



Предмет: **Физичка хемија макромолекула**

Студент:

## **Вежба бр. 7. УВ-ВИД СПЕКТРИ ПОЛИАНИЛИНА И АНИЛИНА**

### **ЦИЉ ВЕЖБЕ**

1. Снимити УВ-Вид спектре протонованог и депротонованог облика полианилина (ПАНИ) синтетисаног у вежби 1 помоћу УВ-Вид спектрофотометра. Затим снимити спектар раствора мономера анилина.
2. Извршити асигнацију УВ-Вид спектра, протумачити и упоредити спектре ПАНИ и анилина.

### **ХЕМИКАЛИЈЕ, ПОСУЂЕ И ЛАБОРАТОРИЈСКИ ПРИБОР**

**Хемикалије:** раствор 0,1 М  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (aq) укупно 120 ml, N-метил-2-пиридон (НМП) око 20 ml, анилин (течан,  $\rho = 1,02 \text{ g/cm}^3$ ,  $M_r = 93,13 \text{ g/mol}$ ), апсолутни етанол, дестилована вода.

**Посуђе:** две кварцне кивете, мензура од 25 ml, пипета од 1 ml и од 2 ml, нормални суд од 50 ml (2 комада), 25 ml и 10 ml, Пастерова пипета (2 комада), чаше од 10 ml, стаклени левак

**Прибор:** магнет дужине 1 cm, магнетна мешалица са грејањем, шпатула за мање масе од 1 g, паус папир, квантитативни филтер папир (плава трака), дигитални термометар, фломастер, керамичка мрежица.



**НАПОМЕНА:** За извођење ове вежбе неопходно је коришћење рукавица и мантила. Растворе правити у капели (дигестору). Сви судови у којима је био ПАНИ, анилин или НМП се обавезно на крају рада перу најпре водом и детергентом, а затим хромсумпорном киселином у капели.



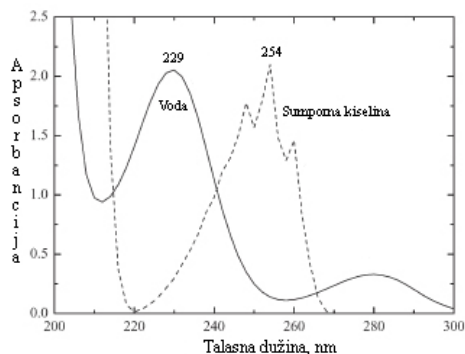
### **Теоријски увод:**

Електронски спектри ПАНИ могу да укажу на његове квалитативне карактеристике: оксидационо стање, степен протоновања, структуру, дужину и конформацију полимерног ланца. Положаји трака ПАНИ су веома осетљиви на промене наведених карактеристика.



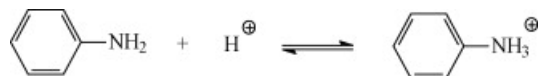
Очигледан пример су безбојан или бледо жут редуковани облик леукоемералдин, зелена боја ПАНИ у облику емералдин соли (PANI-ES) и плава емералдин базна форма ПАНИ (PANI-EB).

Водени раствори мономера анилина су скоро безбојни. Анилин је супституисани бензен (аминобензен) и показује у свом електронском спектру траке бензена. Електронски спектар несупституисаног бензена садржи три траке  $\pi \rightarrow \pi^*$  прелаза. Најинтензивнија трака је примарна трака која се јавља у вакуумској УВ области на око 180 nm. Због свог положаја у спектру она обично није од већег значаја за идентификацију. Преостале две траке су слабијег интензитета и налазе се у блиској УВ области: трака на око 200 nm се такође назива примарна, а трака са фином вибрационом структуром која се налази на око 260 nm назива се секундарна. Док примарна трака на око 180 nm настаје дозвољеним прелазом, друге две, примарна на  $\sim 200$  nm и секундарна на  $\sim 260$  nm, су резултат забрањених електронских прелаза. Деформације бензеновог прстена услед вибрација у побуђеном електронском стању нарушавају симетрију вибронског стања и омогућавају појаву секундарне траке у спектру. Вибрациона структура секундарне траке се може изгубити у поларним растварачима или услед присуства супституената на бензеновом прстену. Положај секундарне траке такође зависи од поларности растварача. Поларни растварачи утичу на електронску апсорпцију бензена преко диполарних интеракција (ширење трака) и грађења водоничних веза (померање трака). Утицај супституента–атомске групе која садржи слободан електронски пар (нпр.  $-\text{NH}_2$ ) се заснива на резонантном ефекту проузрокованом миграцијом слободног електронског пара са супституента у  $\pi$  електронски систем бензена, што води батохромном померању трака  $\pi \rightarrow \pi^*$  прелаза. У спектру анилина у води друга примарна трака је померена у односу на траку бензена на око 230 nm, а секундарна трака је померена на око 280 nm уз губитак вибрационе структуре (слика 1). У киселој средини, када протонисани облик анилинијум катјон ( $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_3^+$ ) доминира у односу на неутрални анилин, спектар показује траку са максимумом на око 250 nm (слика 1, сумпорна киселина), која је по позицији слична траци несупституисаног бензена. То се може објаснити тиме што у анилинијум катјону слободним електронски пар на азотовом атому престаје да постоји због грађења везе азота са протоном (протонације анилина).



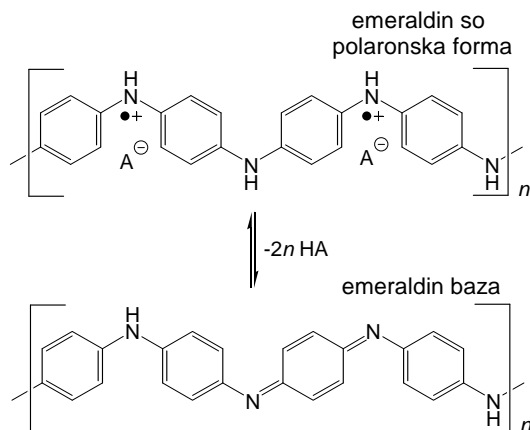
**Слика 1.** Спектар анилина у води (пуна линија) и анилинијум катјона у 0,1 М воденом раствору  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (испрекидана линија).

Анилинијум катјон преовлађује у односу на неутрални анилин на рН вредностима испод 4,6, јер је  $\text{pK}_a$  вредност анилинијум катјона 4,6. Ова два облика су подједнаких концентрација на  $\text{pH} \sim 4,6$ .



Продужење  $\pi$  коњугације бензеновог прстена проузрокује батохромно померање примарне и секундарне траке. Дејство растварача на анилин се заснива углавном на томе да ли растварач има више или мање изражена базна својства. Растварачи који имају већи базни карактер боље стабилишу слободни електронски пар на амино групи. Тај електронски пар је у могућности да оствари бољу резонантну интеракцију са  $\pi$  електронима из бензеновог прстена.

Полианилин се може налазити у више оксидационих стања, од којих свако може бити у протонованом и депротонованом облику. Оксидација анилина уз помоћ амонијум пероксидисулфата (APS) из 0,05 М  $\text{H}_2\text{SO}_4$  даје протоновану полуоксидовану форму ПАНИ (PANI-ES), која представља једини добро проводни облик (видети теоријски део за вежбу 1). Када се синтетисани PANI-ES третира довољном количином NMP, он прелази у PANI-EB облик (слика 2). Депротонација ПАНИ се објашњава формирањем  $\text{O}\bullet\bullet\text{HN}$  водоничне везе између  $\text{C}=\text{O}$  групе из НМП и  $\text{NH}$  групе из ПАНИ макромолекула.



**Слика 2.** Прелаз емералдин со-емералдин база.

Карактеристичне траке/прелази за PANI-EB су :

**I трака** која потиче од  $\pi \rightarrow \pi^*$  прелаза бензеновог прстена јавља се на  $\sim 280$  nm.

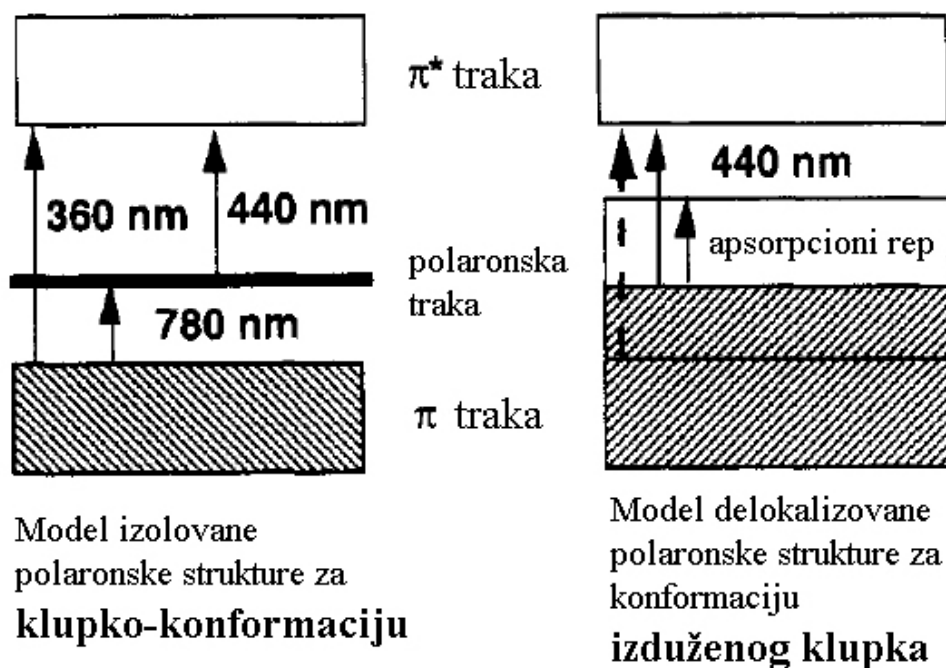
**II трака** која потиче од  $\pi \rightarrow \pi^*$  прелаза бензеновог прстена јавља се у спектру PANI-EB на  $\sim 330$  nm. Ова трака је присутна и у спектрима осталих облика PANI. Помера се ка мањим таласним дужинама са скраћењем коњугације. Редукцијом ПАНИ ланца долази до батохромног померања ове траке (у леукоемералдину ова трака је на око 340 nm).

**III трака** се јавља на  $\sim 630$ - $640$  nm и приписује се прелазу електрона са највишег попуњеног нивоа (HOMO) у бензеновом прстену (B) на најнижи непопуњени ниво (LUMO) у хиноноидном прстену (Q, тзв. B $\rightarrow$ Q прелаз. Плава боја емералдин базне форме ПАНИ



потиче од овог прелаза. Супституенти на В прстену могу довести до увртања ланца, тј. до повећања торзионог угла, што води повећаној енергетској разлици В→Q прелаза и померању ове траке ка краћим таласним дужинама (плави, хипсохромни померај)

Релативни интензитет траке на 630 nm у односу на траку на 330 nm ( $I_Q/I_B$ ) код PANI-EB и НМП износи 0,8-0,9, а мања вредност од ове указује на мању количину Q јединица у испитиваном ПАНИ у односу на стандардни PANI-EB. В→Q трака потпуно нестаје код потпуно редуковане форме ПАНИ (леукоемералдин) јер она не садржи Q прстенове. Са скраћењем дужине коњугованог ланца смањује се таласна дужина ове траке.



**Слика 3.** Траке које се јављају код изоловане поларонске структуре PANI-ES (лево) и код делокализоване поларонске структуре PANI-ES (десно)

Када PANI-EB прелази протонацијом/допирањем у PANI-ES, примећује се ишчезавање траке на 630 nm, јер хиноноидни прстен прелази у семихиноидни облик (Слика 2, поларонска форма). Истовремено, појављују се нове траке, карактеристичне за PANI-ES.

PANI-ES форма због допирања поред трака  $\pi \rightarrow \pi^*$  прелаза има и поларонске траке:

IV трака услед **поларон** →  $\pi^*$  прелаза је на око 440 nm (Слика 3) и последица је присуства изоловане поларонске структуре, односно протоновања ПАНИ ланца. Уклањањем протона са ПАНИ ланца ова трака изостаје.

V трака се јавља код изоловане поларонске структуре на око 780 nm због  $\pi \rightarrow$  **поларон** прелаза (Слика 3). У случају веома проводних ПАНИ, појављује се уместо дефинисане траке



са максимумом на око 780 nm веома широка и јака апсорпција, тзв. „апсорпциони реп“ („free-carrier-tail“), која се простире на таласним дужинама изнад ~700 nm и улази у блиску ИР а потиче од слободних носиоца наелектрисања - неспарених потпуно делокализованих електрона) из делокализоване поларонске структуре. Тада полимерни ланци имају издужену конформацију (синоними: “expanded coil”, “expanded coil-like conformation”, конформација издуженог клупка).

Полианилин допиран уобичајеним киселинама и синтетисан на класичан начин хемијском оксидативном полимеризацијом је потпуно нерастворан у води, а само делимично растворан у неким органским растварачима. Због слабе растворљивости ES форме ПАНИ (узорак из вежбе 1) у већини растварача, у вежби ће бити снимљен УВ-Вид спектар дисперзије протонованог ПАНИ узорка у води. Такође у вежби треба снимити УВ-Вид спектар ПАНИ у НМП у коме су растворљиве фракције краћих ланаца PANI-EB.

## ПОСТУПАК

### Припрема раствора и дисперзије:

**Раствор 1:** 0,2 М раствор анилина у 0,1 М  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (у раствору доминира анилинијум катјон)

У нормални суд од 50 ml сипати ~25 ml воденог раствора 0,1 М  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , додати 0,91 ml анилина (10 mmol) (анилин је течан,  $\rho=1,02 \text{ g/cm}^3$ ), затим допунити раствором 0,1 М  $\text{H}_2\text{SO}_4$  до 50 ml и лагано мућкати да се анилин раствори.

**Раствор 2:**  $4 \cdot 10^{-3}$  М раствор анилина у раствору  $\text{H}_2\text{SO}_4$  у коме доминира анилинијум катјон (раствор 1 се мора разблажити ради снимања УВ-Вид спектра)

У нормални суд од 50 ml сипати 1 ml раствора 1, затим допунити воденим раствором 0,1 М  $\text{H}_2\text{SO}_4$  до 50 ml и лагано промућкајте.

**Раствор 3:** 0,1 М водени раствор анилина

У нормални суд од 100 ml сипати ~25 ml дестиловане воде, додајте 0,91 ml анилина, затим допунити дестилованом водом до 100 ml и лагано промућкати.

**Раствор 4:**  $5 \cdot 10^{-4}$  М водени раствор анилина

У нормални суд од 100 ml сипајте 0,5 ml раствора 3, затим допуните дестилованом водом до 100 ml и лагано промућкајте.

### Водена дисперзија ПАНИ:

У нормални суд од 10 ml сипати 2 mg ПАНИ синтетисаног у вежби 3 и допунити воденим раствором 0,1 М  $\text{H}_2\text{SO}_4$  до 10 ml. Непосредно пре снимања спектра направљену дисперзију третирајте у ултразвучном купатилу ултразвучном снагом 100 % у трајању од 1 min.



### **НМП раствор дела ПАНИ:**

У нормални суд од 10 ml сипајте 0,2 mg PANI синтетисаног у вежби 1 и допуните N-метил-2-пиролидоном (НМП) до 10 ml. Између магнетне мешалице са грејањем и нормалног суда мора бити постављена керамичка мрежица. У супротном, доћи ће до прегрејавања течности у нормалном суду. Загрејте смешу до 60°C. Уз мешање одржавати температуру 10 минута. Затим смешу процедити кроз филтер папир. Филтрат представља краће ланце ПАНИ растворљиве у НМП-у. Ланци већих молекулских маса су остали на филтер папиру.

УВ-Вид спектри се снимају за раствор 2, раствор 4, водену дисперзију ПАНИ и НМП раствор дела ПАНИ.

### **Услови снимања електронских спектра:**

Снимање УВ-Вид спектра се обавља на двозрачном спектрофотометру. Брзина снимања је 100 nm/min, а опсег снимања од 190 nm до 1000 nm. За снимање базне линије у обе кварцне кивете се сипа коришћени растварач односно основни раствор који не садржи анализирану супстанцију тј. анилин или ПАНИ: у случају раствора 2 и дисперзије ПАНИ у обе кивете сипати 0,1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>(aq), у случају раствора 4 у обе кивете се сипа дестилована вода, а у случају базне линије за раствор ПАНИ у НМП у обе кивете сипати НМП. **БАЗНА ЛИНИЈА СЕ МОРА СНИМАТИ СВАКИ ПУТ КАДА СЕ ПРОМЕНЕ РАСТВОРАЧ ИЛИ УСЛОВИ СНИМАЊА.** Након снимања базне линије се приступа снимању спектра узорка, тако што се у једну од кивета сипа раствор узорка. Добијене спектре треба чувати у ASC i UVD formatu.

## **РЕЗУЛТАТИ И ДИСКУСИЈА**