

ALEKSANDRA M.  
JANOŠEVIĆ<sup>1</sup>  
GORDANA N.  
ĆIRIĆ-MARJANOVIĆ<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Farmaceutski fakultet, Univerzitet  
u Beogradu, Beograd, Srbija

<sup>2</sup>Fakultet za fizičku hemiju,  
Univerzitet u Beogradu,  
Beograd, Srbija

NAUČNI RAD

UDK 547.551.1:66.095.26:547.562

DOI: 10.2298/HEMIND091221031J

## OKSIDATIVNA POLIMERIZACIJA ANILINA U PRISUSTVU FENOLNIH KISELINA\*

*Polianilin (PANI) sintetisan je oksidacijom anilina u vodenim rastvorima fenolnih kiselina: 5-sulfosalicilne (SSA), 3,5-dinitrosalicilne (DNSA) i galne kiseline (GA), koristeći amonijum-peroksidisulfat (APS) kao oksidaciono sredstvo. Sinteze su urađene pri konstantnim polaznim moljskim odnosima kiselina/anilin i APS/anilin. Utvrđeno je da sa porastom jačine fenolne kiseline raste električna provodljivost dobijenih polianilina. PANI-GA je neprovodan, PANI-DNSA pokazuje provodljivost  $\sim 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$ , dok je provodljivost PANI-SSA  $\sim 10^{-1} \text{ S cm}^{-1}$ . Na osnovu uporedne analize FTIR spektara protonovanih i deprotonovanih formi ovih polimera diskutovane su razlike u njihovoj molekularnoj strukturi.*

Polianilin (PANI) jedan je od najvažnijih elektroprovodnih polimera koji postoji u velikom broju oksidacionih stanja i kiselo-baznih oblika. Bazni oblici PANI mogu se predstaviti opštom formulom  $((\text{-B-NH-B-NH})_y(\text{-B-N=Q=N})_{1-y})$ , gde je B – benzenoidni prsten, a Q – hinonoidni prsten u lancu PANI. Redoks stanje PANI određeno je brojem benzenoidnih i hinonoidnih prstenova u lancu PANI, tj. različita redoks stanja odgovaraju različitim vrednostima  $y$  u datoj opštoj formuli [1]. Kada je  $y = 0$  PANI je u potpuno oksidovanom stanju (pernigranilin); pri  $y = 1$  PANI je u potpuno redukovanom stanju (leukoemeraldin); vrednost  $y = 0,5$  odgovara poluoksidovanoj formi, emeraldinu. Visoku elektroprovodljivost (uobičajeno reda veličine  $10^0 \text{ S cm}^{-1}$ ) pokazuje samo poluoksidovani, protonovani i dopirani oblik, poznat pod imenom emeraldin so [1–5]. Provodni PANI najčešće se dobija elektrohemijskom ili hemijskom oksidativnom polimerizacijom anilina iz vodenih rastvora kiselina.

Na fizičko-hemijske osobine PANI utiče više faktora: pH na početku reakcije oksidacije, tip anjona kiseline kojim se dopira, temperatura reakcione sredine, izbor oksidacionog sredstva, moljski odnos anilin/oksidaciono sredstvo [6–8].

Cilj ovog rada je ispitivanje uticaja dopant anjona na molekularnu strukturu i električnu provodljivost PANI sintetisanog u prisustvu fenolnih kiselina SSA, DNSA i GA. Sintetisani polimeri okarakterisani su merenjem elektroprovodljivosti i infracrvenom spektroskopijom.

### EKSPERIMENTALNI DEO

PANI je sintetisan hemijskom oksidativnom polimerizacijom anilina (p.a. min 99,5% Centrohem) u prisustvu fenolnih kiselina, sa APS (p.a. >98%, Centro-

hem) kao oksidacionim sredstvom, u vodenom rastvoru. U sintezama su korišćeni moljski odnosi [kiselina]/[anilin] = 0,5 i [APS]/[anilin] = 1,25. Vreme polimerizacije u svim eksperimentima iznosilo je 180 min.

#### Sinteza PANI-SSA

Sinteza je urađena prema generalnoj proceduri opisanoj u literaturi [9]. 11 mmol (2,8 g) 5-sulfosalicilne kiseline (p.a. >98%, Centrohem) rastvoreno je u 190 ml destilovane vode i u ovaj rastvor dodato je 22 mmol (2,0 ml) anilina. Ovaj rastvor zagrevan je do ključanja da bi se *in situ* nagradila so dianilinjum-5-sulfosalicilat, DASSA, a zatim je ohlađen do sobne temperature (slika 1). U prethodno pripremljeni rastvor monomera (pH 3,5) brzo je dodato 100 ml vodenog rastvora APS uz mešanje magnetnom mešalicom. Rezultujuća smeša ostavljena je 180 min uz mešanje na magnetnoj mešalici na sobnoj temperaturi. Nastali istaloženi polimer je filtriran, i dobijeni zeleni talog PANI-SSA je ispiran pet puta sa po 20 ml vodenog rastvora  $5 \times 10^{-3} \text{ M SSA}$ , a zatim sušen u vakuumu na  $60 \text{ }^\circ\text{C}$ .

#### Sinteza PANI-DNSA

4,4 mmol (1,0 g) 3,5-dinitrosalicilne kiseline (p.a., Centrohem) rastvoreno je u 190 ml destilovane vode i u ovaj rastvor dodato je 8,8 mmol (0,80 ml) anilina. Reakciona smeša zagrevana je do ključanja da bi se *in situ*, u višku anilina, nagradila so anilinjum-3,5-dinitrosalicilat, ADNSA, a zatim je ohlađena do sobne temperature (slika 1). U prethodno pripremljeni rastvor ADNSA/anilin (pH 4,6) brzo je dodato 10 ml vodenog rastvora APS, uz mešanje na magnetnoj mešalici. Rezultujuća smeša ostavljena je 180 min uz mešanje na magnetnoj mešalici na sobnoj temperaturi. Zatim je nastali istaloženi polimer filtriran. Dobijeni zeleni talog PANI-DNSA je ispiran tri puta sa po 20 ml vodenog rastvora  $1 \times 10^{-2} \text{ M HCl}$ , a zatim sušen u vakuumu na  $60 \text{ }^\circ\text{C}$ .

#### Sinteza PANI-GA

5,0 mmol (0,85 g) galne kiseline (98%, Acros organics) rastvoreno je u 95 ml destilovane vode i u ovaj rastvor dodato je 10 mmol (0,90 ml) anilina. Ovaj ras-

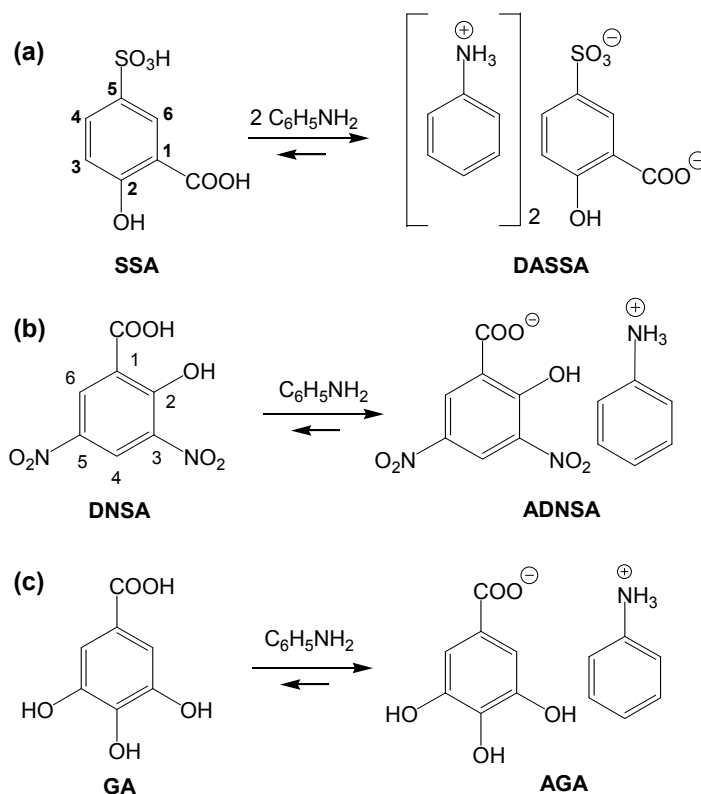
\*Rad saopšten na skupu „Osmo konferencija mladih istraživača“, Beograd, 21–23. decembar 2009.

Autor za prepisku: A. Janošević, Farmaceutski fakultet, Univerzitet u Beogradu, Vojvode Stepe 450, 11000 Beograd, Srbija.

E-pošta: ajanosevic@yahoo.com

Rad primljen: 21. decembar 2009.

Rad prihvaćen: 10. februar 2010.



Slika 1. In situ sinteza a) dianilinium-5-sulfosalicilata (DASSA), b) anilinium-3,5-dinitrosalicilata (ADNSA) i c) anilinium-galata (AGA), reakcijom anilina i odgovarajuće kiseline u vodenom rastvoru.

Figure 1. In situ synthesis of a) dianilinium 5-sulfosalicylate (DASSA), b) anilinium 3,5-dinitrosalicylate (ADNSA) and c) anilinium gallate (AGA), by the reaction of aniline with corresponding acid in aqueous solution.

tvor je razblažen destilovanom vodom do 100 ml, zagrevan do ključanja da bi se *in situ*, u višku anilina, nagradila so anilinium-galat, AGA, a zatim je ohlađen do sobne temperature (slika 1). U prethodno pripremljeni rastvor AGA/anilin (pH 5,0) brzo je dodato 10 ml vodenog rastvora APS uz mešanje na magnetnoj mešalici. Rezultujuća smeša ostavljena je 180 min uz mešanje na magnetnoj mešalici na sobnoj temperaturi, a zatim je nastali istaloženi polimer filtriran. Dobijeni braon talog PANI-GA je ispiran tri puta sa po 25 ml vodenog rastvora  $5 \times 10^{-3}$  M  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , a zatim sušen u vakuumu na  $60^\circ\text{C}$ .

### Deprotonovanje

Da bi se ispitao uticaj dopanta na osobine dobijenih polimera izvršeno je deprotonovanje (dedopiranje) sintetisanih uzoraka tako što je 1 g uzorka tretiran sa 100 ml 5% vodenog rastvora  $\text{NH}_4\text{OH}$  uz mešanje. Nakon 2 h dedopiranja, talog je proceden, ispran tri puta sa po 20 ml 5% vodenog rastvora  $\text{NH}_4\text{OH}$ , a zatim sušen na vakuumu na  $60^\circ\text{C}$ . Tokom dedopiranja uzorak PANI-GA se potpuno rastvorio u 5% NaOH. Dedopirani uzorci u daljem tekstu nose oznake PANI-SSA-dedop i PANI-DNSA-dedop.

### Eksperimentalne metode

Električna provodljivost uzoraka PANI merena je mostom naizmenične struje (Wayne Kerr Universal

Bridge B 224) pri konstantnoj frekvenciji struje od 1,0 kHz na sobnoj temperaturi. Za merenje provodljivosti uzorak se kompresuje između klipova od nerđajućeg čelika, u kalupu izolovanom tvrdom plastikom. Tokom merenja održavan je konstantan pritisak od  $\sim 124$  MPa.

Infracrveni spektri polimernih uzoraka snimljeni su tehnikom KBr pastile u oblasti  $4000\text{--}400$   $\text{cm}^{-1}$  rezolucijom od  $4$   $\text{cm}^{-1}$ . FTIR spektri uzoraka PANI-SSA, PANI-SSA-dedop, PANI-DNSA i PANI-DNSA-dedop snimljeni su pomoću MIDAC M2000 SRL FTIR spektrometra, a spektar uzorka PANI-GA snimljen je pomoću Nicolet 6700 (Thermo Scientific) spektrometra.

## REZULTATI I DISKUSIJA

### Električna provodljivost

Najveću električnu provodljivost od  $0,1$   $\text{S cm}^{-1}$  pokazao je uzorak PANI-SSA [9], vrednost provodljivosti uzorka PANI-DNSA je za dva reda veličine niža,  $7 \times 10^{-3}$   $\text{S cm}^{-1}$ , dok je uzorak PANI-GA neprovodan. Poznato je da povećanje pH polazne reakcione smeše vodi smanjenju provodljivosti PANI [6]. Stoga je bilo očekivano da je najprovodniji uzorak onaj sintetisan pri najmanjoj vrednosti polaznog pH. Može se zaključiti da provodljivost PANI raste sa jačinom fenolne kiseline kojom je dopiran.

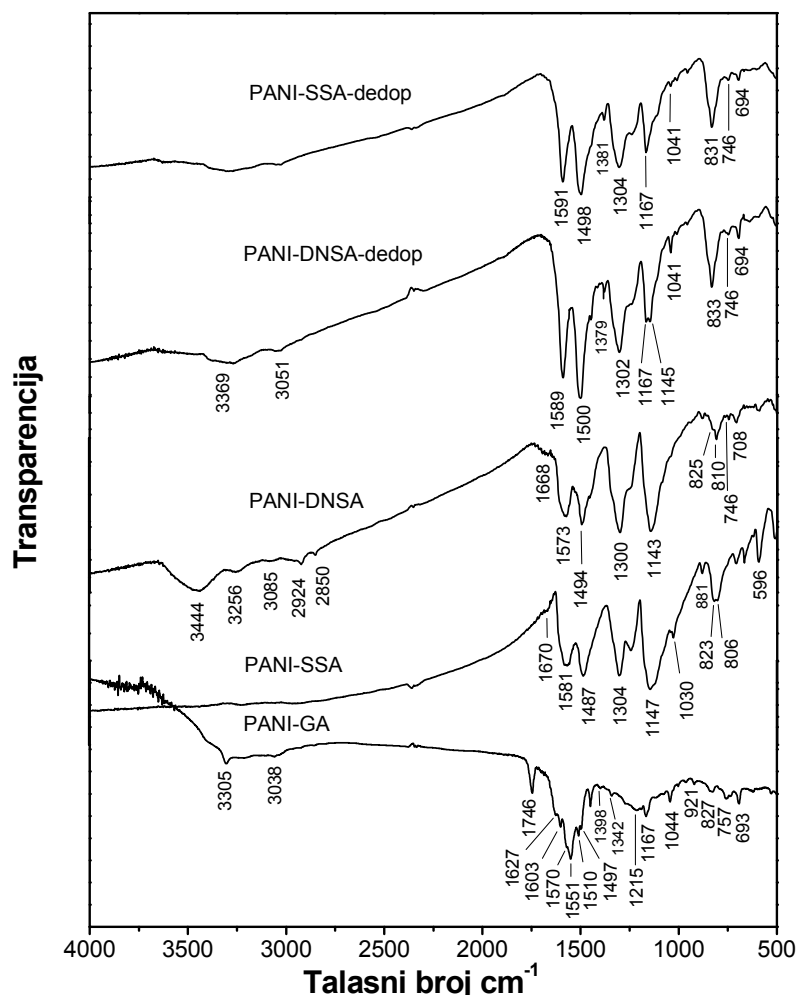
## FTIR Spektroskopija

Metodom FTIR spektroskopije ispitivana je molekulska struktura dopiranih uzoraka PANI-SSA, PANI-DNSA i PANI-GA i dedopiranih uzorka PANI-SSA-dedop i PANI-DNSA-dedop (slika 2). Spektroskopski podaci su pokazali da postoji bitna razlika u strukturi uzorka PANI-GA u odnosu na uzorke PANI-SSA i PANI-DNSA.

Karakteristične trake PANI u spektrima dopiranih uzoraka PANI-SSA i PANI-DNSA javljaju se respektivno na talasnim brojevima 1581 i 1573  $\text{cm}^{-1}$  i pripisuju se istežućoj vibraciji Q prstena, dok se na talasnim brojevima 1485  $\text{cm}^{-1}$  (PANI-SSA) i 1494  $\text{cm}^{-1}$  (PANI-DNSA) javljaju trake koje se pripisuju istežućoj vibraciji B prstena [3,10]. Odnos intenziteta traka na  $\sim 1580$  i  $\sim 1490$   $\text{cm}^{-1}$  ukazuje na formiranje segmenata PANI u formi emeraldinske soli kod PANI-SSA i PANI-DNSA [3]. U spektru uzorka PANI-GA intenzitet trake na

1551  $\text{cm}^{-1}$  sa ramenom na 1570  $\text{cm}^{-1}$  (istežuća vibracija Q prstena) je značajno veći od intenziteta trake (dubleta) na 1510/1497  $\text{cm}^{-1}$  (istežuća vibracija B prstena), što ukazuje da je nastali proizvod oksidacije anilina sa APS u prisustvu GA značajno većeg stepena oksidacije od emeraldinske soli [3].

Na talasnim brojevima 1304  $\text{cm}^{-1}$  (PANI-SSA) i 1300  $\text{cm}^{-1}$  (PANI-DNSA) javlja se jaka traka C-N istežuće vibracije sekundarnih aromatičnih amina iz QB<sub>c</sub>Q, QBB, BBQ strukturnih segmenata polimernih lanaca, gde B<sub>c</sub> označava *cis* benzenoidnu jedinicu [10-12]. U spektrima uzoraka PANI-SSA-dedop i PANI-DNSA-dedop zapaža se traka na 1379 i 1381  $\text{cm}^{-1}$ , redom, koja je karakteristična za baznu formu emeraldina i potiče od C-N istežuće vibracije iz QB<sub>t</sub>Q segmenta, gde B<sub>t</sub> označava *trans* benzenoidnu strukturnu jedinicu [3,10,12,13]. Za razliku od spektara PANI-SSA i PANI-DNSA, u spektru PANI-GA, u intervalu talas-



Slika 2. FTIR apsorpcioni spektri dopiranih uzoraka PANI-SSA, PANI-DNSA i PANI-GA i dedopiranih uzoraka PANI-SSA-dedop i PANI-DNSA-dedop. Svi polimerni uzorci sintetisani su pri polaznim molskim odnosima [kiselina]/[anilin] = 0,5 i [APS]/[anilin] = 1,25, i vremenu polimerizacije od 180 min.

Figure 2. FTIR absorption spectra of doped samples PANI-SSA, PANI-DNSA and PANI-GA, and dedoped samples PANI-SSA-dedop and PANI-DNSA-dedop. All the polymeric samples were synthesized at the mole ratios [acid]/[aniline] = 0.5 and [APS]/[aniline] = 1.25, and the polymerization time of 180 min.

nih brojeva 1372–1249  $\text{cm}^{-1}$ , javlja se nekoliko traka slabijeg intenziteta koje su karakteristične za C–N vibracije aromatičnih amina (tercijarnih, sekundarnih i primarnih) [14].

Traka na 1147  $\text{cm}^{-1}$  kod uzorka PANI–SSA i na 1143  $\text{cm}^{-1}$  kod PANI–DNSA, pripisuje se istežućem modu strukturnih jedinica  $\text{Q}=\text{N}^+\text{H}-\text{B}$  i  $\text{B}-\text{NH}-\text{B}$  [6,10]. Ova traka je karakteristična za provodne forme PANI i njeno proširivanje odnosno povećavanje njenog intenziteta u spektrima dopiranih uzoraka pripisuje se visokom stepenu delokalizacije elektrona u dopiranom PANI koji uslovljava njegovu visoku električnu provodljivost. Ona je relativno jača u spektru PANI–SSA u odnosu na spektar PANI–DNSA, dok se u spektru PANI–GA ne pojavljuje, što je u skladu sa eksperimentalno izmerenim vrednostima elektroprovodljivosti ova tri uzorka. Interesantno je da se u spektru PANI–GA javlja traka srednje jačine na 1167  $\text{cm}^{-1}$  koja je karakteristična za deprotonovane forme i odgovara modu  $\text{N}=\text{Q}=\text{N}$  [2,3]. Pojava ove trake potvrđuje prethodnu indikaciju o stepenu oksidacije PANI–GA, i u dobroj je saglasnosti sa činjenicom da je ovaj uzorak neprovodan.

U spektrima svih uzoraka javlja se traka na ~830–810  $\text{cm}^{-1}$  koja potiče od C–H deformacione vibracije van ravni,  $\gamma(\text{C}-\text{H})$ , 1,4-disupstituisanog aromatičnog prstena. Ova traka ukazuje na *para*-povezivanje anilinskih jedinica pri polimerizaciji [14]. Intenzitet ove trake je kod PANI–GA uporediv sa intenzitetom trake na 757  $\text{cm}^{-1}$ , koja može poticati od  $\gamma(\text{C}-\text{H})$  vibracija monosupstituisanog ili 1,2-disupstituisanog aromatičnog prstena, kao i sa intenzitetom trake na 693  $\text{cm}^{-1}$  koja potiče od deformacione vibracije monosupstituisanog benzenovog prstena, van ravni [14]. Međutim, u spektrima svih ostalih uzoraka traka na ~830–810  $\text{cm}^{-1}$  je znatno jača u odnosu na trake na ~750 i ~690  $\text{cm}^{-1}$ . Ovi rezultati ukazuju na znatno niži stepen polimerizacije PANI–GA, odnosno na veći sadržaj oligomera (kod kojih monosupstituisani prstenovi predstavljaju terminalne grupe) i/ili na mnogo izraženije grananje lanaca u PANI–GA, u odnosu na uzorke PANI–SSA i PANI–DNSA.

Važno je istaći da se u spektru uzorka PANI–GA pojavljuju trake na 1627 i 1398  $\text{cm}^{-1}$ . One se pripisuju supstituisanim fenazinima [10,15], za koje je ustanovljeno da se mogu formirati u ranoj fazi reakcije oksidacije anilina sa APS u slabo kiseloj sredini oksidativnom intramolekulskom ciklizacijom razgranatih lanaca oligoanilina [10,16,17]. Slaba traka na 1414  $\text{cm}^{-1}$ , pripisana istezanju fenazinskog prstena, uočena je u spektru PANI–DNSA–dedop.

Prisustvo 5-sulfosalicilatnog anjona kao dopanta potvrđeno je trakama koje se u spektru PANI–SSA javljaju na ~1670  $\text{cm}^{-1}$  (C=O istežuća vibracija iz COOH), 1608  $\text{cm}^{-1}$  (istežuća vibracija benzenovog prstena iz SSA), 1561  $\text{cm}^{-1}$  (simetrično istezanje benzenovog prstena iz SSA), ~1028  $\text{cm}^{-1}$  (simetrično istezanje  $\text{SO}_3$  gru-

pe), ~882 i 805  $\text{cm}^{-1}$  ( $\gamma(\text{C}-\text{H})$  vibracije u SSA prstenu), 710  $\text{cm}^{-1}$  (deformaciona vibracija u ravni SSA prstena), 667  $\text{cm}^{-1}$  (deformaciona vibracija van ravni ili u ravni SSA prstena) i 596  $\text{cm}^{-1}$  (deformaciona vibracija SSA prstena, van ravni) [9,13,15,18]. U spektru PANI–SSA–dedop trake koje se javljaju na ~1670, 1028 i 694  $\text{cm}^{-1}$  slabe su i ukazuju na prisustvo male količine kovalentno vezanog molekula SSA za glavni lanac PANI [13,15].

U dopiranom uzorku PANI–DNSA, prisustvo 3,5-dinitrosalicilatnog anjona kao dopanta je potvrđeno na osnovu apsorpcionih traka koje se javljaju na: 1668  $\text{cm}^{-1}$  (C=O istežuća vibracija iz COOH grupe), 1531  $\text{cm}^{-1}$  ( $\text{NO}_2$  asimetrična istežuća vibracija), 1335  $\text{cm}^{-1}$  ( $\text{NO}_2$  simetrična istežuća vibracija), ~881  $\text{cm}^{-1}$  (deformaciona vibracija  $\text{NO}_2$  i/ili  $\gamma(\text{C}-\text{H})$  u prstenu DNSA) [19]. Odсутstvo traka 3,5-dinitrosalicilatnog anjona u spektru PANI–DNSA–dedop ukazuje da se dedopiranjem on potpuno uklanja.

Prisustvo GA u uzorku PANI–GA potvrđeno je trakama koje se u spektru ovog uzorka javljaju na 1746  $\text{cm}^{-1}$  (C=O istežuća vibracija), 1603  $\text{cm}^{-1}$  (C=C istežuća vibracija benzenovog prstena iz GA), 1215  $\text{cm}^{-1}$  (istežuća vibracija C–O kod fenola) i 920  $\text{cm}^{-1}$  (istežuća C–O vibracija u COOH) [14,20]. Činjenica da se uzorak PANI–GA tokom dedopiranja rastvorio ukazuje na građenje jake vodonične veze između O–H grupa molekula GA i amino grupa oligomera anilina. Široka traka istežuće vibracije O–H grupe fenola, kada ona učestvuje u građenju intermolekulske vodonične veze, javlja se u intervalu talasnih brojeva ~3550–3200  $\text{cm}^{-1}$  (slika 2) [10,14]. Formiranje pomenutih vodoničnih veza može ometati propagaciju oligomernih lanaca i voditi redukovanom stepenu polimerizacije i sprečavanju sinteze odgovarajuće provodne PANI soli.

## ZAKLJUČAK

Električna provodljivost i molekulska struktura dobijenih polianilina (PANI), sintetisanih oksidacijom anilina u vodenim rastvorima 5-sulfosalicilne (SSA), 3,5-dinitrosalicilne (DNSA) i galne kiseline (GA) koristeći amonijum-peroksidisulfat kao oksidaciono sredstvo, zavise od vrste fenolne kiseline.

Električna provodljivost dobijenih PANI raste sa porastom jačine fenolne kiseline: PANI–GA je neprovodan, PANI–DNSA pokazuje provodljivost od  $7 \times 10^{-3}$  S  $\text{cm}^{-1}$ , a provodljivost PANI–SSA iznosi 0,1 S  $\text{cm}^{-1}$ . Razlike u provodljivostima objašnjavaju se uticajem tipa fenolne kiseline na strukturu polimernog lanca, posebno na njegov stepen protonacije, stepen oksidacije i razgranatost, kao i vrstom i jačinom interakcija kiselina-oligomer, kao što je vodonična veza.

FTIR spektri elektroprovodnih polimera PANI–SSA i PANI–DNSA pokazuju prisustvo karakterističnih traka PANI u njegovoj emeraldinskoj formi, kao i prisustvo karakterističnih traka 5-sulfosalicilatnog anjona, odnos-



**SUMMARY****OXIDATION OF ANILINE IN THE PRESENCE OF PHENOLIC ACIDS**Aleksandra M. Janošević<sup>1</sup>, Gordana N. Ćirić-Marjanović<sup>2</sup><sup>1</sup>Faculty of Pharmacy, University of Belgrade, Belgrade, Serbia<sup>2</sup>Faculty of Physical Chemistry, University of Belgrade, Belgrade, Serbia

(Scientific paper)

Aniline was oxidized with ammonium peroxydisulfate (APS) in aqueous solutions of various phenolic acids: 5-sulfosalicylic acid (SSA), 3,5-dinitrosalicylic acid (DNSA) and gallic acid (GA). Polymerizations were performed at the constant molar ratios  $[\text{acid}]/[\text{aniline}] = 0.5$  and  $[\text{APS}]/[\text{aniline}] = 1.25$ . The conductivity of synthesized polyaniline (PANI) is affected by the dopant anion type and decreases in order: PANI-SSA > PANI-DNSA > PANI-GA, the last polymer being nonconducting. This decrease is in accordance with the increase of initial pH value of the reaction mixture. The differences in molecular structure of synthesized PANI have been revealed by FTIR spectroscopy. FTIR spectra of PANI-SSA and PANI-DNSA show typical features of PANI conductive emeraldine salt segments. On the contrary, FTIR spectrum of PANI-GA shows absence of bands typical for conducting PANI polaronic lattice, and indicates the higher oxidation state of this polymer than that of emeraldine, the presence of substituted phenazines as constitutional units, as well as significant content of monosubstituted benzene rings which reflects low polymerization degree and/or pronounced chain branching. The strong hydrogen bonding between GA and PANI can obstruct propagation of oligoanilines and formation of longer conducting PANI chains.

Ključne reči: Polianilin • Fenolne kiseline • Elektroprovodljivost • FTIR Spektroskopija

Key words: Polyaniline • Phenolic acids • Electroconductivity • FTIR Spectroscopy