



Универзитет у Београду
**ФАКУЛТЕТ ЗА
ФИЗИЧКУ ХЕМИЈУ**
www.ffh.bg.ac.rs

Студентски трг 12-16, п. пр. 47, 11158 Београд 118, ПAK 105305 // тел +381 11 2635-545, тел/факс +381 11 2187-133, ffh@ffh.bg.ac.rs

Predmet: **Fizička hemija makromolekula**

Student:

Vežba br. 6. ULJ-VID SPEKTRI POLIANILINA I ANILINA

CILJ VEŽBE

1. Snimiti Ulj-Vid spektre protonovanog i deprotonovanog oblika polianilina (PANI) sintetisanog u vežbi 1 pomoću Ulj-Vid spektrofotometra. Zatim snimiti spektar rastvora monomera anilina.
2. Izvršiti asignaciju Ulj-Vid spektara, protumačiti i uporediti spektre PANI i anilina.

HEMIKALIJE, POSUĐE I LABORATORIJSKI PRIBOR

Hemikalije: rastvor 0,1 M H_2SO_4 (aq) ukupno 120 ml, N-metil-2-pirolidon (NMP) oko 20 ml, anilin (tečan, $\rho = 1,02 \text{ g/cm}^3$, $M_r = 93,13 \text{ g/mol}$), apsolutni etanol, destilovana voda.

Posuđe: dve kvarcne kivete, menzura od 25 ml, pipeta od 1 ml i od 2 ml, normalni sud od 50 ml (2 komada), 25 ml i 10 ml, Pasterova pipeta (2 komada), čaše od 10 ml, stakleni levak

Pribor: magnet dužine 1 cm, magnetna mešalica sa grejanjem, špatula za manje mase od 1 g, paus papir, kvantitativni filter papir (plava traka), digitalni termometar, flomaster, keramička mrežica.



NAPOMENA: Za izvođenje ove vežbe neophodno je korišćenje rukavica i mantila. Rastvore praviti u kapeli (digestoru). Svi sudovi u kojima je bio PANI, anilin ili NMP se obavezno na kraju rada peru najpre vodom i deterdžentom, a zatim hromsumpornom kiselinom u kapeli.



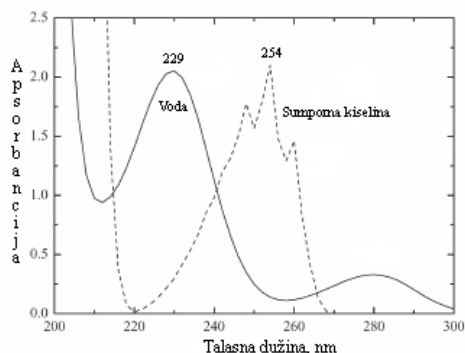
Teorijski uvod:

Elektronski spektri PANI mogu da ukažu na njegove kvalitativne karakteristike: oksidaciono stanje, stepen protonovanja, strukturu, dužinu i konformaciju polimernog lanca. Položaji traka PANI su veoma osetljivi na promene navedenih karakteristika. Očigledan primer su bezbojan ili blede žut redukovani oblik leukoemeraldin, zelena boja PANI u obliku emeraldin soli (PANI-ES) i plava emeraldin bazna forma PANI (PANI-EB).

Vodeni rastvori monomera anilina su skoro bezbojni. Anilin je supstituisani benzen (aminobenzen) i pokazuje u svom elektronskom spektru trake benzena. Elektronski spektar nesupstituisanog

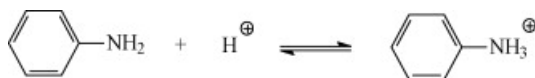


benzena sadrži tri trake $\pi \rightarrow \pi^*$ prelaza. Najintenzivnija traka je primarna traka koja se javlja u vakuumskoj Ulj oblasti na oko 180 nm. Zbog svog položaja u spektru ona obično nije od većeg značaja za identifikaciju. Preostale dve trake su slabijeg intenziteta i nalaze se u bliskoj Ulj oblasti: traka na oko 200 nm se takođe naziva primarna, a traka sa finom vibracionom strukturom koja se nalazi na oko 260 nm naziva se sekundarna. Dok primarna traka na oko 180 nm nastaje dozvoljenim prelazom, druge dve, primarna na ~ 200 nm i sekundarna na ~ 260 nm, su rezultat zabranjenih elektronskih prelaza. Deformacije benzenovog prstena usled vibracija u pobuđenom elektronskom stanju narušavaju simetriju vibronskog stanja i omogućavaju pojavu sekundarne trake u spektru. Vibraciona struktura sekundarne trake se može izgubiti u polarnim rastvaračima ili usled prisustva supstituenata na benzenovom prstenu. Položaj sekundarne trake takođe zavisi od polarosti rastvarača. Polarni rastvarači utiču na elektronsku apsorpciju benzena preko dipolarnih interakcija (širenje traka) i građenja vodoničnih veza (pomeranje traka). Uticaj supstituenta-atomske grupe koja sadrži slobodan elektronski par (npr. $-\text{NH}_2$) se zasniva na rezonantnom efektu prouzrokovanom migracijom slobodnog elektronskog para sa supstituenta u π elektronski sistem benzena, što vodi batohromnom pomeranju traka $\pi \rightarrow \pi^*$ prelaza. U spektru anilina u vodi druga primarna traka je pomerena u odnosu na traku benzena na oko 230 nm, a sekundarna traka je pomerena na oko 280 nm uz gubitak vibracione strukture (slika 1). U kiselj sredini, kada protonovani oblik anilinium katjon ($\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_3^+$) dominira u odnosu na neutralni anilin, spektar pokazuje traku sa maksimumom na oko 250 nm (slika 1, sumporna kiselina), koja je po poziciji slična traci nesupstituisanog benzena. To se može objasniti time što u anilinium katjonu slobodni elektronski par na azotovom atomu prestaje da postoji zbog građenja veze azota sa protonom (protonacije anilina).



Slika 1. Spektar anilina u vodi (puna linija) i anilinium katjona u 0,1 M vodenom rastvoru H_2SO_4 (isprekidana linija).

Anilinium katjon preovlađuje u odnosu na neutralni anilin na pH vrednostima ispod 4,6, jer je pK_a vrednost anilinium katjona 4,6. Ova dva oblika su podjednaki koncentraciji na $\text{pH} \sim 4,6$.

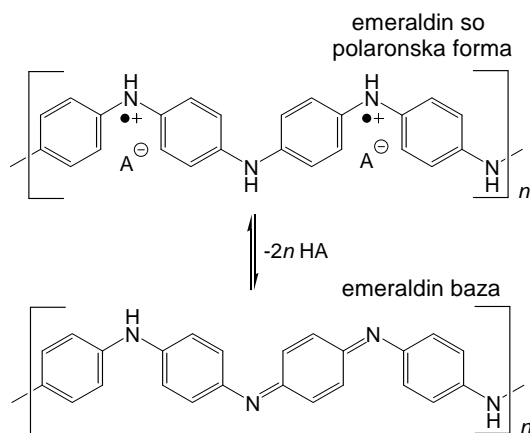


Produženje π konjugacije benzenovog prstena prouzrokuje batohromno pomeranje primarne i sekundarne trake. Dejstvo rastvarača na anilin se zasniva uglavnom na tome da li rastvarač ima više ili manje izražena bazna svojstva. Rastvarači koji imaju veći bazni karakter bolje stabilizuju slobodni



elektronski par na amino grupi. Taj elektronski par je u mogućnosti da ostvari bolju rezonantnu interakciju sa π elektronima iz benzenovog prstena.

Polianilin se može nalaziti u više oksidacionih stanja, od kojih svako može biti u protonovanom i deprotonovanom obliku. Oksidacija anilina uz pomoć amonijum peroksidisulfata (APS) iz 0,05 M H_2SO_4 daje protonovanu poluoksidovanu formu PANI (PANI-ES), koja predstavlja jedini dobro provodni oblik (videti teorijski deo za vežbu 1). Kada se sintetisani PANI-ES tretira dovoljnom količinom NMP, on prelazi u PANI-EB oblik (slika 2). Deprotonacija PANI se objašnjava formiranjem $\text{O}\cdots\text{HN}$ vodonične veze između $\text{C}=\text{O}$ grupe iz NMP i NH grupe iz PANI makromolekula.



Slika 2. Prelaz emeraldin so-emeraldin baza.

Karakteristične trake/prelazi za PANI-EB su :

I traka koja potiče od $\pi \rightarrow \pi^*$ prelaza benzenovog prstena javlja se na ~ 280 nm.

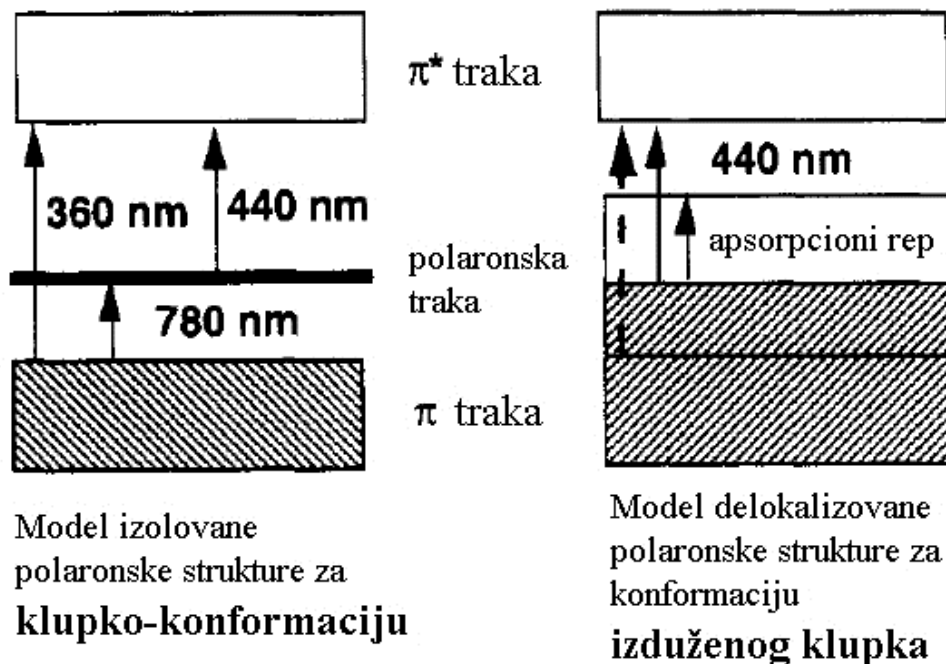
II traka koja potiče od $\pi \rightarrow \pi^*$ prelaza benzenovog prstena javlja se u spektru PANI-EB na ~ 330 nm. Ova traka je prisutna i u spektrima ostalih oblika PANI. Pomera se ka manjim talasnim dužinama sa skraćanjem konjugacije. Redukcijom PANI lanca dolazi do batohromnog pomeranja ove trake (u leukoemeraldinu ova traka je na oko 340 nm).

III traka se javlja na ~ 630 - 640 nm i pripisuje se prelazu elektrona sa najvišeg popunjenog nivoa (HOMO) u benzenovom prstenu (B) na najniži nepopunjeni nivo (LUMO) u hinonoidnom prstenu (Q, tzv. B \rightarrow Q prelaz. Plava boja emeraldin bazne forme PANI potiče od ovog prelaza. Supstituenti na B prstenu mogu dovesti do uvrtnja lanca, tj. do povećanja torzionog ugla, što vodi povećanoj energetskej razlici B \rightarrow Q prelaza i pomeranju ove trake ka kraćim talasnim dužinama (plavi, hipsokromni pomeraj)

Relativni intenzitet trake na 630 nm u odnosu na traku na 330 nm (I_Q/I_B) kod PANI-EB u NMP iznosi 0,8-0,9, a manja vrednost od ove ukazuje na manju količinu Q jedinica u ispitivanom PANI u odnosu na standardni PANI-EB. B \rightarrow Q traka potpuno nestaje kod potpuno redukovane forme PANI



(leukoemeraldin) jer ona ne sadrži Q prstenove. Sa skraćanjem dužine konjugovanog lanca smanjuje se talasna dužina ove trake.



Slika 3. Trake koje se javljaju kod izolovane polaronske strukture PANI-ES (levo) i kod delokalizovane polaronske strukture PANI-ES (desno)

Kada PANI-EB prelazi protonacijom/dopiranjem u PANI-ES, primećuje se iščezavanje trake na 630 nm, jer hinonoidni prsten prelazi u semihinoidni oblik (Slika 2, polaronska forma). Istovremeno, pojavljuju se nove trake, karakteristične za PANI-ES.

PANI-ES forma zbog dopiranja pored traka $\pi \rightarrow \pi^*$ prelaza ima i polaronske trake:

IV traka usled **polaron** $\rightarrow \pi^*$ prelaza je na oko 440 nm (Slika 3) i posledica je prisustva izolovane polaronske strukture, odnosno protonovanja PANI lanca. Uklanjanjem protona sa PANI lanca ova traka izostaje.

V traka se javlja kod izolovane polaronske strukture na oko 780 nm zbog $\pi \rightarrow$ **polaron** prelaza (Slika 3). U slučaju veoma provodnih PANI, pojavljuje se umesto definisane trake sa maksimumom na oko 780 nm veoma široka i jaka apsorpcija, tzv. „apsorpcioni rep“ („free-carrier-tail“), koja se prostire na talasnim dužinama iznad ~700 nm i ulazi u blisku IR a potiče od slobodnih nosioca naelektrisanja - nesparenih potpuno delokalizovanih elektrona) iz delokalizovane polaronske strukture. Tada polimerni lanci imaju izduženu konformaciju (sinonimi: “expanded coil”, “expanded coil-like conformation”, konformacija izduženog klupka).



Polianilin dopiran uobičajenim kiselinama i sintetisan na klasičan način hemijskom oksidativnom polimerizacijom je potpuno nerastvoran u vodi, a samo delimično rastvoran u nekim organskim rastvaračima. Zbog slabe rastvorljivosti ES forme PANI (uzorak iz vežbe 1) u većini rastvarača, u vežbi će biti snimljen Ulj-Vid spektar disperzije protonovanog PANI uzorka u vodi. Takođe u vežbi treba snimiti Ulj-Vid spektar PANI u NMP u kome su rastvorljive frakcije kraćih lanaca PANI-EB.

POSTUPAK

Priprema rastvora i disperzije:

Rastvor 1: 0,2 M rastvor anilina u 0,1 M H_2SO_4 (u rastvoru dominira anilinijum katjon)

U normalni sud od 50 ml sipati ~25 ml vodenog rastvora 0,1 M H_2SO_4 , dodati 0,91 ml anilina (10 mmol) (anilin je tečan, $\rho=1,02 \text{ g/cm}^3$), zatim dopuniti rastvorom 0,1 M H_2SO_4 do 50 ml i lagano mućkati da se anilin rastvori.

Rastvor 2: $4 \cdot 10^{-3}$ M rastvor anilina u rastvoru H_2SO_4 u kome dominira anilinijum katjon (rastvor 1 se mora razblažiti radi snimanja Ulj-Vid spektra)

U normalni sud od 50 ml sipati 1 ml rastvora 1, zatim dopuniti vodenim rastvorom 0,1 M H_2SO_4 do 50 ml i lagano promućkajte.

Rastvor 3: 0,1 M vodeni rastvor anilina

U normalni sud od 100 ml sipati ~25 ml destilovane vode, dodajte 0,91 ml anilina, zatim dopuniti destilovanom vodom do 100 ml i lagano promućkati.

Rastvor 4: $5 \cdot 10^{-4}$ M vodeni rastvor anilina

U normalni sud od 100 ml sipajte 0,5 ml rastvora 3, zatim dopunite destilovanom vodom do 100 ml i lagano promućkajte.

Vodena disperzija PANI:

U normalni sud od 10 ml sipati 2 mg PANI sintetisanog u vežbi 1 i dopuniti vodenim rastvorom 0,1 M H_2SO_4 do 10 ml. Neposredno pre snimanja spektra napravljenu disperziju tretirajte u ultrazvučnom kupatilu ultrazvučnom snagom 100 % u trajanju od 1 min.

NMP rastvor dela PANI:

U normalni sud od 10 ml sipajte 0,2 mg PANI sintetisanog u vežbi 1 i dopunite N-metil-2-pirolidonom (NMP) do 10 ml. Između magnetne mešalice sa grejanjem i normalnog suda mora biti postavljena keramička mrežica. U suprotnom, doći će do pregrevanja tečnosti u normalnom sudu. Zagrejte smešu do 60°C . Uz mešanje održavati temperaturu 10 minuta. Zatim smešu procediti kroz filter papir. Filtrat predstavlja kraće lance PANI rastvorljive u NMP-u. Lanci većih molekulskih masa su ostali na filter papiru.

Ulj-Vid spektri se snimaju za rastvor 2, rastvor 4, vodenu disperziju PANI i NMP rastvor dela PANI.



Универзитет у Београду
**ФАКУЛТЕТ ЗА
ФИЗИЧКУ ХЕМИЈУ**
www.ffh.bg.ac.rs

Студентски трг 12-16, п. пр. 47, 11158 Београд 118, ПAK 105305 // тел +381 11 2635-545, тел/факс +381 11 2187-133, ffh@ffh.bg.ac.rs

Uslovi snimanja elektronskih spektara:

Snimanje Ulj-Vid spektara se obavlja na dvozračnom spektrofotometru. Brzina snimanja je 100 nm/min, a opseg snimanja od 190 nm do 1000 nm. Za snimanje bazne linije u obe kvarcne kivete se sipa korišćeni rastvarač odnosno osnovni rastvor koji ne sadrži analiziranu supstanciju tj. anilin ili PANI: u slučaju rastvora 2 i disperzije PANI u obe kivete sipati 0,1 M $\text{H}_2\text{SO}_4(\text{aq})$, u slučaju rastvora 4 u obe kivete se sipa destilovana voda, a u slučaju bazne linije za rastvor PANI u NMP u obe kivete sipati NMP. **BAZNA LINIJA SE MORA SNIMATI SVAKI PUT KADA SE PROMENE RASTVARAČ ILI USLOVI SNIMANJA.** Nakon snimanja bazne linije se pristupa snimanju spektra uzorka, tako što se u jednu od kiveta sipa rastvor uzorka. Dobijene spektre treba čuvati u ASC i UVD formatu.

REZULTATI I DISKUSIJA