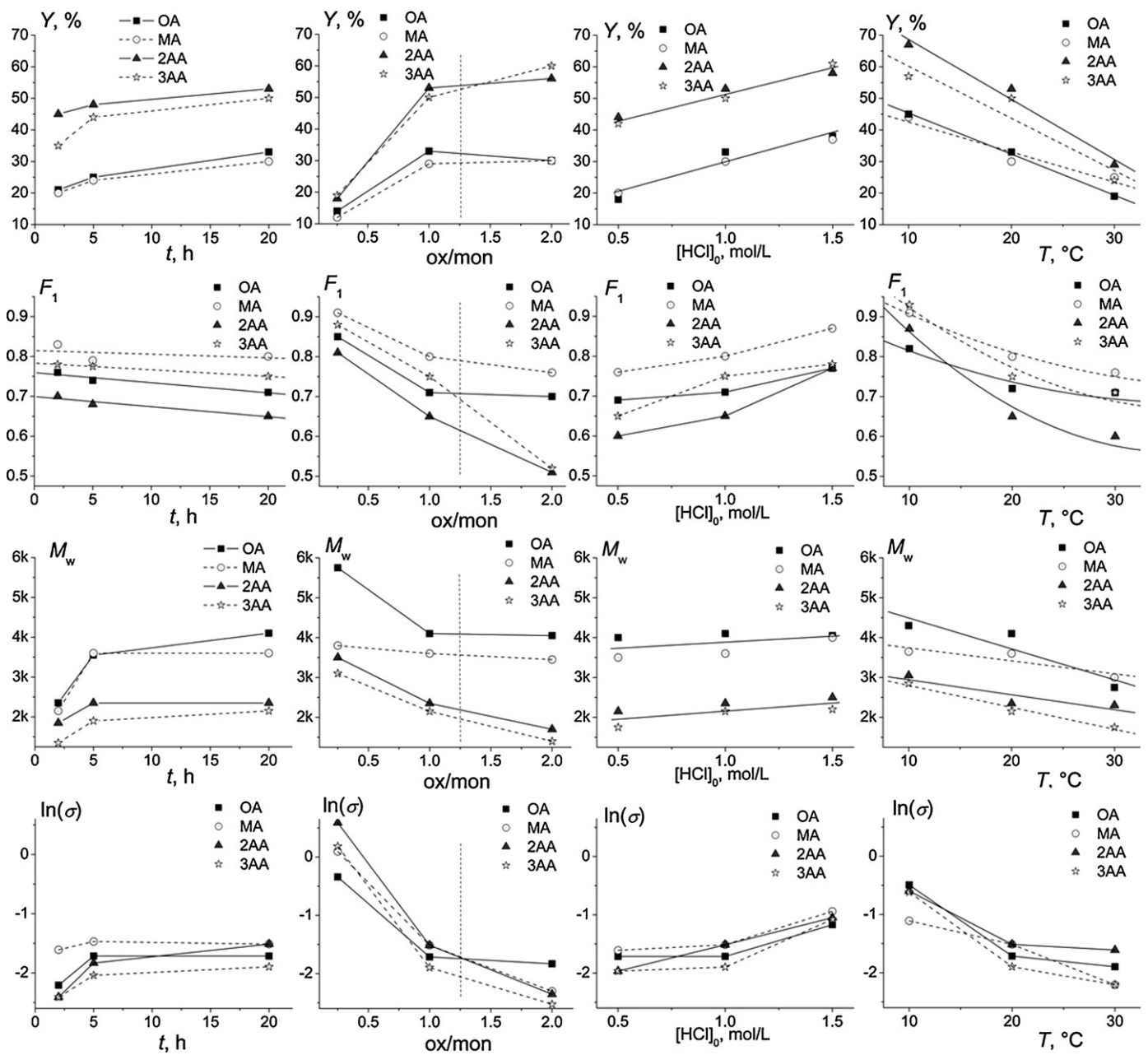


Fig. 4. Effects of the reaction time (1st col.), ox/mon ratio (2nd col.),  $[HCl]_0$  (3rd col.), and temperature (4th col.) on the isolated yield  $Y$  (1st row), copolymer composition parameter  $F_1$  (2nd row), weight-average molecular weight,  $M_w$ , (3rd row), and electrical conductivity,  $\sigma$  in mS/cm, (4th row) of the P(OMA/ANIA) copolymers. Dashed lines in the 2nd column indicate the ideal stoichiometric ratio  $ox/mon = 1.25$ .

(about 60% to 75%, except for the 2AA copolymer,  $\Delta M_w = 27\%$ , for which  $Y$  only slightly increased in the second reaction stage). This indicates that any further growth of already-existing chains dominates, while the formation of new ones (initiation) is of marginal importance in the second stage of the polymerization. The observed decreases in the  $F_1$  values are rather low; however, they are related to total samples. The chains or sub-chains created in the second reaction stage are enriched with ANIA units by approximately 15%, which points to the axial composition gradient of the P(OMA/ANIA) chains.

The effects of the ox/mon ratio are shown in the second column in Fig. 4. The changes caused by the increase in the ox/mon ratio from 0.25 to 1.0 are mainly of a stoichiometric origin. The large increase in  $Y$  is due to the better stoichiometric balance between the monomers and the oxidant; the decrease in  $F_1$  is due to the necessity of including more ANIA molecules into the copolymer at increased  $Y$ , and the decrease in  $M_w$  is caused by an increased rate of initiation due to the increased total concentration of the activated monomer species for an increased concentration of the oxidant. The increase in the ox/mon ratio far above the stoichiometric optimum 1.25, to a value of 2.0, only slightly increased the yields of P(OMA/ANIA)s and, interestingly, affected the  $F_1$  and  $M_w$  values of the sulfonic and carboxylic copolymers in different ways. Compared to the respective copolymers prepared under reference conditions, the values of  $F_1$  and  $M_w$  remained nearly preserved for the P(OMA/ANI-SO<sub>3</sub>H)s, but significantly decreased for the P(OMA/ANI-COOH)s. This means that the high ox/mon ratio significantly enhanced the enchainment of the ANIA-COOH, whereas it did not affect the enchainment of the ANI-SO<sub>3</sub>H molecules. This observation also proves the higher reactivity of the carboxylic ANIAs compared with the sulfonic ANIAs.

The increasing acidity of the reaction mixture increased the values of all the studied parameters except for the  $M_w$  of P(OMA/OA), which remains nearly constant (Fig. 4, third column). A remarkable feature is the simultaneous increases in  $Y$  and  $F_1$ , which shows that a higher  $Y$  is obtained due to the reduced incorporation of ANIA molecules into the copolymer chains. Note that the increase in  $Y$  with an increase in the ox/mon ratio is caused by an enhanced enchainment of the ANIA molecules into the copolymer chains.

Increasing the reaction temperature caused changes (Fig. 4, last column) opposite to those caused by increasing  $[HCl]_0$ : a continuous decrease of all monitored quantities. In other words, a decrease in  $T$  has a similar impact to an increase in  $[HCl]_0$ . Note that also in this case the increase in  $Y$  with a decrease in  $T$  is caused by an enhanced enchainment of the ANIA molecules into copolymer chains. Perhaps the most interesting effect of  $T$  is the relatively sharp decrease in  $Y$  (which reflects a decrease in the rate of polymerization) with an increase in  $T$  from 10 °C to 30 °C, which strongly

contradicts the generally observed increase in the reaction rate with increasing  $T$ . A simultaneous decrease in  $F_1$  and  $M_w$  (with increasing  $T$ ) (i) proves the increased enchainment of the ANIA molecules, and (ii) the decreased growth capability of the individual chains. Hence, this unusual behavior appears to be a result of the synergic effect of: (i) an increased enchainment probability of the ANIA molecules at higher  $T$ , and (ii) a low propagation activity of the ANIA units occupying the end positions of the growing chains. The low propagation activity of the ANIA units appears to be due to the attached electron-withdrawing acidic groups.

### 3.5. Electrical conductivity of P(OMA/ANIA)s

The electrical conductivity of POMA ( $\sim 10^{-3}$  S/cm) is about three orders of magnitude lower than the  $\sigma$  of PANI ( $\sim 10^0$  S/cm) due to the steric effects of the methoxy groups. The inclusion of the ANIA units into the POMA chains decreases the conductivity of the copolymers by up to two orders of magnitude (Table 2). The data in Fig. 4 (rows 2 and 4) suggest the existence of a correlation between  $\sigma$  and the fraction of OMA (resp. ANIA) units in the P(OMA/ANIA) chains. An analysis of all the measured  $\sigma$  values revealed a roughly linear dependence of  $\ln(\sigma)$  on  $(1 - F_1)$ , which is significantly different for the ANI-SO<sub>3</sub>H and ANI-COOH copolymers (Fig. 5).

PANI ES (Scheme 1) is considered as a mixed electronic and protonic conductor. The electronic charge carriers are positive polarons and bipolarons, and the protonic conductivity is supposed to proceed by a proton-hopping mechanism (the conducting protons are classified as free protons since their binding to imine nitrogens is weak [57,58]). The contribution of the counter-anions to the ionic conductivity of PANI is mostly neglected, though it is important in other ionic conjugated polymers [59,60]; the counter-anions are believed to be closely associated with the doped PANI [57,61] chains. Nevertheless, the counter-anions cannot be immobilized completely; they should diffuse and/or migrate, at least in a restricted volume element, and so be temporarily absent from the positive charge carriers of the PANI chains. This assumption makes it possible to explain the decrease in the conductivity of partly self-doped PANIs with the increasing content of self-doped units. Unlike the free counter-anions in externally doped PANIs, the covalently bound counter-anions in a self-doped PANI cannot move far enough off the positive polarons to make them, temporarily, almost free. Therefore, the anchored counter-anions progressively decrease the mobility of the polarons and, as a consequence, the conductivity of the self-doped PANIs. Moreover, the interactions of the counter-anions with the polarons can enforce the main chain distortions that further reduce the conductivity of partly self-doped PANIs. Both these effects can significantly contribute to the observed decrease in  $\sigma$  due to an increasing fraction of ANIA units in the P(OMA/ANIA)s.

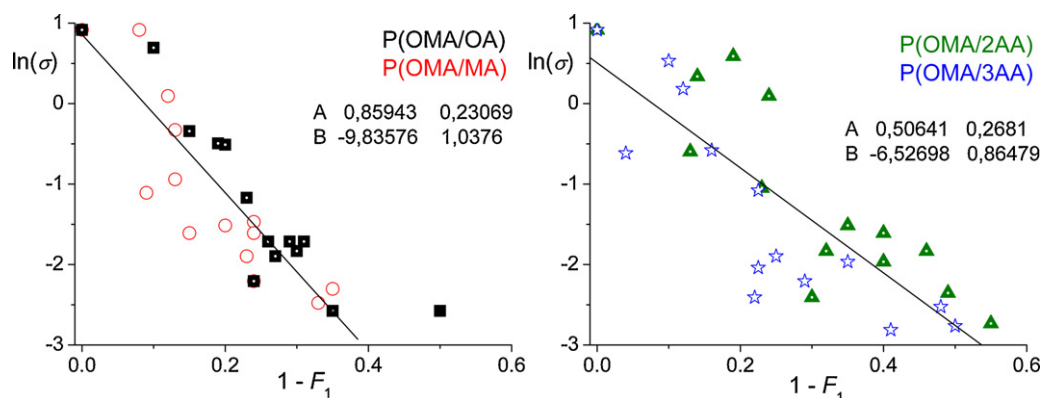


Fig. 5. Electrical conductivity,  $\sigma$  (mS/cm), of P(OMA/ANIA)s as a function of the molar fraction of ANIA units,  $(1 - F_1)$ , in the copolymer.



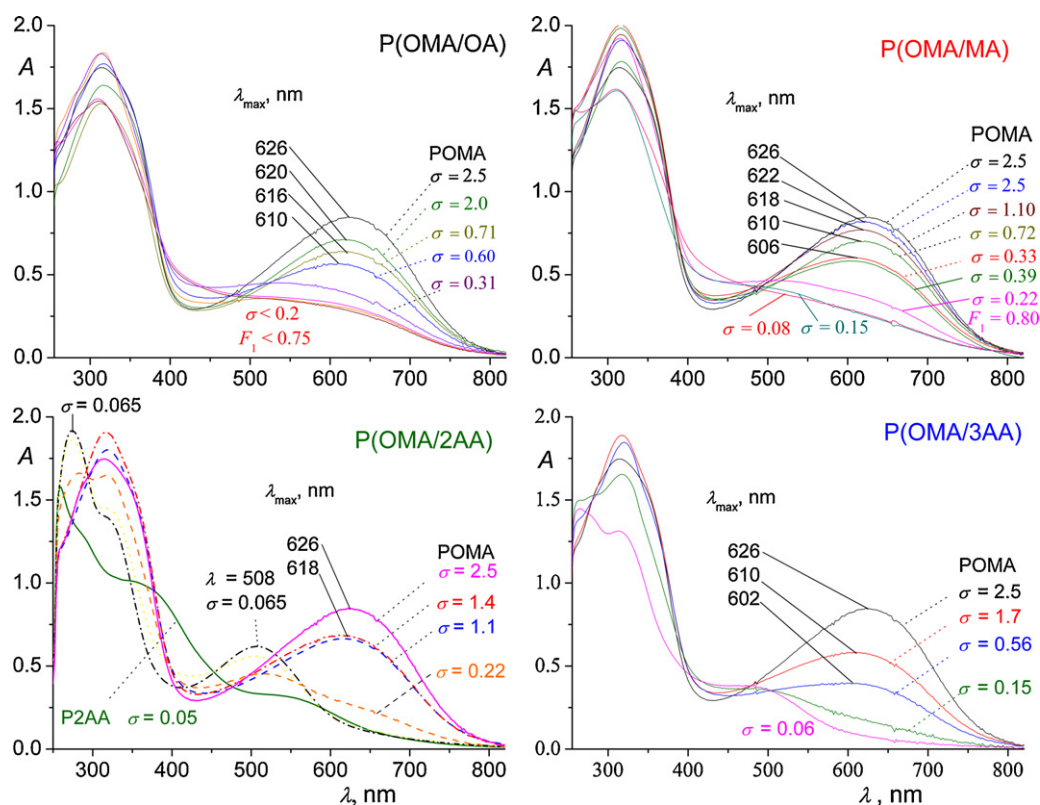


Fig. 6. UV-vis spectra of selected P(OMA/ANIA) copolymers with inserted values of  $\sigma$  (mS/cm).

The steric effects of side groups are also important, since the lowered symmetry reduces the ability of the chains to create crystalline domains, dubbed metallic islands [61–65]. These effects explain the lowered conductivity of the POMA and other not-self-doped ring-substituted PANIs compared to PANI (the decrease factor is typically  $10^{-3}$ ). Steric effects should not be that important within our series of copolymers composed exclusively of single-substituted monomeric units. Nevertheless, these effects may lie behind the minor differences in the dependence  $\ln \sigma$  vs  $(1 - F_1)$  for copolymers of different ANIAs. Compared with P(OMA/ANI-COOH), P(OMA/ANI-SO<sub>3</sub>H) copolymers exhibit a sharper decrease in  $\ln \sigma$

that might be ascribed to the greater bulkiness of the SO<sub>3</sub>H compared to the COOH groups. Another possible explanation is that the external doping agent, HCl, partly protonizes the ANIA counteranions and so weakens their electrostatic binding with positive polarons/bipolarons, which makes the charge carriers more mobile. Compared to sulfonic groups, carboxy groups can be more easily protonized; therefore, the positive charge carriers should be more mobile in the P(OMA/ANI-COOH) compared to the P(OMA/ANI-SO<sub>3</sub>H) of the corresponding composition  $(1 - F_1)$ .

### 3.6. UV-vis spectra of P(OMA/ANIA)s

The UV-vis spectrum of POMA EB (Fig. 6) contains the so-called B-band at 315 nm, contributed by the  $\pi-\pi^*$  transitions in the benzenoid rings, and the Q-band at 626 nm contributed by the transitions in quinone diimine units. For the ideal POMA EB (50% oxidized form), the B/Q band absorbance ratio ( $A_B/A_Q$ ) is 1.6 [5]. The reduction of POMA from the EB to the LB form does not change the position ( $\lambda_{max}$ ) but decreases the Q band intensity; this decrease is usually expressed as an increase in the  $A_B/A_Q$  ratio, e.g.,  $A_B/A_Q \cong 3.5$  for POMA oxidized from 40%. On the other hand, the  $A_B/A_Q$  ratio only slightly increases (up to 1.75) if POMA EB is oxidized toward the PB (pernigraniline base) form and, simultaneously, the Q-band shifts toward 560 nm (the band typical of the PB form, which is ascribed to the Peierls gap [5]). Similar spectral changes accompany analogous transformations of the forms of other PANIs.

We found that  $A_B/A_Q \cong 2.05$  for our POMA sample, which indicates a slightly under-oxidized EB form (from approximately 48%, which is consistent with a slightly under-stoichiometric amount of oxidant used in our syntheses). An increasing content of ANIA units decreases the intensity and causes a blue shift of the Q-band of the P(OMA/ANIA) (Fig. 6). The observed high values of the  $A_B/A_Q$  ratio (up to 8) practically exclude the possibility that our copolymers are

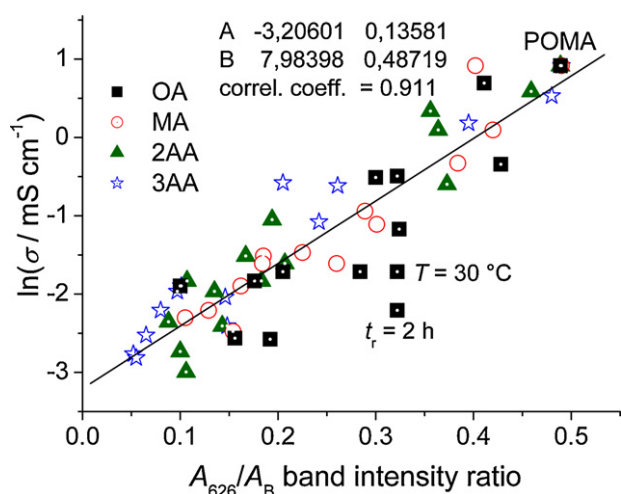


Fig. 7. Semi-logarithmic dependence of the electrical conductivity  $\sigma$  (mS/cm) of P(OMA/ANIA) copolymers on the absorbance ratio of the bands at 602–626 nm (Q-band) and at about 315 nm (B-band).

in the PB form ( $A_B/A_Q = 1.75$ ). Besides, there is no band that could be ascribed to the PB form, even in the spectra of copolymers prepared with the largely over-stoichiometric ratio ox/mon = 2. Hence the observed blue shift of the Q-band can be ascribed to the increasing intensity of the band at 500 nm, which is best developed in the spectrum of P(OMA/2AA) ( $F_1 = 0.45$ ). Note that this band is not present in the spectrum of P2AA and so it is not due to long sequences of 2AA units. This band might be ascribed to transitions in self-doped, nearly alternating OMA/ANIA sequences [46]. Accordingly, the observed increase in the  $A_B/A_Q$  ratio, as well as the blue shift of Q-band, can be attributed to the self-doping effect of the acidic groups.

UV–vis spectra prove that the P(OMA/ANIA) chains are not in the base form but in a partly protonized form, even in the NMP solution containing TEA. The most striking self-doping effect is observed for P2AA, for which the spectrum in NMP/TEA is almost identical with the spectrum of the as-prepared sample in DMSO [46]. Similar spectral features have been observed for PANIs prepared with a  $FeCl_3/H_2O_2$  catalyst system in which the partial self-doping is supposed to originate from phenolic groups formed in side reactions [66]. In summary, the UV–vis spectra indicate that our P(OMA/ANIA) copolymers are in a close-to-emeraldine state and that their chains are permanently partly protonized due to the self-doping effect of the acidic groups anchored on the main-chain benzene rings.

### 3.7. Correlation between UV–vis spectra and the conductivity of P(OMA/ANIA)s

The values of  $\sigma$  indicated in the spectra shown in Fig. 6 show the existence of a correlation between the copolymer conductivity and its optical absorbance in the Q-band region. Therefore, we have examined a few correlations of this kind and found that the most significant is the correlation between  $\ln \sigma$  and the absorbance ratio  $A_{626}/A_B$  (Fig. 7) ( $\lambda = 626$  nm is the position of the POMA Q-band). Separate dependences for individual P(OMA/ANIA) gave nearly equal values of the linear-fit parameters and the regression coefficients:  $R > 0.95$  (except for P(OMA/OA)s,  $R = 0.81$ , for which some outlying points were found, which are specified in Fig. 7). This correlation suggests that the conductivity of P(OMA/ANIA)s is to a large extent controlled by the content of quinoidal OMA units. This seems reasonable since just quinoid OMA units can be easily externally doped to give ES units of much greater ability to transport polarons than the self-doped ANIA units.

## 4. Conclusions

We copolymerized OA, MA, 2AA and 3AA with OMA to corresponding copolymers for which a better solubility, higher thermal stability and lower pH dependency of the conductivity compared to externally doped homopolymers is expected. Copolymerizations of OMA with aniline-sulfonic and aniline-carboxylic acids were found to be robust reactions during which all the examined changes of the reaction conditions have a strong impact only on the composition of the formed copolymers. The ability of ANIAs to copolymerize with OMA, as ascertained from the extent of the incorporation of ANIA molecules into copolymer chains, decreases in the order  $2AA > 3AA > OA > MA$ , which is consistent with the electronic and steric effects of the acidic substituents. The large reactivity difference between the OMA and the ANIAs unambiguously favors the enchainment of the OMA over the ANIA molecules. The enchainment of ANIA molecules can be enhanced by: (i) an increase in the ANIA fraction in the feed monomer mixture, (ii) an increase in the reaction temperature, or (iii) a decrease in the acidity of the reaction mixture; in all cases to the detriment of the copolymer yield.

The enchainment of the ANIA-COOH molecules is also markedly enhanced by an increase in the ox/mon ratio above the optimum stoichiometric ratio, without a loss in the copolymer yield in this case.

The OMA/ANIA copolymerizations surprisingly exhibit a decrease in the reaction rate (based on the copolymer yield) with an increase in the reaction temperature. This unusual behavior is supposed to be the result of the following two effects: (i) an increased incorporation of ANIA molecules into the copolymer chains (due to increased  $T$ ), and (ii) a low propagation activity of the ANIA end-units.

The third main output of this work is the identification of a generalized correlation between the electrical conductivity and the absorbance ratio  $A_{626}/A_B$  for P(OMA/ANIA) copolymers, which can be potentially exploited for rapid estimates of  $\sigma$  for P(OMA/ANIA)s. In addition, this correlation, together with the  $\sigma$  vs  $F_1$  dependences, points to the importance of the local mobility (diffusion) of counterions for the conductivity of PANIs.

## Acknowledgements

The authors gratefully acknowledge the financial support of the Ministry of Higher Education, Science and Technology of the Republic Slovenia and the Slovenian Research Agency (project P2-0145 and bilateral Slovenian-Czech project BI-CZ/07-08/003), Czech Science Foundation (project 104/09/1435 and 203/08/H032) and the Ministry of Education, Youth and Sport of the Czech Republic (project MSM0021620857). The authors thank Prof. Dr. Miran Gaberšček for discussion on the conductivity measurements.

## References

- [1] 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. Vohlidal, E.S. Wilks, *Pure Appl. Chem.* 81 (2009) 1131–1183.
- [2] K. Horie, M. Baron, R.B. Fox, J. He, M. Hess, J. Kahovec, T. Kitayama, P. Kubisa, E. Marechal, W. Mormann, R.F.T. Stepto, D. Tabak, J. Vohlidal, E.S. Wilks, *WJ. Work, Pure Appl. Chem.* 76 (2004) 889–906.
- [3] E. Erdem, M. Sacak, M. Karakisa, *Polym. Int.* 39 (1996) 153–159.
- [4] A.R. Hopkins, P.G. Rasmussen, R.A. Basheer, *Macromolecules* 29 (1996) 7838–7846.
- [5] J.E. Albuquerque, L.H.C. Mattoso, D.T. Balogh, R.M. Faria, J.G. Masters, A.G. McDiarmid, *Synth. Met.* 113 (2000) 19–22.
- [6] J. Yue, Z.H. Wang, K.R. Cromack, A.J. Epstein, A.G. MacDiarmid, *J. Am. Chem. Soc.* 113 (1991) 2665–2671.
- [7] M.C. Gupta, S.S. Umare, *Macromolecules* 25 (1992) 138–142.
- [8] L.H.C. Mattoso, R.M. Faria, L.O.S. Bulhoes, A.G. MacDiarmid, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* 32 (1994) 2147–2153.
- [9] L.H.C. Mattoso, A.G. MacDiarmid, A.J. Epstein, *Synth. Met.* 68 (1994) 1–11.
- [10] L.H.C. Mattoso, S.K. Manohar, A.G. MacDiarmid, A.J. Epstein, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* 33 (1995) 1227–1234.
- [11] W.A. Gazotti Jr., R. Faez, M.-A. De Paoli, *J. Electroanal. Chem.* 1–2 (1996) 107–113.
- [12] W.A. Gazotti Jr., T. Matencio, M.-A. De Paoli, *Electrochim. Acta* 43 (1997) 457–464.
- [13] J. Han, G. Song, R. Guo, *Chem. Mater.* 19 (2007) 973–975.
- [14] L. Zhang, H. Peng, J. Sui, C. Soeller, P.A. Kilmartin, J. Travas-Sejdic, *J. Phys. Chem. C* 133 (2009) 9128–9134.
- [15] P.A. Kilmartin, G.A. Wright, *Synth. Met.* 88 (1997) 153–162.
- [16] P.A. Kilmartin, G.A. Wright, *Synth. Met.* 88 (1997) 163–170.
- [17] J. Yue, A.J. Epstein, *J. Am. Chem. Soc.* 112 (1990) 2800–2801.
- [18] A. Kitani, K. Satoguchi, H.Q. Tang, S. Ito, K. Sasaki, *Synth. Met.* 69 (1995) 129–130.
- [19] X.L. Wei, Y.Z. Wang, S.M. Long, C. Bobeczko, A.J. Epstein, *J. Am. Chem. Soc.* 118 (1996) 2545–2555.
- [20] X.L. Wei, A.J. Epstein, *Synth. Met.* 74 (1995) 123–125.
- [21] X.L. Wei, M. Fahlman, A.J. Epstein, *Macromolecules* 32 (1999) 3114–3117.
- [22] Q.J. Wu, Z.N. Qi, F.S. Wang, *Synth. Met.* 105 (1999) 191–194.
- [23] J. Yue, G. Gordon, A.J. Epstein, *Polymer* 33 (1992) 4410–4418.
- [24] S. Ho, K. Murata, S. Teshima, R. Aizawa, Y. Asako, K. Takahashi, B.M. Hoffman, *Synth. Met.* 96 (1998) 161–163.
- [25] H.S.O. Chan, A.J. Neuendorf, S.C. Ng, P.M.L. Wong, D.J. Young, *Chem. Commun.* 13 (1998) 1327–1328.
- [26] J.H. Fan, M.X. Wan, D.B. Zhu, *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Chem.* 36 (1998) 3013–3019.
- [27] K.G. Neoh, E.T. Kang, K.L. Tan, *Synth. Met.* 60 (1993) 13–21.
- [28] I. Mav, M. Žigon, A. Šebenik, *Synth. Met.* 101 (1999) 717–718.

- [29] S. Shimizu, T. Saitoh, M. Uzawa, M. Yuasa, K. Yano, T. Maruyama, K. Watanabe, *Synth. Met.* 85 (1997) 1337–1338.
- [30] V. Prevost, A. Petit, F. Pla, *Synth. Met.* 104 (1999) 79–87.
- [31] N.A. Rahman, M. Gizdavic-Nikolaidis, S. Ray, A.J. Easteal, J. Travas-Sejdic, *Synth. Met.* 160 (2010) 2015–2022.
- [32] I. Mav, M. Žigon, A. Šebenik, J. Vohlidal, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* 38 (2000) 3390–3398.
- [33] C.H. Yang, L.R. Huang, Y.K. Chih, W.C. Lin, F.J. Liu, T.L. Wang, *Polymer* 48 (2007) 3237–3247.
- [34] R.H. Lee, H.H. Lai, J.J. Wang, R.J. Jeng, J.J. Lin, *Thin Solid Films* 517 (2008) 500–505.
- [35] G. Li, C. Zhang, H. Peng, K. Chen, Z. Zhang, *Macromol. Rapid. Commun.* 29 (2008) 1954–1958.
- [36] M.T. Nguyen, A.F. Diaz, *Macromolecules* 28 (1995) 3411–3415.
- [37] H.J. Salavagione, D.F. Acevedo, M.C. Miras, A.J. Motheo, C.A. Barbero, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* 42 (2004) 5587–5599.
- [38] J. Arias-Pardilla, H.J. Salavagione, C.A. Barbero, E. Morallon, J.L. Vazquez, *Eur. Polym. J.* 42 (2006) 1521–1532.
- [39] S.C. Ng, H.S.O. Chan, H.H. Huang, P.K.H. Ho, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* (1995) 1327–1328.
- [40] M.R. Gizdavic-Nikolaidis, Z.D. Zujovic, S. Ray, A.J. Easteal, G.A. Bowmaker, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* 48 (2010) 1339–1347.
- [41] J.C. Fatuch, M.A. Soto-Oviedo, C.O. Avellaneda, M.F. Franco, W. Romao, M.-A. De Paoli, A.F. Nogueira, *Synth. Met.* 159 (2009) 2348–2354.
- [42] P.S. Rao, D.N. Sathyanarayana, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* 40 (2002) 4065–4076.
- [43] B.C. Roy, M.D. Gupta, L. Bhoumik, J.K. Ray, *Synth. Met.* 130 (2002) 27–33.
- [44] I. Mav, M. Žigon, *Synth. Met.* 119 (2001) 145–146.
- [45] I. Mav, M. Žigon, *Polym. Bull.* 45 (2000) 61–68.
- [46] I. Mav, M. Žigon, J. Vohlidal, *Macromol. Symp.* 212 (2004) 307–314.
- [47] I. Mav, M. Žigon, *Polym. Int.* 51 (2002) 1072–1078.
- [48] I. Mav, M. Žigon, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* 39 (2001) 2482–2493.
- [49] P.S. Rao, D.N. Sathyanarayana, *Synth. Met.* 138 (2003) 519–527.
- [50] P. Savitha, D.N. Sathyanarayana, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* 43 (2005) 3040–3048.
- [51] R.G. Gilbert, M. Hess, A.D. Jenkins, R.G. Jones, R. Kratochvil, R.F.T. Stepto, *Pure Appl. Chem.* 81 (2009) 351–353.
- [52] Y. Furukawa, F. Ueda, Y. Hyodo, I. Harada, T. Nakajima, T. Kawagoe, *Macromolecules* 21 (1988) 1297–1305.
- [53] Z. Ping, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 92 (1996) 3063–3067.
- [54] W. Zheng, M. Angelopoulos, A.J. Epstein, A.G. MacDiarmid, *Macromolecules* 30 (1997) 2953–2955.
- [55] I. Šeděnková, M. Trchová, N.V. Blinova, J. Stejskal, *Thin Solid Films* 515 (2006) 1640–1646.
- [56] J. Stejskal, D. Hlavata, P. Holler, M. Trchova, J. Prokes, I. Sapurina, *Polym. Int.* 53 (2004) 294–300.
- [57] J. Stejskal, O.E. Bogomolova, N.V. Blinova, M. Trchova, I. Sedenkova, J. Prokes, I. Sapurina, *Polym. Int.* 58 (2009) 872–879.
- [58] A. El Khalki, Ph. Colombar, B. Hennion, *Macromolecules* 35 (2002) 5203–5211.
- [59] D. Bondarev, J. Zedník, I. Šloufová, A. Sharf, M. Procházka, J. Pflieger, J. Vohlidal, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* 48 (2010) 3073–3081.
- [60] M. Hess, R.G. Jones, J. Kahovec, T. Kitayama, P. Kratochvil, P. Kubisa, W. Mormann, R.F.T. Stepto, D. Tabak, J. Vohlidal, E.S. Wilks, *Pure Appl. Chem.* 78 (2006) 2067–2074.
- [61] J. Epstein, J.M. Ginder, F. Zuo, R.W. Bigelow, H.S. Woo, D.B. Tanner, A.F. Richter, W.S. Huang, A.G. MacDiarmid, *Synth. Met.* 18 (1987) 303–309.
- [62] J.M. Ginder, A.F. Richter, A.G. MacDiarmid, A.J. Epstein, *Solid State Commun.* 63 (1987) 97–101.
- [63] P.K. Kahol, A.J. Dyakonov, B.J. McCormick, *Synth. Met.* 84 (1997) 691–694.
- [64] A. Raghunathan, P.K. Kahol, B.J. McCormick, *Solid State Commun.* 108 (1998) 817–822.
- [65] F.L. Leite, W.F. Alves, M. Mir, Y.P. Mascarenhas, P.S.P. Herrmann, L.H.C. Mattoso, O.N. Oliviera Jr., *Appl. Phys. A* 93 (2008) 537–542.
- [66] M. Bláha, M. Riesová, J. Zedník, A. Anžlovar, M. Žigon, J. Vohlidal, *Synth. Met.* 161 (2011) 1217–1225.