

UNIVERZITET U BEOGRADU
FAKULTET ZA FIZIČKU HEMIJU

Jana Ž. Mišurović

**SINTEZA POLIANILINA I DRUGIH
POLI(ARILAMINA) PRIMENOM
NANOČESTICA Fe_3O_4 KAO KATALIZATORA**

doktorska disertacija

Beograd, 2021

UNIVERSITY OF BELGRADE
FACULTY OF PHYSICAL CHEMISTRY

Jana Ž. Mišurović

**SYNTHESIS OF POLYANILINE AND OTHER
POLY(ARYLAMINES) USING Fe_3O_4
NANOPARTICLES AS A CATALYST**

Doctoral Dissertation

Belgrade, 2021

Mentor:

dr Gordana Ćirić-Marjanović, redovni profesor

Univerzitet u Beogradu – Fakultet za fizičku hemiju.

Članovi komisije:

1. dr Maja Milojević-Rakić, docent

Univerzitet u Beogradu – Fakultet za fizičku hemiju.

2. dr Danica Bajuk-Bogdanović, viši naučni saradnik

Univerzitet u Beogradu – Fakultet za fizičku hemiju.

3. dr Aleksandra Janošević Ležaić, vanredni profesor

Univerzitet u Beogradu – Farmaceutski fakultet.

Datum odbrane _____

Posebnu zahvalnost dugujem mentoru, dr Gordani Ćirić-Marjanović, redovnom profesoru Fakulteta za fizičku hemiju, na poverenju, pomoći i podršci tokom izrade disertacije. Hvala na razumevanju, korisnim savetima i diskusijama koje su značajno doprinele kvalitetu mog rada.

Veoma sam zahvalna dr Maji Milojević-Rakić, docentu Fakulteta za fizičku hemiju na pomoći i podršci u eksperimentalnom radu, kao i na korisnim sugestijama u toku pisanja doktorske disertacije.

Dr Danici Bajuk-Bogdanović, višem naučnom saradniku Fakulteta za fizičku hemiju, veliko hvala na merenjima FTIR i ramanskih spektara, podršci, uloženom trudu i konstruktivnim primedbama koje su dale veliki doprinos konačnom tekstu disertacije.

Izuzetnu zahvalnost dugujem dr Aleksandri Janošević-Ležaić, vanrednom profesoru Farmaceutskog fakulteta, na prijateljskoj podršci i pomoći koju mi je pružila kad god mi je bila potrebna. Takođe se zahvaljujem na posvećenom vremenu i trudu uloženom tokom završne faze pisanja teze.

Dr Budimiru Marjanoviću želim posebno da se zahvalim na dostupnosti i saradnji. Brojnim konsultacijama i korisnim savjetima dao je ogroman doprinos mom radu.

Veliku zahvalnost dugujem dr Milošu Mojoviću, redovnom profesoru Fakulteta za fizičku hemiju i iznenada preminulom dr Predragu Vuliću, docentu Rudarsko-geološkog fakulteta na EPR i XRPD merenjima. Njihova predanost i profesionalizam su značajno doprineli kvalitetu ove doktorske disertacije.

Veliko hvala dr Milici Vujković, višem naučnom saradniku Fakulteta za fizičku hemiju, na prijateljskoj podršci i pomoći prilikom merenja ciklične voltametrije.

Zahvaljujem se kolegama sa Metalurško-tehnološkog fakulteta, Univerziteta Crne Gore, na podršci i razumevanju tokom izrade disertacije.

Najveću zahvalnost na bezrezervnoj podršci i razumevanju dugujem pre svega svojoj porodici i prijateljima.

Naslov disertacije:

Sinteza polianilina i drugih poli(arilamina) primenom nanočestica Fe_3O_4 kao katalizatora

Sažetak

U ovoj tezi razvijena je jednostavna, ekonomična i ekološki poboljšana procedura hemijske oksidativne polimerizacije arilamina, u prisustvu oksidansa vodonik-peroksida i nanočestica magnetita (Fe_3O_4) u ulozi katalizatora. Visokokristalne, približno sferne nanočestice Fe_3O_4 , veličine 10-50 nm sintetisane su metodom koprecipitacije. Reakcije polimerizacije nekoliko arilamina u prisustvu nanočestica Fe_3O_4 praćene su UV-Vis-NIR spektroskopijom, dok je uticaj različitih parametara sinteze na fizičko-hemijska svojstva izolovanih proizvoda ispitan metodama infracrvene spektroskopije sa Furijeovom transformacijom, ramanske i elektronske paramagnetne spektroskopije, ciklične voltametrije, rendgenske difrakcije na prahu i skenirajuće elektronske mikroskopije. Posebna pažnja posvećena je polimerizacijama anilina do polianilina (PANI), jednog od najproučavanijih provodnih polimera. Razvijenim postupkom sinteze uspešno je dobijen PANI u karakterističnoj polaronskoj formi emeraldin soli, relativno visoke električne provodljivosti, $\sim 10^{-2} \text{ S cm}^{-1}$. U cilju dalje optimizacije sinteze elektroprovodnog PANI ispitivani su sistemi koji su pored osnovnog monomera anilina sadržali i male količine pojedinih arilamina (*para*-aminodifenilamin (p-ADPA), akriflavin hidrohlorid (AF), fuksin bazni, pararozanilin hidrohlorid i safranin O), gde je utvrđeno da p-ADPA ima najbolji efekat na ubrzanje reakcije i povećanje prinosa. Istom metodom polimerizovana su još dva arilamina, p-ADPA i AF, pri čemu je postignuto značajno povećanje provodljivosti proizvoda njihove polimerizacije u poređenju sa literaturnim podacima. Detaljnom karakterizacijom sintetisanih materijala pokazano je kako se pogodnim izborom monomera i uslova sinteze mogu podesiti osobine polimera za određeni tip primene.

Ključne reči: katalizator, magnetit, nanočestice, polianilin, poli(*para*-aminodifenilamin), sinteza, oksidativna polimerizacija, vodonik-peroksid.

Naučna oblast: Fizička hemija

Uža naučna oblast: Fizička hemija materijala, Fizička hemija makromolekula

UDK broj: 544,2

Title:

Synthesis of polyaniline and other poly(arylamines) using Fe₃O₄ nanoparticles as a catalyst

Abstract

A simple, economical and environmentally improved procedure for the chemical oxidative polymerization of arylamines with hydrogen peroxide as an oxidant and magnetite nanoparticles (Fe₃O₄ NPs) as a catalyst was developed. Highly-crystalline, approximately spherical Fe₃O₄ NPs, 10-50 nm in size, were synthesized by the coprecipitation method. Polymerization reactions of several arylamines in the presence of Fe₃O₄ NPs were monitored by UV-Vis-NIR spectroscopy, while the influence of different synthesis parameters on the physicochemical properties of isolated products was examined by FTIR, Raman and EPR spectroscopies, cyclic voltammetry, X-ray powder diffraction and scanning electron microscopy. Special attention was paid to the oxidation of aniline to polyaniline (PANI), one of the most studied conductive polymers. PANI in the characteristic polaron form of emeraldin salt (with relatively high electrical conductivity, $\sim 10^{-2} \text{ S cm}^{-1}$) was successfully synthesized by the developed procedure. To further optimize the synthesis of conductive PANI, the systems containing small amounts of certain arylamines (para-aminodiphenylamine (p-ADPA), acriflavine hydrochloride (AF), fuchsin basic, pararosaniline hydrochloride and safranin O) alongside the aniline monomer were also investigated. Here, the presence of p-ADPA had the greatest impact on accelerating the reaction and increasing the yield. Two more arylamines, p-ADPA and AF, were polymerized by the same method and a significant increase in the conductivity of their polymerized products was achieved in comparison with the literature data. Detailed characterization of all synthesized materials showed how the properties of polymers can be adjusted for a certain type of application by suitable selection of monomers and synthesis conditions.

Key words: catalyst, magnetite, nanoparticles, polyaniline, poly(*para*-aminodiphenylamine), synthesis, oxidative polymerization, hydrogen peroxide.

Scientific field: Physical Chemistry

Scientific subfield: Physical Chemistry of Materials, Physical Chemistry of Macromolecules

UDC number: 544.2

SADRŽAJ

UVOD.....	1
1. PREGLED LITERATURE	3
1.1. Nanočestice Fe ₃ O ₄ kao biomimetski katalizator	3
1.1a Kinetika i mehanizam reakcija katalizovanih nanočesticama Fe ₃ O ₄	6
1.1b Metode sinteze nanočestica Fe ₃ O ₄	10
1.1c Prednosti nanočestica Fe ₃ O ₄	11
1.1d Primena nanočestica Fe ₃ O ₄ u reakcijama polimerizacije	11
1.2. Polianilin	13
1.2a Struktura i svojstva	13
<i>Provodljivost</i>	14
<i>Elektrohemijske osobine</i>	15
<i>Strukturna analiza</i>	16
<i>Paramagnetna svojstva</i>	20
<i>Kristalna struktura</i>	22
<i>Morfologija</i>	23
1.2b Metode sinteze.....	24
1.3. Poli(para-aminodifenilamin)	27
1.4. Poliakriflavin	30
1.5. Pararozanilin hidrohlorid, fuksin bazni, i safranin O kao monomeri u reakcijama polimerizacije.....	32
2. CILJ ISTRAŽIVANJA.....	36
3. EKSPERIMENTALNI DEO	38
3.1. Hemikalije	38
3.2. Sintaza nanočestica Fe ₃ O ₄	38
3.3. Polimerizacije arilamina	38
3.3a Postupak polimerizacije anilina.....	38
3.3b Postupak polimerizacije anilina u prisustvu arilamina	41
3.3c Postupak polimerizacije anilina u prisustvu <i>para</i> -aminodifenilamina.....	41
3.3d Postupak polimerizacije para-aminodifenilamina	43
3.3e Postupak polimerizacije akriflavin hidrohlorida	44
3.4. Metode karakterizacije i uslovi merenja	45
4. REZULTATI I DISKUSIJA	47
4.1. Fe ₃ O ₄ nanočestice.....	47

4.1a Sinteza.....	47
4.1b Rendgenostrukturalna analiza.....	47
4.1c Morfologija	48
4.2. Polimerizacije anilina uz oksidans H_2O_2	48
4.2a Tok polimerizacije – promena boje i UV-Vis-NIR spektri reakcione smeše	48
4.2b Električna provodljivost i prinos uzoraka PANI/ Fe_3O_4	54
4.2c Molekulska struktura uzoraka PANI/ Fe_3O_4 – analiza FTIR spektara.....	55
4.2d Molekulska struktura uzoraka PANI/ Fe_3O_4 – analiza ramanskih spektara	58
4.2e Redoks aktivnost PANI/ Fe_3O_4 -II_1,25	60
4.3. Polimerizacije anilina uz oksidans H_2O_2 u prisustvu tragova APS.....	61
4.3a Tok polimerizacije – promena boje i UV-Vis-NIR spektri reakcione smeše	62
4.3b Električna provodljivost i prinos uzoraka PANI/ Fe_3O_4 -IA i PANI/ Fe_3O_4 -IIA	64
4.3c. Morfologija uzoraka PANI/ Fe_3O_4 -IA i PANI/ Fe_3O_4 -IIA	66
4.3d Molekulska struktura uzoraka PANI/ Fe_3O_4 -IA i PANI/ Fe_3O_4 -IIA – analiza ramanskih spektara.....	67
4.3e Molekulska struktura uzoraka PANI/ Fe_3O_4 -IA i PANI/ Fe_3O_4 -IIA – analiza FTIR spektara.....	69
4.3f Paramagnetna svojstva uzoraka PANI/ Fe_3O_4 -IA i PANI/ Fe_3O_4 -IIA – analiza EPR spektara.....	70
4.3g Kristalna struktura - rendgenostrukturalna analiza	72
4.3h Redoks aktivnost PANI/ Fe_3O_4 -II_A(7)	73
4.3i Mehanizam polimerizacije anilina	74
4.4. Polimerizacije anilina u prisustvu arilamina.....	74
4.4a Tok polimerizacije – promena boje i UV-Vis-NIR spektri reakcione smeše	74
4.4b Električna provodljivost i prinos uzoraka PANI/ Fe_3O_4 sintetisanih oksidacijom anilina u prisustvu arilamina.....	77
4.4c Molekulska struktura uzoraka PANI/ Fe_3O_4 sintetisanih u prisustvu arilamina – analiza FTIR spektara	77
4.4d Molekulska struktura uzoraka PANI/ Fe_3O_4 sintetisanih u prisustvu arilamina – analiza ramanskih spektara	79
4.5. Polimerizacije anilina u prisustvu <i>para</i> -aminodifenilamina.....	81
4.5a Tok polimerizacije – promena boje i UV-Vis-NIR spektri reakcione smeše	81
4.5b Električna provodljivost i prinos uzoraka sintetisanih oksidacijom anilina u prisustvu p-ADPA.....	85
4.5c Molekulska struktura uzoraka sintetisanih oksidacijom anilina u prisustvu p-ADPA – analiza FTIR spektara.....	87
4.5d Molekulska struktura uzoraka sintetisanih oksidacijom anilina u prisustvu p-ADPA – analiza ramanskih spektara	89

4.6. Polimerizacije <i>para</i> -aminodifenilamina	93
4.6a Tok polimerizacije – promena boje i UV-Vis-NIR spektri reakcione smeše	93
4.6b Električna provodljivost i prinos uzoraka sintetisanih oksidacijom p-ADPA.....	95
4.6c Morfologija uzoraka Poli(p-ADPA)/Fe ₃ O ₄ -I i Poli(p-ADPA)/Fe ₃ O ₄ -II	95
4.6d Molekulska struktura uzoraka sintetisanih oksidacijom p-ADPA – analiza FTIR spektara.....	96
4.6e Molekulska struktura uzoraka Poli(p-ADPA)/Fe ₃ O ₄ -I i Poli(p-ADPA)/Fe ₃ O ₄ -II – analiza ramanskih spektara	98
4.6f Paramagnetna svojstva uzoraka Poli(p-ADPA)/Fe ₃ O ₄ -I i Poli(p-ADPA)/Fe ₃ O ₄ -II – analiza EPR spektara.....	99
4.6g Kristalna struktura – rendgenostruktorna analiza prahova Poli(p-ADPA)/Fe ₃ O ₄ ...	100
4.6h Redoks aktivnost uzoraka Poli(p-ADPA)/Fe ₃ O ₄	101
4.6h Mehanizam polimerizacije <i>para</i> -aminodifenilamina	102
4.6i Poređenje sa proizvodima oksidacije anilina u sličnim reakcionim uslovima	102
4.7. Polimerizacije akriflavin hidrohlorida	104
4.7a Tok polimerizacije – promena boje i UV-Vis-NIR spektri reakcione smeše	104
4.7b Električna provodljivost i prinos uzoraka sintetisanih oksidacijom akriflavin hidrohlorida.....	105
4.7c Molekulska struktura uzoraka PAF/Fe ₃ O ₄ – analiza FTIR spektara	106
5. ZAKLJUČAK	108
6. LITERATURA	111
7. PRILOZI	131
7.1. Prilog A. Objavljeni naučni radovi i saopštenja iz doktorske disertacije	131
7.2. Prilog B. Biografija autora	132
7.3. Izjave propisane od strane Univerziteta u Beogradu	133

UVOD

Provodni polimeri su posebna vrsta materijala koji pored osobina klasičnih organskih polimera imaju i specifične osobine koje ih čine sličnim metalima, kao što su električna provodljivost, redoks aktivnost, veći afinitet prema elektronima, itd. Nakon što je 1977. godine otkriveno da organski polimer poliacetilen pokazuje jedinstvenu, visoku električnu provodljivost kada je dopiran jodom [1], započinje istraživački procvat „sintetičkih metala“. Njihov značaj i veliki potencijal za razne primene prepoznat je već 2000. godine kada je za otkriće i razvoj provodnih polimera trojici naučnika MacDiarmid, Heeger i Shirakava dodeljena Nobelova nagrada za hemiju [2]. U odnosu na neorganske provodnike i poluprovodnike ovi materijali imaju brojne prednosti kao što su jednostavne sinteze, jeftiniji troškovi proizvodnje, manja gustina, bolja i lakša obrada, veća mehanička izdržljivost i fleksibilnost i više mogućnosti za hemijsku funkcionalizaciju.

Polianilin (PANI) je, zbog jednostavnosti sinteza, redoks aktivnosti, visoke električne provodljivosti u dopiranom obliku, mogućnosti lakog dopiranja/dedopiranja i prelaska iz provodne u neprovodnu formu, elektrochromizma, svojstva apsorpcije elektromagnetnog zračenja, aktivacije, magnetnih, antioksidativnih, adsorpcionih i drugih svojstava, jedan od najviše proučavanih elektroprovodnih polimera koji je našao široku primenu kao materijal za senzore, indikatore, elektrochromne uređaje, punjive baterije, field-effect tranzistore, elektromehaničke aktuatora, elektrohemijske kondenzatore, zaštitu od elektromagnetne interferencije, apsorpciju mikrotalasnog zračenja, za membrane, gorivne i solarne ćelije itd. [3]. PANI i njemu srodni polimeri/oligomeri arilamina se najčešće dobijaju oksidacijom monomera anilina u rastvoru kiseline, putem hemijske ili elektrohemijske oksidacije anilina [3,4]. Pritom je hemijska oksidativna polimerizacija najviše korišćena metoda sinteze, a kao najčešći oksidans koristi se amonijum peroksidisulfat (APS). Međutim, prilikom ovakve sinteze dolazi do nastanka neželjenih neorganskih produkata tokom reakcije (npr. amonijum hidrogensulfat pri korišćenju APS), koje je post-tretmanom potrebno ukloniti. Danas, aktuelni pravci održivih tehnologija i zaštite životne sredine konstantno preispituju tradicionalne metode sinteze kako bi se smanjio njihov štetan uticaj na okolinu, ali istovremeno zadržao ili poboljšao kvalitet materijala. Zato bi, zbog jednostavnosti sinteza, ali i sa ekološkog aspekta, pored čistog kiseonika idealan oksidans bio vodonik-peroksid (H_2O_2) koji se redukuje do vode. Ipak, na sobnoj temperaturi ove reakcije su gotovo nemoguće i da bi se povećala reaktivnost H_2O_2 neophodno je koristiti katalizator.

Enzimski katalisane polimerizacije privlače sve veći interes jer ovakav pristup može prevazići mnogo nedostataka u tradicionalnim hemijskim procesima. Enzimi su izuzetno efikasni biološki katalizatori koji poseduju visoku aktivnost, specifičnost i selektivnost u blagim reakcionim uslovima. Oksidoreduktaze se danas veoma uspešno primenjuju za katalizu reakcija oksidativnog kuplovanja različitih arilamina do oligomernih i polimernih proizvoda [5]. Primena metaloenzima u ovim reakcijama doživela je nagli razvoj zahvaljujući poznatoj činjenici da metali, posebno katjoni prelaznih metala, mogu da katalizuju oksidativnu polimerizaciju arilamina, kao što je anilin, sa H_2O_2 ili kiseonikom (O_2) [5]. Do sada je pokazano da se u prisustvu enzima kao katalizatora arilamini mogu uspešno oksidovati do oligomera/polimera sa H_2O_2 i O_2 kao oksidacionim sredstvom, uglavnom u vodi kao rastvaraču, uz mali broj nusprodukata reakcije, što pored brojnih prednosti doprinosi i ekološkoj prihvatljivosti procesa [5–11].

Međutim, praktična primena enzima je veoma ograničena njihovim suštinskim nedostacima. Naime, oni imaju nisku operativnu stabilnost i jako osetljivu katalitičku aktivnost na uslove sredine, kao što su kiselost, temperatura i inhibitori. Visoki troškovi pripreme, prečišćavanja i skladištenja takođe ograničavaju široku primenu. Kako bi se prevazišli ovi nedostaci intenzivni naponi su posvećeni razvoju alternativa prirodnim enzimima, pod nazivom „veštački enzimi“. Breslow je uveo termin biomimetske hemije koja je inspirisana procesima koji se dešavaju u živim bićima i naveo da su veštački enzimi njen deo koji ima za cilj „imitiranje katalitičkih procesa koji se javljaju u živim sistemima“ [12]. U poslednje dve decenije zahvaljujući velikom napretku nanotehnologija otkriveno je da pojedine vrste nanomaterijala, kao što su derivati fulerena, nanočestice zlata, elementi retkih zemalja, feromagnetne nanočestice, imaju neočekivane katalitičke aktivnosti nalik enzimima. Danas se oni nazivaju „nanozimi“ (eng. nanozymes). Ovaj naziv su po prvi put upotrebili Pasquato, Scrimin i saradnici [13] 2004. godine, dok su devet godina kasnije Wei i Wang definisali nanozime kao nanomaterijale sa enzimskim karakteristikama [14].

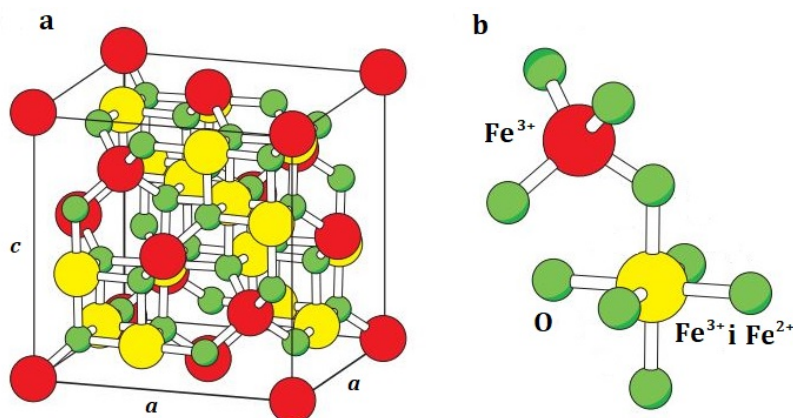
Sve veće interesovanje za nanozime može se pripisati njihovim jedinstvenim karakteristikama u poređenju sa enzimima i ostalim biomimetskim katalizatorima. Jedna od glavnih prednosti je to što pokazuju visoku stabilnost u različitim sredinama. Pored toga, moguće je podešavanje katalitičke aktivnosti kontrolisanjem veličine i oblika čestica, strukture, dopanta i površinske modifikacije ovakvih katalizatora. To nije bilo moguće sa ostalim biomimetskim katalizatorima. Ono što ih posebno izdvaja od ostalih materijala je njihova multifunkcionalnost. Na primer, nanočestice magnetita (Fe_3O_4) pokazuju magnetizam koji je koristan za razne primene, kao npr. za separaciju, ali imaju i katalitičku aktivnost nalik enzimima, što ih čini dvofunkcionalnim jedinjenjima i otvara mogućnost za veliki broj primena. Takođe je interesantno da jedan nanozim može pokazivati dve ili više različitih vrsta enzimске aktivnosti u zavisnosti od uslova sredine.

Zahvaljujući njihovim specifičnim i podesivim osobinama, mogućnosti primena nanozima su gotovo neograničene i oni imaju veliki potencijal da u budućnosti zamene enzime u velikom broju procesa. Konkretno u procesima oksidacije anilina i ostalih arilamina cilj bi bio kontrolisati osobine konačnih proizvoda, kao što su električna provodljivost, kristaliničnost i redoks aktivnost, podešavanjem uslova sinteze i odabirom pogodnog katalizatora.

1. PREGLED LITERATURE

1.1. Nanočestice Fe_3O_4 kao biomimetski katalizator

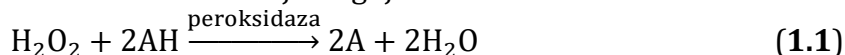
Magnetit (Fe_3O_4) je jedini čisti oksid gvožđa u kome gvožđe ima mešane valence. Preciznije se može zapisati formulom $(\text{Fe}^{3+})_{\text{tet}}(\text{Fe}^{3+}, \text{Fe}^{2+})_{\text{okt}}\text{O}_4$ koja ukazuje na njegovu inverznu spinelnu strukturu (**slika 1.1**), sa Fe(III) smeštenim u tetraedarskim šupljinama i Fe(II) i Fe(III) u oktaedarskim šupljinama, što je potvrđeno Mosbauerovom spektroskopijom. Magnetit ima nekoliko svojstava koja su značajna za različite primene. Pokazuje najveći magnetizam od svih oksida prelaznih metala, sadrži Fe^{2+} jone koji su donori elektrona, a upravo to što su u oktaedarskim šupljinama u strukturi magnetita smešteni Fe^{2+} i Fe^{3+} joni rezultuje vrlo zanimljivom redoks hemijom unutar čvrste strukture. Ako se Fe^{2+} joni potpuno oksiduju, magnetit prelazi u magnetni maghemit ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) sa istom strukturom spinela. Na temperaturama većim od 500°C , maghemit prelazi u heksagonalni hematit ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) uz gubitak magnetnih svojstava [15].



Slika 1.1. a) Površinski centrirana kubna struktura magnetita; **b)** Uvećani prikaz jednog tetraedra i jednog susednog oktaedra koji dele atom kiseonika. Slika preuzeta i adaptirana sa dozvolom iz New Journal of Physics, Ab initio study of the half-metal to metal transition in strained magnetite, autora M. Friák, A. Schindlmayr, M. Scheffler, 9, 5. Copyright (2007) IOP Publishing.

Gao i saradnici su 2007. godine otkrili da feromagnetne nanočestice Fe_3O_4 pokazuju unutrašnju biomimetsku aktivnost sličnu prirodnim peroksidazama, sa katalitičkim ponašanjem sličnim peroksidazi rena (eng. horseradish peroxidase, HRP) [16]. Tada je po prvi put ukazano da neorganske nanočestice mogu zameniti enzime u biomedicinskim primenama. Sa hemijske tačke gledišta, ovo otkriće nije neočekivano, jer je poznato da joni $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ u rastvoru (tzv. Fentonov reagens) katalizuju razgradnju H_2O_2 . Brojni enzimi peroksidaze i biomimetici takođe sadrže jone Fe^{2+} ili Fe^{3+} u svojim aktivnim centrima [17–20]. Ipak, pre ovog otkrića prisustvo enzimske aktivnosti nanočestica Fe_3O_4 nije prepoznato. Do tada su prisutna istraživanja u kojima su na magnetne nanočestice (poput Fe_3O_4) nanošene prevlake od metalnih katalizatora ili su one konjugovane sa enzimima, kako bi se iskombinovala njihova magnetna svojstva sa katalitičkom aktivnošću metalne površine ili enzima, i tako proširila primena različitih neorganskih i organskih katalizatora [21–24]. Ovo otkriće iniciralo je razvoj različitih nanomaterijala (nanozima) kao što su metali, oksidi metala i jedinjenja metal-ugljenik sa katalitičkim svojstvima sličnim svojstvima enzima.

Do sada je poznato da nanočestice Fe_3O_4 oponašaju aktivnost dva enzima – peroksidaze i katalaze. Oni pripadaju porodici oksidoreduktaza i sadrže porfirin hem kao kofaktor na svom aktivnom mestu. Oba enzima koriste H_2O_2 kao supstrat, međutim reakcije katalize teku drugačije. Peroksidaza generiše slobodne radikale koji reaguju sa donorom vodonika:

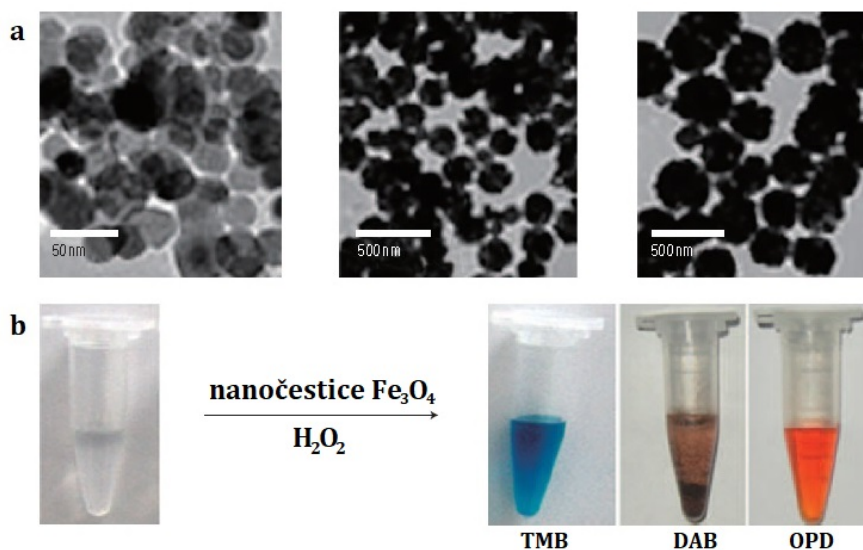


dok katalaza u reakciji izdvaja kiseonik:



I peroksidaza i katalaza igraju ključnu ulogu u sprečavanju ćelijskog oksidativnog oštećenja u organizmima sa aerobnim disanjem [25].

Prva potvrđena aktivnost nanozima Fe_3O_4 bila je aktivnost slična enzimu HRP (prema **jednačini 1.1**), koji katalizuje kolorimetrijsku reakciju u kojoj učestvuju H_2O_2 i hromogeni reagensi [16]. Pokazano je da nanočestice Fe_3O_4 različite veličine (30, 150 i 300 nm) u prisustvu H_2O_2 oksiduju nekoliko tipičnih supstrata peroksidaze u obojene proizvode (**slika 1.2**). Katalitička aktivnost nanočestica Fe_3O_4 zavisila je od veličine čestica, pri čemu su manje čestice imale veću aktivnost. Kao i kod prirodnih peroksidaza primećeno je da performanse Fe_3O_4 variraju sa temperaturom, pH i koncentracijom H_2O_2 . Kako bi nanočestice Fe_3O_4 postigle aktivnost sličnu peroksidazi sa 3,3',5,5'-tetrametilbenzidinom (TMB) kao supstratom bili su potrebni isti uslovi kao i kod HRP, temperatura 37-40°C i pH = 3-6,5 u kiselom puferu. Za optimalnu aktivnost, potrebno je održavati koncentraciju H_2O_2 u odgovarajućem opsegu, jer prekomerne količine H_2O_2 mogu inhibirati kolorimetrijsku reakciju. Nanočestice Fe_3O_4 postigle su maksimalni nivo aktivnosti peroksidaze kada je koncentracija H_2O_2 bila za dva reda veličine veća u odnosu na sisteme sa HRP [16].



Slika 1.2. a) TEM slike nanočestica Fe_3O_4 različitih veličina; **b)** katalizovana oksidacija različitih supstrata peroksidaze (3,3',5,5'-tetrametilbenzidin, TMB, di-azo-aminobenzen, DAB i o-fenilenediamin, OPD) sa nanočesticama Fe_3O_4 u prisustvu H_2O_2 daje reakcije u boji. Slika preuzeta i adaptirana sa dozvolom iz Nature Nanotechnology, Intrinsic peroxidase-like activity of ferromagnetic nanoparticles, autora L. Gao, J. Zhuang, L. Nie, J. Zhang, Y. Zhang, N. Gu, T. Wang, J. Feng, D. Yang, S. Perrett, X. Yan, 2, 577–583. Copyright (2007) Nature Publishing Group.

Nakon ovog otkrića veliki broj istraživanja se fokusirao na potencijalne primene sposobnosti nanočestica Fe_3O_4 da oponašaju aktivnost peroksidaza. Tako su Wei i saradnici godinu dana kasnije upotrebili nanočestice Fe_3O_4 kao biomimetski, peroksidazi-sličan katalizator u detekciji H_2O_2 i glukoze [26]. Kolorimetrijska detekcija H_2O_2 obezbeđena je oksidacijom još jednog

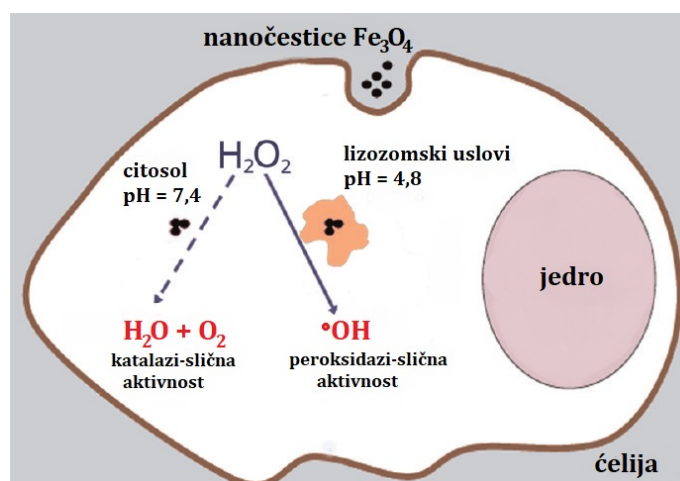
supstrata peroksidaze, diamonijumove soli 2,2'-azino-bis(3-etilbenzo-tiazolin-6-sulfonske kiseline), ABTS, sa H_2O_2 do oksidovanog obojenog proizvoda uz pomoć nanočestica Fe_3O_4 kao katalizatora. Na ovaj način se mogu detektovati veoma niske koncentracije H_2O_2 , do $3 \cdot 10^{-6}$ mol dm^{-3} . Razvijena metoda je primenjena i za selektivnu detekciju glukoze. Ona se zasniva na kombinaciji detekcije H_2O_2 sa enzimatski katalizovanom oksidacijom glukoze uz enzim glukoza oksidazu (GOx). Prvo GOx oksiduje glukozu do H_2O_2 i glukonske kiseline, a zatim se u sledećem koraku kolorimetrijski određuje koncentracija nastalog H_2O_2 uz pomoć nanočestica Fe_3O_4 i ABTS [26].

Dalje su Zhang i saradnici primenili nanočestice Fe_3O_4 za uklanjanje fenola i anilina iz otpadnih/industrijskih voda [27]. Rezultati su pokazali da se fenol i anilin mogu lako eliminisati iz rastvora pod kiselim i neutralnim uslovima na temperaturi oko 35°C u prisustvu nanočestica Fe_3O_4 i H_2O_2 . Nanočestice Fe_3O_4 su pokazale dobru stabilnost i mogućnost za višekratnu upotrebu, a pored fenola i anilina uspešno su katalitički uklonjeni i neki njihovi derivati.

Pored navedenih, katalitička aktivnost nanočestica Fe_3O_4 slična peroksidazi primećena je za veliki broj supstrata kao što su fluorescentni polidopamin [28], tereftalna kiselina [29], luminol i benzoeva kiselina [30]. Pored ovih hromogenih supstanci, pokazano je da nanočestice Fe_3O_4 katalizuju oksidaciju bioloških supstrata, kao što su proteini, nukleinske kiseline, polisaharidi [31] i lipidi [32].

Kao i kod prirodnih enzima, neke supstance mogu stimulirati, odnosno inhibirati aktivnost nanočestica Fe_3O_4 . Poznati aktivatori uključuju adenozin trifosfat (ATP), adenozin difosfat (ADP), adenozin monofosfat (AMP) i dezoksiribonukleinsku kiselinu (DNK) [33–36]. ATP kompleksiranjem sa nanočesticama Fe_3O_4 može učestvovati u reakcijama prenosa elektrona i tako pojačati njihovu aktivnost sličnu peroksidazi pri neutralnom pH [34]. Adsorpcija DNK molekula na površini nanočestica Fe_3O_4 može približno 10 puta poboljšati njihovu biomimetsku aktivnost [35]. Suprotno tome, inhibitori su različiti a uključuju sredstva za gašenje slobodnih radikala, poput natrijum azida, askorbinske kiseline, hipotaurina i kateholamina [37].

Chen i saradnici su došli do zanimljivog otkrića da nanočestice Fe_3O_4 imaju dualnu enzimsku aktivnost – sličnu peroksidazi i sličnu katalazi, koja zavisi od primenjenih uslova (**slika 1.3**) [38].

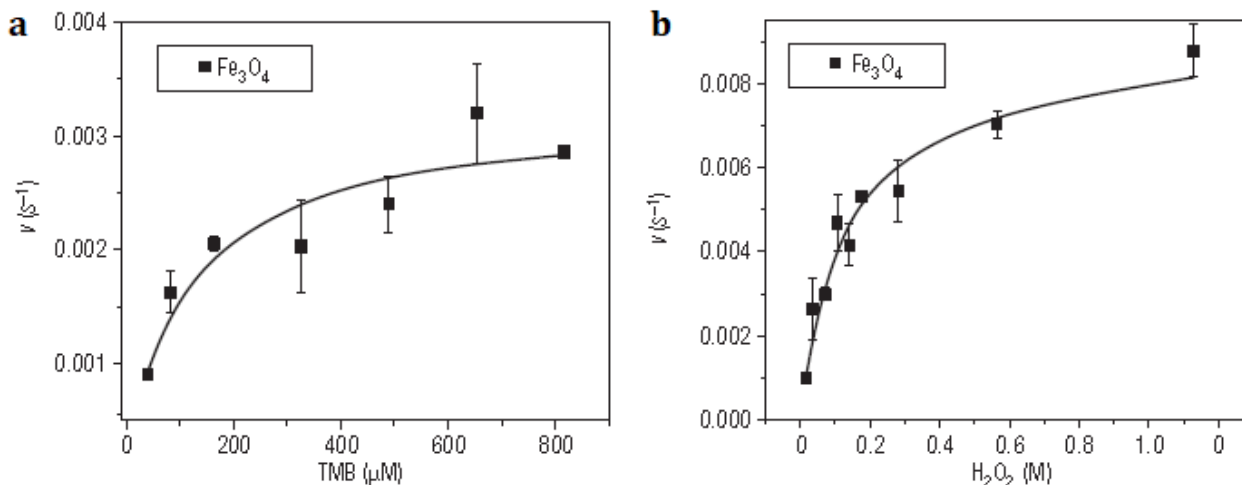


Slika 1.3. Šematski prikaz dualne enzimatske aktivnosti nanočestica Fe_3O_4 u ćeliji. Slika preuzeta i adaptirana sa dozvolom iz ACS Nano, Dual Enzyme-like Activities of Iron Oxide Nanoparticles and Their Implication for Diminishing Cytotoxicity, autora Z. Chen, J.J. Yin, Y.T. Zhou, Y. Zhang, L. Song, M. Song, S. Hu, N. Gu, 6, 4001-4012. Copyright (2012) American Chemical Society.

Oni su, pomoću elektronske paramagnetne spektroskopije (EPR), uočili da nanočestice Fe_3O_4 kada se nađu u unutrašnjosti ćelije katalizuju H_2O_2 da proizvodi hidroksil radikale u kiselim, lizozomskim uslovima, što odgovara peroksidazi-sličnoj aktivnosti ovih nanočestica. Transmisiona elektronska mikroskopija (TEM) otkrila je da su nanočestice Fe_3O_4 bile locirane u lizozomima ćelija, čije je kiselo okruženje moglo doprineti proizvodnji hidroksil radikala. Sa druge strane, potvrdili su da u neutralnim uslovima u prisustvu nanočestica Fe_3O_4 nije bilo hidroksil radikala. Umesto toga, primećeno je da se u neutralnim uslovima H_2O_2 razlagao na H_2O i O_2 direktno, kroz aktivnost sličnu enzimu katalazi (**jednačina 1.2**).

1.1a Kinetika i mehanizam reakcija katalizovanih nanočesticama Fe_3O_4

Reakcije koje se odvijaju u prisustvu nanočestica Fe_3O_4 karakteriše Mihaelis-Mentenova kinetika tipična za enzimski katalisane procese (**slika 1.4**). Za prirodne enzime, Mihaelisova konstanta, K_M odražava afinitet između enzima i supstrata. Što je vrednost K_M manja, afinitet je veći. Prilikom određivanja kinetičkih parametara Fe_3O_4 katalisanih reakcija najveći broj istraživanja razmatra dejstvo nanočestica Fe_3O_4 slično enzimu peroksidazi (**jednačina 1.1**). Gao i saradnici su još u prvom radu detaljno proučavali enzimsku aktivnost nanočestica Fe_3O_4 i napravili odgovarajuće poređenje sa aktivnošću enzima HRP [16]. Uzimajući u obzir važne kinetičke parametre enzima (K_M , i katalitičku konstantu, K_{kat}), kada je u pitanju supstrat TMB nanočestice Fe_3O_4 su pokazale niže vrednosti K_M (0,098 mM) u odnosu na HRP (0,434 mM) odnosno veći afinitet. Za drugi supstrat H_2O_2 , pokazalo se da HRP ($K_M = 3,70$ mM) ima veći afinitet od nanočestica Fe_3O_4 ($K_M = 154$ mM). Veću katalitičku aktivnost (K_{kat}) od HRP nanočestice Fe_3O_4 su pokazale pri istoj molarnoj koncentraciji sa TMB kao supstratom.

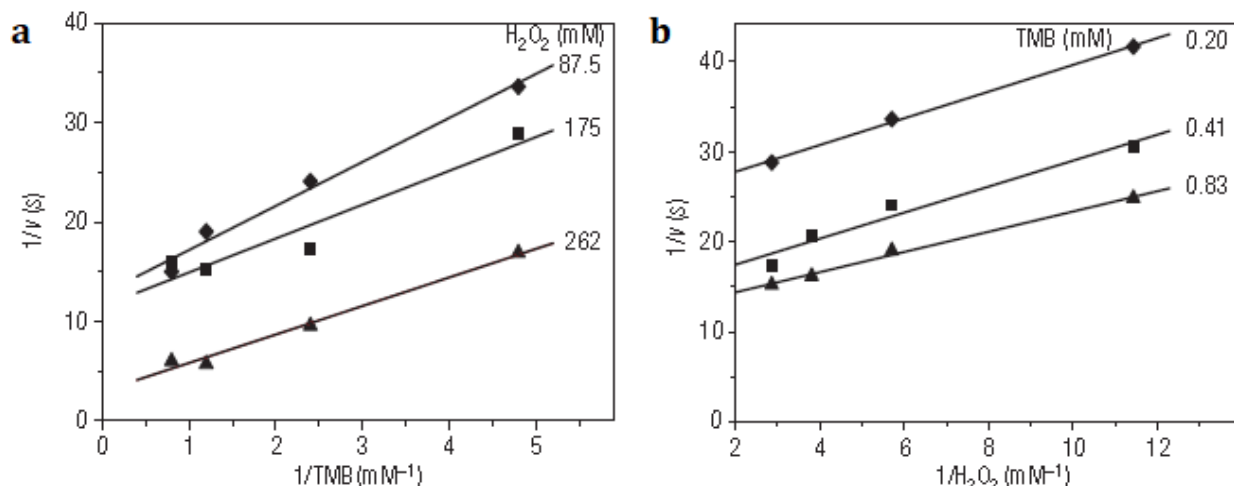


Slika 1.4. Karakteristične Mihaelis-Mentenove krive ukazuju na peroksidazi-sličnu aktivnost nanočestica Fe_3O_4 . Slika preuzeta i adaptirana sa dozvolom iz Nature Nanotechnology, Intrinsic peroxidase-like activity of ferromagnetic nanoparticles, autora L. Gao, J. Zhuang, L. Nie, J. Zhang, Y. Zhang, N. Gu, T. Wang, J. Feng, D. Yang, S. Perrett, X. Yan, 2, 577–583. Copyright (2007) Nature Publishing Group.

U istom istraživanju nanočestice Fe_3O_4 prečnika 300 nm ispoljile su 40 puta veću aktivnost od enzima HRP [16]. Objašnjenje za ovakvo ponašanje može se naći u činjenici da molekul HRP sadrži samo jedan jon gvožđa, za razliku od površine nanočestica Fe_3O_4 . Zapravo je prisustvo i Fe^{2+} i Fe^{3+} jona njihova velika prednost kod katalitičkog delovanja. Katalitička uloga ovih jona ispitana je pomoću oksidacionog (NaIO_4) i redukcionog sredstva (NaBH_4). Tretiranje nanočestica redukcionim sredstvom NaBH_4 (povećanje udela Fe^{2+} jona), povećalo je aktivnost nanočestica, dok je oksidaciono sredstvo NaIO_4 (smanjenjem udela Fe^{2+} jona) uticalo na

smanjenje njihove aktivnosti. Ovim je ukazano na dominantnu ulogu Fe^{2+} jona u katalitičkoj aktivnosti nanočestica Fe_3O_4 [16].

Kinetička ispitivanja (**slika 1.5**) su pokazala da reakcije katalisane nanočesticama Fe_3O_4 prate ping-pong mehanizam [16] koji ispoljavaju i prirodne peroksidaze. Mehanizam ovih reakcija ispitivan je pomoću EPR spektroskopije praćenjem stvaranja slobodnih radikala indukovanih nanočesticama Fe_3O_4 u prisustvu H_2O_2 u različitim uslovima [38]. Pritom je potvrđeno da enzim HRP i nanočestice Fe_3O_4 proizvode iste intermedijere, slobodne hidroksilne radikale, $\cdot\text{OH}$, što je dalje potvrdilo sličnost delovanja Fe_3O_4 sa peroksidazama. Predloženo je da nanočestice Fe_3O_4 u reakciji sa H_2O_2 proizvode intermedijere $\cdot\text{OH}$, koji zatim reaguju sa H^+ jonima iz donora vodonika kao što je TMB.



Slika 1.5. Dvostruko recipročni grafici aktivnosti nanočestica Fe_3O_4 pri fiksnoj koncentraciji jednog supstrata naspram promenljive koncentracije drugog supstrata za H_2O_2 i TMB. Nagib linija je paralelan, što je karakteristično za ping-pong mehanizam. Slika preuzeta i adaptirana sa dozvolom iz Nature Nanotechnology, Intrinsic peroxidase-like activity of ferromagnetic nanoparticles, autora L. Gao, J. Zhuang, L. Nie, J. Zhang, Y. Zhang, N. Gu, T. Wang, J. Feng, D. Yang, S. Perrett, X. Yan, 2, 577–583. Copyright (2007) Nature Publishing Group.

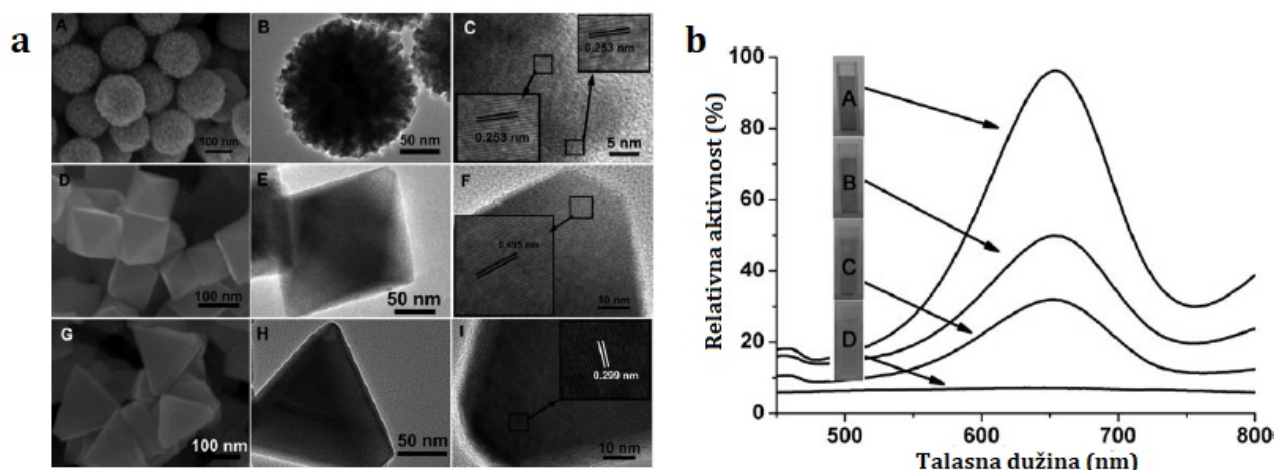
Poseban izazov predstavljalo je kvantitativno određivanje kinetike aktivnosti katalaze. Opšta strategija je upotreba oksimetrije za direktno merenje brzine generisanja O_2 pomoću kiseonične elektrode. Brzina reakcije je proporcionalna količini molekulskog kiseonika koji se stvara u rastvoru. Nanočestice Fe_3O_4 i u ovom postupku prate tipičnu Mihaelis-Mentenovu kinetiku za reakciju katalaze [39].

Uopšte posmatrano katalitičko dejstvo nanočestica Fe_3O_4 je slično Fentonovoj hemiji, s obzirom da gvožđe ima presudnu ulogu u katalizi reakcija oksidacije sa H_2O_2 u oba sistema. U poređenju sa slobodnim Fe^{2+} jonima Fentonovog reagensa, kod nanočestica Fe_3O_4 proces je mnogo komplikovaniji usled prisustva Fe^{2+} i Fe^{3+} jona. Već je bilo reči o značaju Fe^{2+} jona u peroksidazi-sličnoj katalitičkoj aktivnosti nanočestica Fe_3O_4 . Sa druge strane, javilo se i pitanje da li aktivnost nanozima Fe_3O_4 potiče od samog materijala ili od jona Fe koji rastvaranjem mogu dospeti u rastvor, pa je ispitivana i katalitička aktivnost tih vrsta. Ispitivanja su pokazala da se u rastvoru može naći oko dva reda veličine manja koncentracija Fe jona od one potrebne za Fentonovu reakciju. Tako je potvrđeno da aktivnost slična peroksidazi potiče od čvrstih nanočestica, a ne od slobodnih jona Fe [32,40–43]. Zaključeno je da se nanočestice Fe_3O_4 mogu smatrati heterogenim Fentonovim sistemom, čije ponašanje uključuje vezivanje supstrata, površinsku reakciju i oslobađanje proizvoda, prateći kinetiku sličnu onoj kod enzima [43]. pH sredine može uticati na međufazni mehanizam heterogenog Fentonovog sistema sa nanočesticama Fe_3O_4 usled njihovog rastvaranja. Pri neutralnom pH nanočestice Fe_3O_4 pokazuju odličnu stabilnost i mogućnost ponovne upotrebe [27,44], prateći heterogeni

mehanizam katalize. Međutim, pri kiselom pH = 3, dvostepena kinetika razgradnje 2,4-dihlorofenola ukazuje na homogen mehanizam koji je indukovao heterogenom reakcijom [45].

Ono što posebno razlikuje nanočestice Fe_3O_4 od Fentonovog reagensa je činjenica da su joni Fe tetraedarski i oktaedarski koordinisani u kristalnoj nanostrukтури. Upravo u tome je njihova sličnost sa prirodnim enzimima. Peroksidaza i katalaza sadrže hem grupu sa jednim koordinisanim jonom Fe pomoću kojeg se postiže prenos elektrona u redoks reakciji. Stoga je jasno zbog čega nanočestice Fe_3O_4 imaju aktivnost sličnu ovim enzimima. Ipak, još uvek je teško odrediti preciznu strukturu aktivnih mesta u nanočesticama Fe_3O_4 zbog složenog okruženja jona Fe. Za sada veliki broj dokaza sugerise da se aktivna mesta nalaze na površini nanočestica.

Liu i saradnici su sintetisali nanokristale Fe_3O_4 različite morfologije – sa klaster sferama, oktaedrima i trouglastim pločama (**slika 1.6a**), koje su pokazale različitu aktivnost sličnu peroksidazi. Najveću aktivnost ispoljili su nanokristali sa morfologijom klaster sfera, zatim sa trouglastim pločama, a najmanju aktivnost dala je oktaedarska morfologija (**slika 1.6b**) [42]. Ovaj poredak je usko povezan sa izloženošću katalitički aktivnih jona gvožđa ili čitavih kristalnih ravni. To ukazuje da je selektivna priprema nanomimetika peroksidaze sa različitim strukturama veoma važna za iskorišćavanje njihovih katalitičkih aktivnosti. Rezultati su pokazali da je, pored veličine kristala, za regulisanje katalitičkih performansi od velike važnosti i morfologija sa različitim kristalografskim ravnima, što je od posebnog značaja za razumevanje i tehnološku primenu biomimetika.



Slika 1.6. a) SEM (A, D, G), TEM (B, E, H) i HRTEM (C, F, I) mikrografije nanokristala Fe_3O_4 različitih oblika. A–C) Klaster sfere, E–F) oktaedri i G–I) trouglaste ploče; **b)** relativna aktivnost proizvoda oksidacije TMB u prisustvu H_2O_2 , katalisanog nanokristalima Fe_3O_4 sa različitim strukturama ili bez Fe_3O_4 : A) klaster sfera, B) trouglaste ploče, C) oktaedri i D) bez Fe_3O_4 . Slika preuzeta i adaptirana sa dozvolom iz Chemistry A European Journal, Structural Effects of Fe_3O_4 Nanocrystals on Peroxidase-Like Activity, autora S. Liu, F. Lu, R. Xing, J. Zhu, 17, 620-625. Copyright (2011) Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA

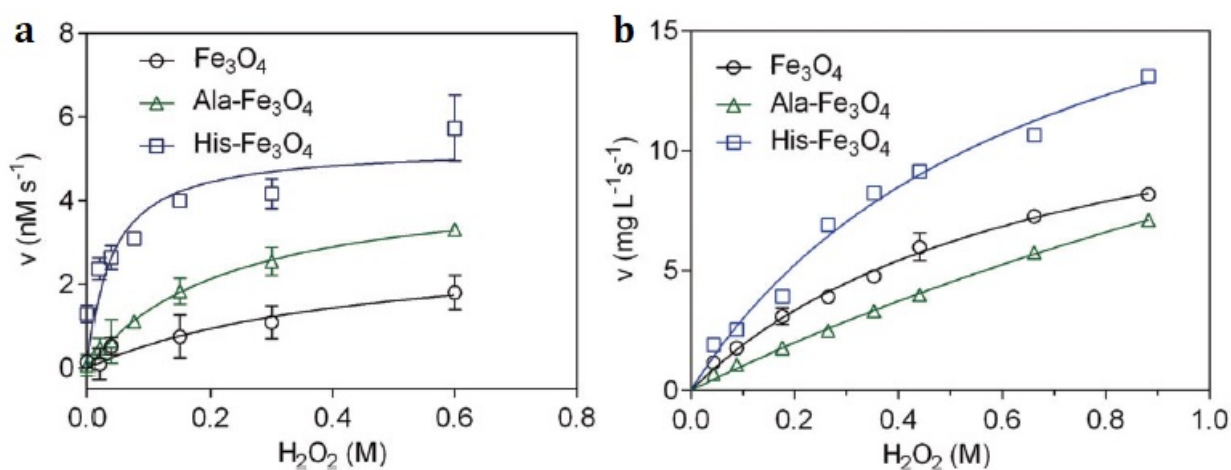
Modifikacija površine biomimetika je još jedan efikasan način za podešavanje afiniteta ka različitim supstratima. Yu i saradnici su pripremili nanočestice Fe_3O_4 obložene sa šest različitih supstanci – tri anjonske (natrijum citrat, karboksimetil dekstran i heparin) i tri katjonske (glicin, polilizin i polietilenimin) kako bi se utvrdio efekat površinskog naelektrisanja na aktivnost sličnu peroksidazi [46]. Pokazano je da je elektrostatička interakcija sa datim jedinjenjima imala važnu ulogu u prilagođavanju afiniteta nanočestica i njihove katalitičke aktivnosti. Aktivnost se postepeno smanjivala promenom zeta potencijala nanočestica od negativnog ka pozitivnom. Sa TMB kao supstratom, anjonski modifikovane nanočestice su imale visok afinitet i pokazale visoku katalitičku aktivnost. Oblaganje heparinom dalo je 5,9 puta veću katalitičku aktivnost od oblaganja polietileniminom. Sa ABTS-om kao supstratom,

katjonski modifikovane nanočestice su pokazale visok afinitet i posledično visoku aktivnost peroksidaze [46].

S obzirom da nanočestice Fe_3O_4 proizvode reaktivne organske vrste i slobodne radikale, kada se koriste u kliničke svrhe imaju značajne toksične efekte u svim testiranim ćelijskim linijama i mogu poremetiti funkcije ćelijske membrane. Stoga poslednjih godina raste interesovanje za oblaganje nanočestica Fe_3O_4 aminokiselinama. Ebrahiminezhad i saradnici su ispitali dejstvo L-arginina i L-lizina i pronašli da oblaganje aminokiselinama povećava stabilnost nanočestica Fe_3O_4 i modifikacijom njihove površine sa funkcionalnim grupama omogućava interakciju sa širokim spektrom molekula i liganda [47]. Ovakve biokompatibilne prevlake nemaju neželjenih efekata na osnovne karakteristike nanočestica Fe_3O_4 .

Ispitivan je i efekat EDTA na sposobnost aktivacije H_2O_2 nanočesticama Fe_3O_4 radi uklanjanja organskih zagađivača [48]. Primećeno je da nanočestice Fe_3O_4 imaju umerenu katalitičku aktivnost, koja nije bila dovoljna za razgradnju nekih organskih zagađivača. Dodavanjem EDTA poboljšana je aktivacija H_2O_2 na površini nanočestica Fe_3O_4 i 84,4, 48,3 i 17,5 puta ubrzano stvaranje reaktivnih vrsta kiseonika, odnosno razgradnja pentahlorofenola, sulfamonometoksina i rodamina B, respektivno, pri pH = 5 i temperaturi 40°C [48].

Na osnovu poznate činjenice da Fe_3O_4 nanočestice mogu biti stabilizovane aminokiselinama [47] i proteinima kao što je albumin [49], a uzimajući u obzir da aktivni centar peroksidaze sadrži hem prostetičnu grupu (hidroksi/oksiferil-porfirin) povezanu sa aminokiselinom histidinom iz proteinskog dela peroksidaze, Fan i saradnici su otkrili da nanočestice Fe_3O_4 modifikovane histidinom pokazuju biomimetsku aktivnost sličnu prirodnim peroksidazama, koja je značajno uvećana u odnosu na aktivnost nemodifikovanih Fe_3O_4 nanočestica [39]. Uvođenjem histidina poboljšana je aktivnost slična peroksidazi (**slika 1.7a**) i katalitička efikasnost nanozima Fe_3O_4 povećanjem afiniteta za H_2O_2 stvaranjem vodonične veze između imidazolne grupe histidina i H_2O_2 , formirajući tako sličnu konfiguraciju kao na aktivnom mestu HRP. Pored aktivnosti slične peroksidazi, modifikacija histidina takođe pojačava aktivnost sličnu katalazi (**slika 1.7b**), takođe odražavajući povećani afinitet za H_2O_2 u početnom koraku reakcije [39].



Slika 1.7. Mihaelis-Mentenove krive koje ukazuju na **a)** peroksidazi- i **b)** katalazi-sličnu aktivnost nanočestica Fe_3O_4 modifikovanih histidinom. Slika preuzeta i adaptirana sa dozvolom iz Chemical Communications, Optimization of Fe_3O_4 nanozyme activity *via* single amino acid modification mimicking an enzyme active site, autora K. Fan, H. Wang, J. Xi, Q. Liu, X. Meng, D. Duan, L. Gao, X. Yan, 53, 424-427. Copyright (2017) The Royal Society of Chemistry.

1.1b Metode sinteze nanočestica Fe₃O₄

U poslednje dve decenije veliki broj istraživanja posvećen je različitim načinima sinteze nanočestica Fe₃O₄ kako bi se postigla odgovarajuća kontrola njihove veličine, oblika, kristaliničnosti, magnetnih i drugih svojstava [50,51]. Metode sinteze nanočestica Fe₃O₄ mogu se podeliti na fizičke, hemijske i biološke.

U fizičke metode spadaju litografija elektronskim snopom [52], depozicija iz gasne faze [53], mehanohemijske sinteze [54] i druge. Međutim, ovi procesi zahtevaju veoma skupe i složene instrumente, dugo traju i prilično je teško kontrolisati veličinu čestica na nanometarskoj skali.

Sa druge strane, hemijske metode sinteza su jednostavnije, energetski efikasnije i pogodnije za kontrolisanje veličine, morfologije, kristaliničnosti i drugih važnih karakteristika nanočestica Fe₃O₄. U ovu grupu spadaju: sol-gel sinteze [55], oksidaciona [56] i redukciona metoda [57,58], hemijske koprecipitacije [26,27,47], hidrotermalne reakcije [59], solvotermalne metode [40], metode termalne razgradnje [60], sinteze sa protočnim injektiranjem [61], elektrohemijske metode [62], metode sinteze iz aerosola/parne faze [63], reakcije sonohemijskog razlaganja [64], sinteze pomoću superkritičnih fluida [65] i pomoću nanoreaktora [66]. Fizička i hemijska svojstva nanočestica se razlikuju u zavisnosti od primenjenih metoda sinteze. Među hemijskim metodama, koprecipitacija iz soli koje sadrže Fe³⁺ i Fe²⁺ jone dodatkom baze je najčešće korišćena metoda za pripremu nanočestica Fe₃O₄ u vodi. Veličina, oblik i ostale osobine nanočestica Fe₃O₄ sintetisanih hemijskim metodama mogu biti kontrolisane vrstom soli koja se koristi, odnosom Fe²⁺ i Fe³⁺ jona, pH, jonskom jačinom rastvora, temperaturom, brzinom mešanja i ostalim uslovima reakcije. Na primer, povećanjem brzine mešanja može se uticati na smanjenje veličine čestica. Najvažnije za ove sinteze je da se izvode u inertnoj atmosferi, najbolje u prisustvu azota. Barbotiranje reakcione smeše azotom pored osnovne funkcije sprečavanja oksidacije Fe₃O₄, ima posebnu ulogu i u smanjenju veličine čestica. Kako bi se sprečila oksidacija i aglomeracija, ali i prilagodila površina čestica Fe₃O₄ za različite primene, one se tokom sinteze ili naknadno mogu modifikovati oblaganjem organskim ili neorganskim molekulima [39,46–49]. Neke od mana hemijskih metoda sinteze uključuju ograničenu kontrolu oblika čestica, široku raspodelu veličina i agregaciju čestica (metoda koprecipitacije), visoke temperature (redukciona metoda, solvotermalna metoda, sinteze iz aerosola/parne faze), izvođenje u više koraka (metoda termalne razgradnje), itd.

Mikrobna sinteza nanočestica je ekološki pristup koji povezuje nanotehnologiju i mikrobnu biotehnologiju kojim je moguće dobiti čist magnetit ili metal-supstituisani magnetit bez upotrebe toksičnih hemikalija [67–69]. Na ovaj način se dobijaju čestice veličine 5–90 nm. Prednosti ove metode su visok prinos, dobra reproduktivnost, niski troškovi i mala potrošnja energije. Iako su nanočestice Fe₃O₄ dobijene ovom metodom stabilne, one nisu monodispergovane i proces sinteze teče veoma sporo. Da bi se prevazišli ovi problemi, moraju se optimizovati pojedini uslovi, kao što su na primer metode uzgoja mikroba i tehnike ekstrakcije.

Većina spomenutih metoda sinteze omogućava pripremu nanočestica Fe₃O₄ uz niske troškove, što je značajna prednost u praktičnoj primeni u poređenju sa prirodnim enzimima. Međutim, nanočestice Fe₃O₄ sintetisane raznim metodama imaju različitu aktivnost. Zbog različite veličine, morfologije, oblika, nanostrukture i površine nanočestica Fe₃O₄ pripremljenih različitim metodama danas je sistematsko upoređivanje njihove aktivnosti još uvek veliki izazov.

1.1c Prednosti nanočestica Fe_3O_4

U poređenju sa prirodnim enzimima, nanočestice Fe_3O_4 imaju mnogo prednosti koje ih čine pogodnim za različite primene. Stabilne su u ekstremnim uslovima kao što su kisela ili bazna sredina i visoke temperature. Zahvaljujući tome, nanočestice Fe_3O_4 je moguće čuvati i do 40 dana u zatvorenoj posudi pri ambijentalnim uslovima, a da ne dođe do smanjenja njihove aktivnosti. Magnetne osobine Fe_3O_4 su velika prednost u heterogenoj katalizi jer obezbeđuju jednostavnu separaciju katalizatora od proizvoda reakcije pomoću magneta [70], za razliku od enzimski katalisanih reakcija. Pored toga, nanočestice Fe_3O_4 se nakon izdvajanja mogu ponovo koristiti, a pokazano je da se visoke vrednosti aktivnosti zadržavaju i nakon višestruke upotrebe [27]. Još jedna velika prednost nanočestica Fe_3O_4 u poređenju sa prirodnim enzimima je to što se na njihovu aktivnost može uticati podešavanjem veličine, strukture i morfologije čestica, kao i modifikacijom njihove površine. To znači da je moguće dizajnirati katalizatore sa odgovarajućim aktivnostima neophodnim za konkretne primene. Aktivnost se može poboljšati i dopiranjem nanočestica Fe_3O_4 određenim metalima (kao što su Au, Ag i Pt [71–73]) ili kombinovanjem sa drugim nanomaterijalima (na primer ugljeničnim [74,75]) radi postizanja sinergijskih efekata. U zavisnosti od pH sredine nanočestice Fe_3O_4 mogu imitirati aktivnosti dva enzima, peroksidaze i katalaze.

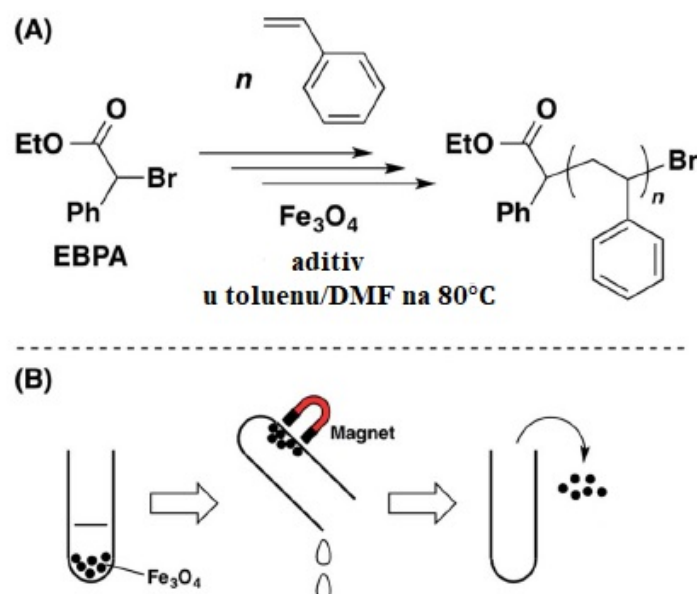
Nanočestice Fe_3O_4 imaju dve karakteristike koje se izdvajaju kao najvažnije, enzimsku aktivnost i superparamagnetizam i obezbeđuju im široku primenu. Danas su nanočestice Fe_3O_4 multifunkcionalni biomimetik, čija primena više nije ograničena na njihova magnetna svojstva.

1.1d Primena nanočestica Fe_3O_4 u reakcijama polimerizacije

Uprkos velikom napretku u različitim primenama nanočestica Fe_3O_4 u kojima one zamenjuju/imitiraju enzime, malo je istraživanja o njihovoj direktnoj primeni kao jedinstvenog katalizatora za sinteze polimera.

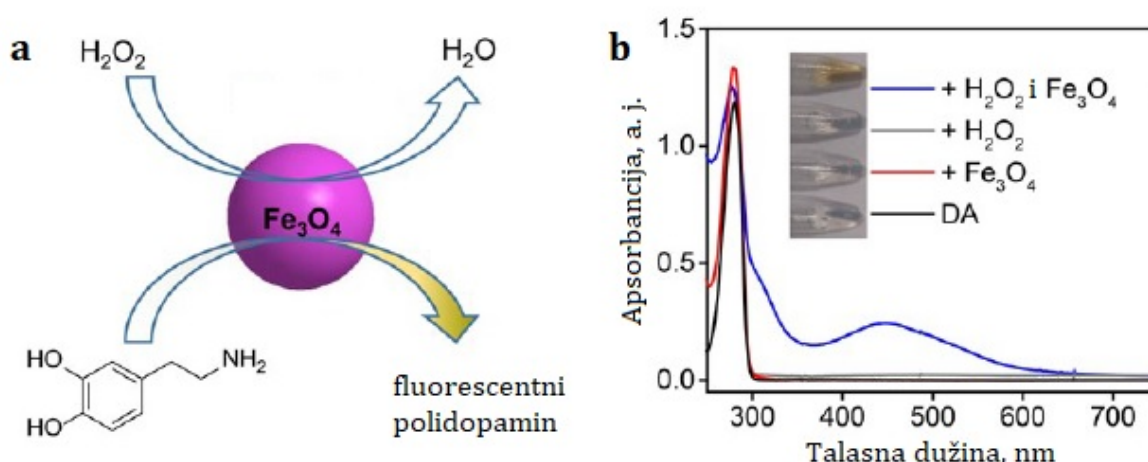
U sintezi polimera, oksidi gvožđa $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, $\gamma\text{-Fe}_3\text{O}_4$ i Fe_3O_4 , iskorišćeni su za katjonske polimerizacije izobutil vinil etra u heterogenom sistemu, u prisustvu baze, etil acetata ili 1,4-dioksana, dajući polimere sa vrlo uskom raspodelom molekulskih masa [76]. Takođe, nanočestice Fe_3O_4 sintetisane pomoću magnetotaktičkih bakterija i nanočestice $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ sintetisane postupkom inspirisanim mikrobiološkom mineralizacijom, uspešno su primenjene u kontrolisanoj katalizi procesa polimerizacije vinil etra [77]. Ovi specijalno pripremljeni oksidi gvožđa pokazali su mnogo bolju aktivnost u poređenju sa komercijalnim. U drugom istraživanju pokazano je da oksidi gvožđa koji sadrže Fe^{2+} iniciraju kontrolisanu radikalsku polimerizaciju stirena i metilmetakrilata [78].

Kanazawa i saradnici ispitivali su kontrolisanu radikalsku polimerizaciju stirena upotrebom nanočestica Fe_3O_4 sintetisanih različitim metodama, uključujući hidrotermalnu sintezu, bioinspirisani proces i magnetotaktičke bakterije [70]. Pod odgovarajućim optimizovanim uslovima, sa etil α -bromfenilacetatom (EBPA) kao inicijatorom, uz dodavanje trifenilfosfina u smešu rastvarača toluena i dimetilformamida (DMF), polimerizacija se odvijala na dobro kontrolisan način (**slika 1.8A**). Pored toga, na kraju je čvrsti Fe_3O_4 izdvojen pomoću magneta i uspešno ponovo upotrebljen za reakciju polimerizacije (**slika 1.8B**).



Slika 1.8. A) Radikalna polimerizacija stirena upotrebom nanočestica Fe_3O_4 i **B)** izdvajanje nanočestica Fe_3O_4 nakon reakcije polimerizacije. Slika preuzeta i adaptirana sa dozvolom iz RSC Advances, Controlled radical polymerization of styrene with magnetic iron oxides prepared through hydrothermal, bioinspired, and bacterial processes, autora A. Kanazawa, K. Satoh, S. Kanaoka, M. Kakihana, M. Kobayashi, J. Sato, H. Imai, Y. Oaki, A. Arakaki, K. Katagiri, M. Kamigaito, S. Aoshima, 5, 51122-51129. Copyright (2015) The Royal Society of Chemistry.

Liu i saradnici su primenili peroksidazi-sličnu aktivnost nanočestica Fe_3O_4 za pripremu fluorescentnog polidopamina (slika 1.9) [79]. Tokom klasičnih reakcija sinteze, H_2O_2 se dodaje kako bi oksidovao polidopamin u fluorescentni polidopamin. Pritom se često koristi visoka koncentracija (6% ili $\sim 2\text{ M}$) H_2O_2 . U ovom istraživanju korišćenjem nanočestica Fe_3O_4 kao katalizatora uspešno je smanjena koncentracija H_2O_2 u reakcionoj smeši. Pokazano je i da se nanočestice Fe_3O_4 mogu više puta koristiti u ovom procesu, zadržavajući $\sim 90\%$ katalitičke aktivnosti čak i nakon deset ciklusa sinteze.



Slika 1.9. a) Šematski prikaz pripreme fluorescentnog polidopamina korišćenjem nanočestica Fe_3O_4 kao nanozima koji oponaša peroksidazu uz H_2O_2 kao oksidans; **b)** UV-Vis spektri sintetisanog polidopamina i kontrolnih uzoraka koji ne sadrže H_2O_2 , Fe_3O_4 ili oboje (DA – dopamin). Slika preuzeta i adaptirana sa dozvolom iz Nanoscale, Iron oxide nanozyme catalyzed synthesis of fluorescent polydopamine for light-up Zn^{2+} detection, autora B. Liu, X. Han, J. Liu, 8, 13620-13626. Copyright (2016) The Royal Society of Chemistry.

Nedavno je pokazano da se nanočestice Fe_3O_4 mogu primeniti kao efikasan katalizator za nanogeliranje sintetičkog prekursora polipeptida poli[N^5 -(2-hidroksipropil)-L-glutamin-ran- N^5 -propragil-L-glutamin-ran- N^5 -(6-aminoheksil)-L-glutamin]-ran- N^5 -[2-(4-hidroksifenil)etil]-L-glutamin] (P2HPG) [80]. Metodom koprecipitacije sintetisane su nanočestice Fe_3O_4 prečnika ~ 12 nm i primenjene kao jedini katalizator koji može zameniti prirodni enzim HRP u procesu dobijanja nanohidrogela. Nanočestice Fe_3O_4 katalizovale su geliranje P2HPG u obliku mekih nanočestica hidrogela veličine ~ 80 nm, koje se potencijalno mogu koristiti u nanomedicini zbog svoje atraktivne veličine [80].

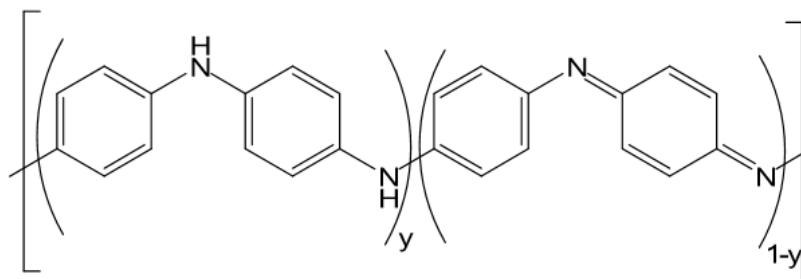
Takođe, nanočestice Fe_3O_4 su primenjivane kao biomimetski katalizator u ekološki poboljšanim procesima sinteze kompozita PANI i Fe_3O_4 , o čemu će više reći biti u narednim poglavljima [81,82].

1.2. Polianilin

1.2a Struktura i svojstva

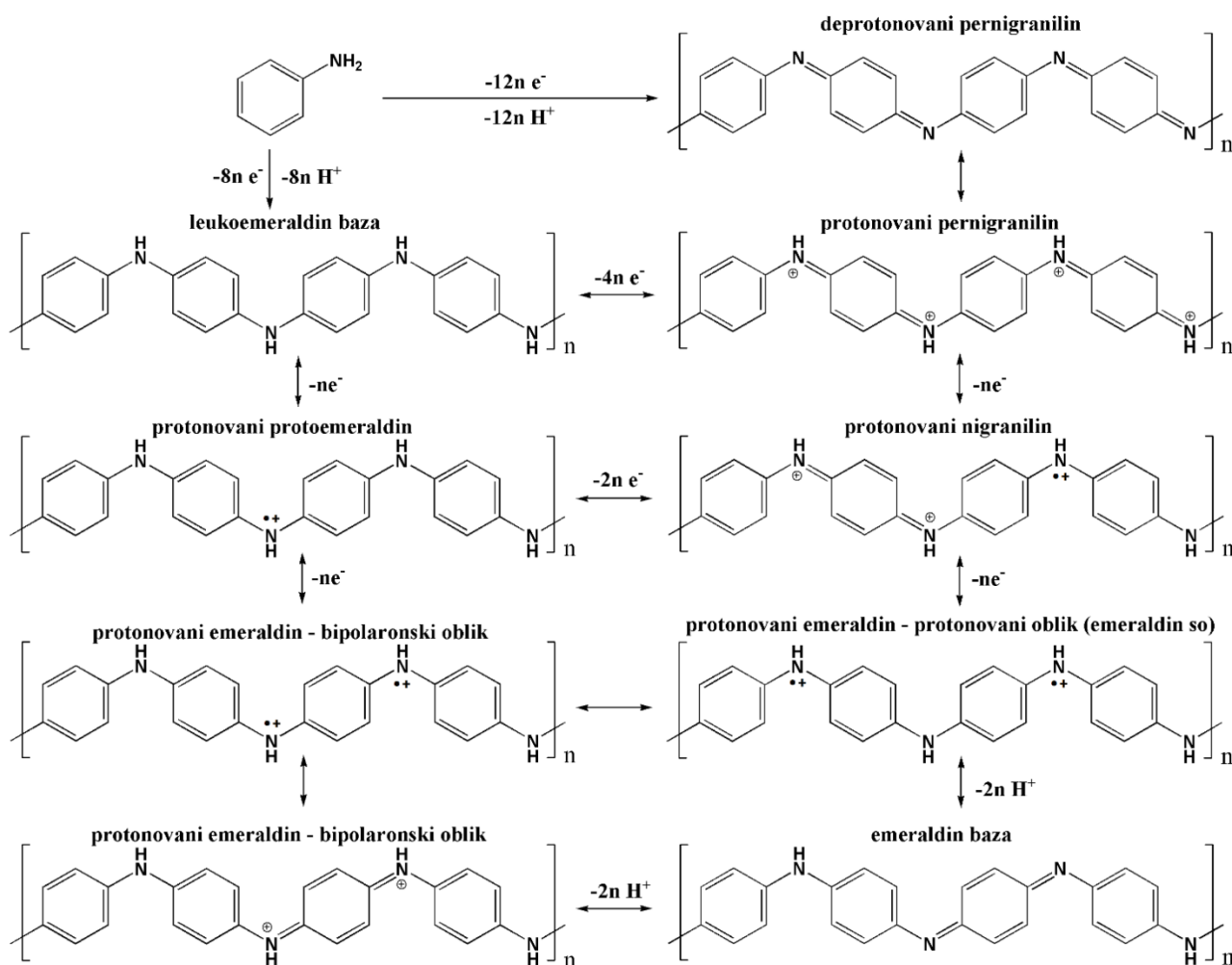
Za početak istraživanja o polianilinu može se uzeti 1840. godina, kada je Fritzche opisao pripremu tamnozelenog praha oksidacijom anilina [83]. Više od dve decenije kasnije, polianilin je ponovo pripremljen elektrolizom anilin sulfata [84], a tada je bio poznat kao „anilinsko crno“ i korišćen kao boja za pamuk. Detaljne studije njegovih svojstava dovele su do toga da su Green i Woodhead predložili strukturu oktamera anilina i postojanje nekoliko oksidacionih stanja [85]. Međutim, tek su istraživanja MacDiarmid i saradnika, a naročito otkriće električne provodljivosti jedne forme PANI, doveli do većeg interesovanja za ovaj zanimljivi polimer.

Od svih provodnih polimera PANI posebno izdvaja glava-rep povezivanje monomernih jedinica anilina, odnosno direktno učešće heteroatoma azota u procesu polimerizacije. U opštem slučaju, polianilinski lanac sastoji se iz strukturnih jedinica 4-aminodifenilamina i N-fenil-1,4-benzohinondiimina, a njihov odnos određuje stepen oksidacije lanca. Forma u kojoj je polovina ukupnog azota duž lanca u redukovanom stanju (amin, $-\text{NH}-$), a polovina u oksidovanom stanju (imin, $-\text{N}=\text{N}-$) naziva se emeraldin (**slika 1.10**, $y = 0,5$). Pored toga, poznate su i druge strukture gde je azot u potpuno redukovanom stanju – leukoemeraldin (**slika 1.10**, $y = 1$), ili u potpuno oksidovanom stanju – pernigranilin (**slika 1.10**, $y = 0$). Između ove dve forme, može postojati veliki broj međustanja, ali samo nekoliko njih je stabilno, kao npr. protoemeraldin (**slika 1.10**, $y = 0,75$) i nigranilin (**slika 1.10**, $y = 0,25$).



Slika 1.10. Opšta formula baznih formi PANI.

Sva oksidaciona stanja PANI postoje u baznom (deprotonovanom) i protonovanom obliku. Detaljniji prikaz redoks i kiselinsko-bazne ravnoteže nekih stanja PANI dat je na **slici 1.11**. Promenom oksidacionog stanja mogu se vrlo lako, hemijski ili elektrohemijski, kontrolisati i podešavati električna provodljivost, boja i druge osobine PANI od značaja za primenu.

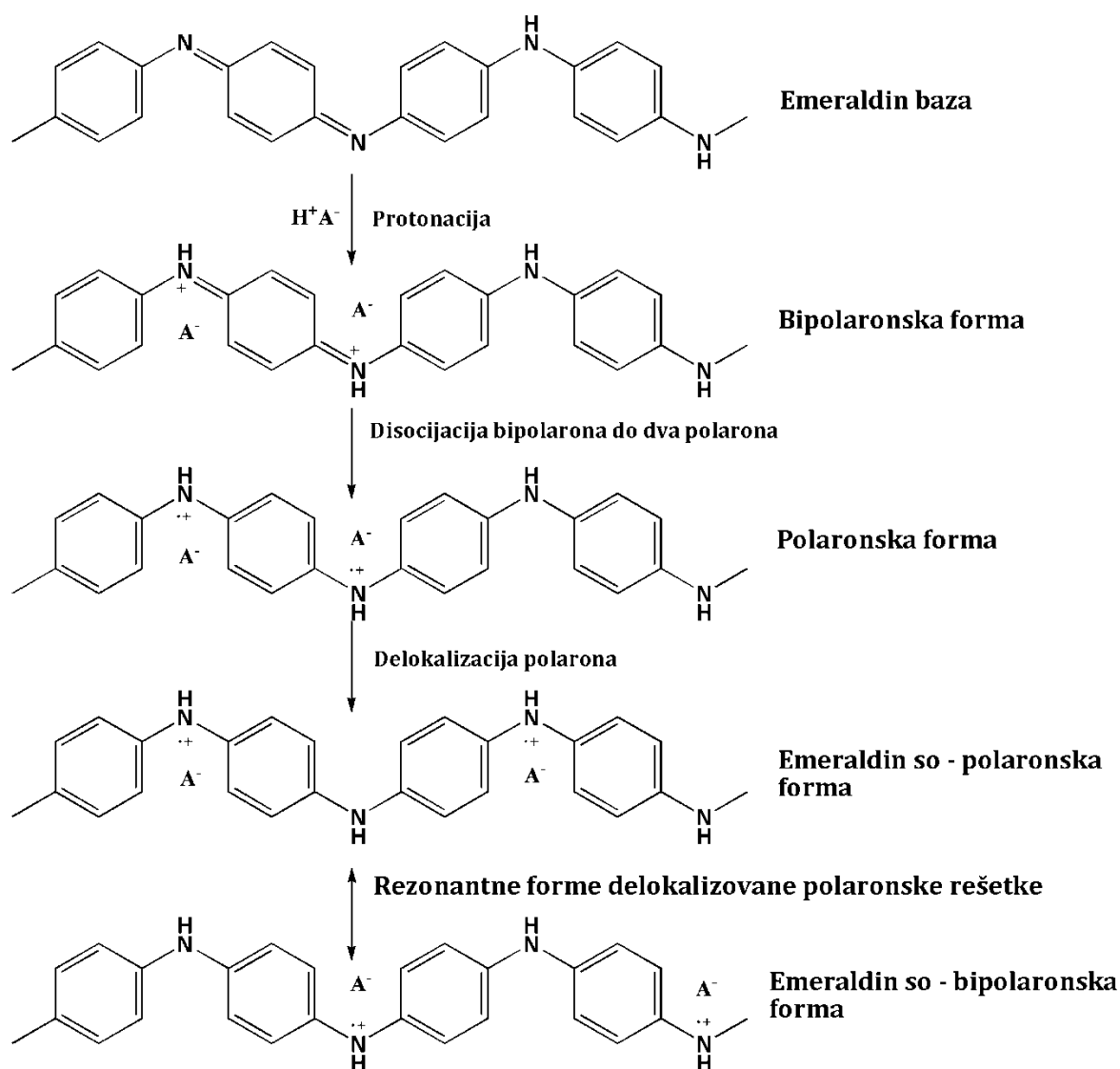


Slika 1.11. Kiselinsko-bazna i redoks ravnoteža različitih formi PANI.

Provodljivost

Električna provodljivost PANI varira od 10^{-10} do 10^2 S cm^{-1} , u zavisnosti od stepena oksidacije i/ili protonovanja, morfologije i načina sinteze. PANI ima elektroprovodni mehanizam koji ga čini jedinstvenim među provodnim polimerima. Jedina forma PANI koja je elektroprovodna je emeraldin so (ES) (**Slika 1.12**), dok su svi drugi oblici i oksidaciona stanja PANI neprovodni. Visoka provodljivost PANI-ES se postiže dopiranjem. To podrazumeva vezivanje protona i formiranje radikal katjona ($-\text{NH}^{\bullet+}$) tj. polarona (**Slika 1.12**). Pritom dopant anjon (kontra-jon) ulazi u strukturu kako bi se održala elektroneutralnost [86]. PANI se može dopirati na dva načina – tretiranjem emeraldin baze (EB) kiselinom, pri čemu ne dolazi do razmene elektrona, i oksidacijom leukoemeraldina do ES, što je redoks proces. Prilikom dopiranja EB tretiranjem kiselinom iminske grupe se protonuju dajući bipolaronski oblik emeraldin soli (dikatjon) (**Slika 1.12**). Daljom redistribucijom dva nesparena elektrona koja ostaju na atomima azota dobija se polaronski oblik, sa katjon radikalima. Delokalizacijom polarona duž polianilinskog lanca formira se tzv. polaronska rešetka i raste provodljivost [87]. Strukture PANI prisutne tokom ovih procesa prikazane su na **slici 1.12**.

Dakle, provodljivost PANI zavisi kako od oksidacionog stanja polimera, tako i od stepena protonovanja. Takođe, provodljivost pre svega zavisi od uslova sinteze, temperature, količine vode u uzorku, prisustva različitih funkcionalnih grupa, konformacije lanca, morfologije, kristaliničnosti, itd.

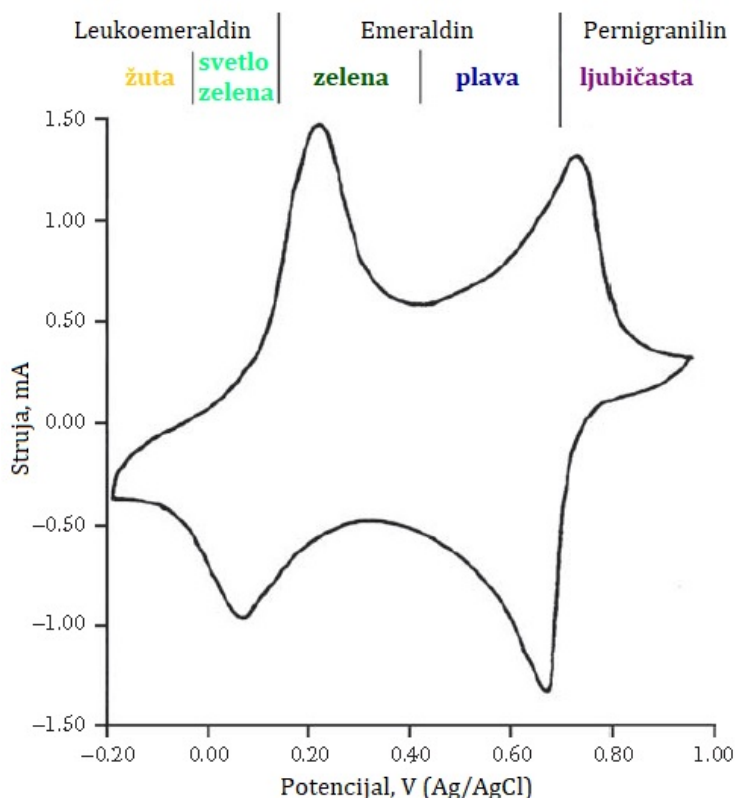


Slika 1.12. Dopiranje emeraldin baze do emeraldin soli polianilina (formiranje polaronske rešetke). Dopant anjon označen je sa A^- .

Elektrohemijske osobine

Reverzibilna redoks aktivnost PANI može se ispratiti metodom ciklične voltametrije. Ciklični voltamogram (CV) PANI snimljen u širokom intervalu potencijala u 1 M HCl prikazuje dva redoks procesa (**slika 1.13**). Oni odgovaraju prelazima od potpuno redukovane do potpuno oksidovane forme PANI. Prvi redoks par na oko 0,2 V (u odnosu na Ag/AgCl) pripisuje se prelazu leukoemeraldin baza – emeraldin so, a drugi na oko 0,7 V (u odnosu na Ag/AgCl) odgovara interkonverziji emeraldin so – pernigranilin so [88]. Elektrohemijska aktivnost PANI zavisi i od primenjenog potencijala i od pH sredine. MacDiarmid i saradnici primetili su da su dva para redoks pikova prisutna na CV PANI u uslovima $\text{pH} \leq 2$, ali da pikovi nisu prisutni na $\text{pH} > 4$. Stoga su zaključili da PANI potpuno gubi elektrohemijsku aktivnost (provodljivost i redoks aktivnost) u neutralnim i alkalnim elektrolitima [88]. Međutim, ovo nije uvek tačno, tj. važi za tzv. standardni PANI. Mu je dodavanjem čvrstog APS u ohlađen rastvor anilina i hlorovodonične kiseline bez templata sintetisao nanostrukturni PANI koji ispoljava dva redoks procesa u 1 M rastvoru NaCl sa $\text{pH} = 7$, slično ponašanju standardnog PANI u kiselim rastvorima, a održava redoks aktivnost čak i do $\text{pH} = 9$ [89].

Dakle, svojstva PANI mogu se kontrolisati primenom potencijala i/ili kiseline ili baze. Pritom ne dolazi samo do promene provodljivosti i hemijskih svojstava PANI, već se boja polimera takođe menja prilikom prelaska iz jedne forme u drugu. Na **slici 1.13.** označeno je na kojim potencijalima dolazi do promene strukture i boje PANI filma nanesenog na elektrodu. Tako se boja elektrode modifikovane PANI filmom sa porastom potencijala menja od žute, karakteristične za leukoemeraldin, preko zelene i plave u poluoksidovanom obliku emeraldina, do ljubičaste u potpuno oksidovanoj formi pernigranilina. Ove hromatske promene u PANI (elektrohromizam) i posebno stabilnost prelaza leukoemeraldin baza (LB) – ES, dovele su do velikog interesovanja za njegovu upotrebu kao redoks i pH indikatora, u senzorima, diodama, displejima, itd.



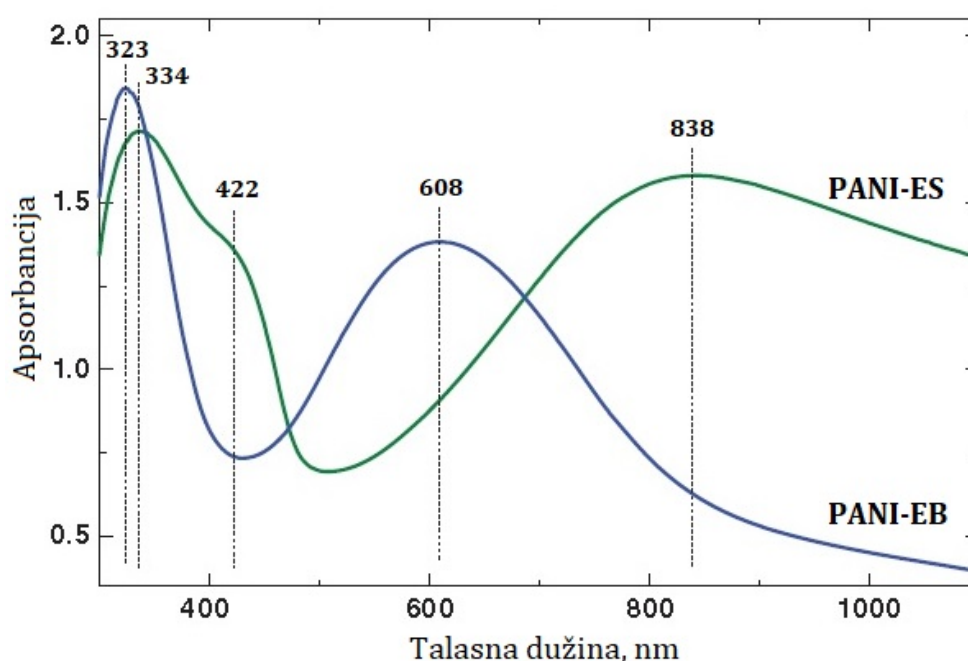
Slika 1.13. Ciklični voltamogram PANI/HCl na elektrodi od staklastog ugljenika u 1 M HCl sniman brzinom polarizacije 50 mV/s. Slika preuzeta i adaptirana sa dozvolom iz Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1, Polyaniline, a novel conducting polymer. Morphology and chemistry of its oxidation and reduction in aqueous electrolytes, autora W. S. Huang, B. D. Humphrey, A. G. MacDiarmid, 82, 2385-2400. Copyright (1986) Royal Society of Chemistry.

Strukturna analiza

UV-Vis-NIR spektri. UV-Vis spektroskopija je veoma značajna metoda za identifikaciju strukture PANI. UV-Vis spektar PANI osetljiv je na oksidaciono stanje i prelaze između oksidacionih stanja, protonovanost i konformaciju lanca. Već je bilo reči o vidljivoj promeni boje PANI koja prati promene u molekulskoj/elektronskoj strukturi, a ove strukturne promene dovode do promena i u izgledu spektra. Na **slici 1.14.** su prikazani tipični UV-Vis spektri jedine provodne forme PANI-ES i odgovarajuće deprotonovane forme PANI-EB.

Za tamnozeleni PANI-ES karakteristične su tri trake na UV-Vis spektru. Traka na ~ 330 nm potiče od $\pi \rightarrow \pi^*$ prelaza u benzenoidnom prstenu. Na 420-440 nm i ~ 800 nm javljaju se trake koje se pripisuju $\pi \rightarrow$ polaron i polaron $\rightarrow \pi$ prelazima u polaronskoj formi – naelektrisanom katjon radikal [90,91]. Značajne razlike u spektrima različitih uzoraka PANI-ES vidljive su u bliskom infracrvenom (NIR) području. Odsustvo apsorpcije iznad 1000 nm znači da nema potpune delokalizacije elektrona duž PANI lanca. Ukoliko je u ovoj oblasti prisutna samo relativno uska traka sa maksimumom na oko 750-850 nm pretpostavlja se da su lanci u konformaciji kompaktnog klupka. Kada se pored traka na 360, 420-440 i ~ 780 nm javlja i široka traka iznad 1000 nm, u uzorku je uz konformaciju kompaktnog klupka prisutna i izdužena konformacija polimernog lanca. Spektar PANI-ES u kome su registrovane samo dve široke trake, jedna na ~ 440 nm i druga u obliku jake apsorpcije – tzv. apsorpcionog repa (eng. free-carrier-tail) na talasnim dužinama većim od 800 nm (sa maksimumom u oblasti 1500-2500 nm), i gde maksimum na 780 nm nije posebno izražen, ukazuje na prisustvo polimera u konformaciji izduženog klupka (eng. expanded coli-like conformation) i potpunu delokalizaciju elektrona duž polaronске rešetke [90]. Ovakav spektar ukazuje na visoku provodljivost polimera.

Prilikom dedopiranja PANI-ES do plavo obojenog PANI-EB, UV-Vis spektar beleži pomeranje apsorpcionog maksimuma sa 800 na 600 nm i nestanak trake u obliku ramena na 420 nm. Spektar PANI-EB (prikazan plavom linijom na **slici 1.14**) sadrži samo dve trake. Apsorpciona traka na oko 320 nm je posledica $\pi \rightarrow \pi^*$ prelaza u benzenoidnom prstenu, a široka traka na oko 620 nm pripisuje se transferu elektrona sa najvišeg zauzetog energetskeg nivoa (HOMO orbitale) B prstena na najniži nezauzeti energetski nivo (LUMO orbitalu) hinonoidnog prstena (Q) u PANI-EB (B $\rightarrow$ Q ekscitonski prelaz) [92–96].



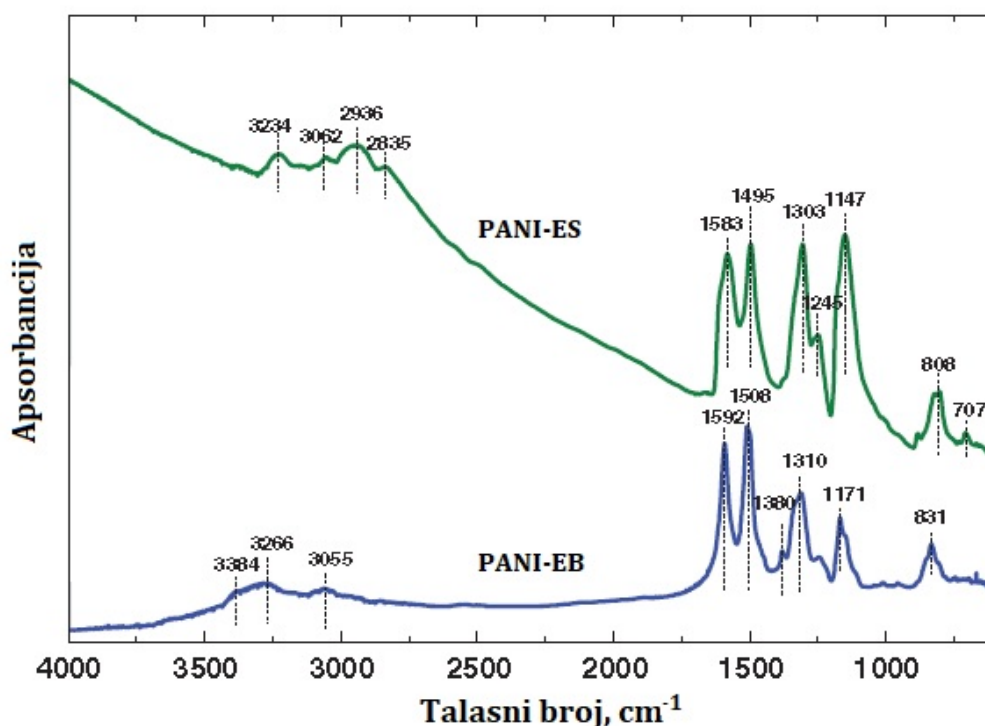
Slika 1.14. UV-Vis-NIR spektri PANI-ES i PANI-EB filmova na kvarčnoj podlozi. Slika preuzeta i adaptirana sa dozvolom iz Encyclopedia of Polymer Science and Technology, Conducting Polymers: Polyaniline, autora J. Stejskal, M. Trchová, P. Bober, P. Humpolíček, V. Kašpárková, I. Sapurina, M.A. Shishov, M. Varga, 1-44. Copyright (2015) John Wiley & Sons.

I u spektrima potpuno redukovane i potpuno oksidovane forme PANI prisutna je traka na oko 320 nm. LB ne sadrži oksidovane jedinice (Q prstenove), pa UV-Vis spektar ne karakteriše maksimum na većim talasnim dužinama, već je jedina traka na ~ 320 nm posledica $\pi \rightarrow \pi^*$ prelaza

u B prstenu [97]. Baza pernigranilina pokazuje dve trake, na oko 320 nm ($\pi \rightarrow \pi^*$ prelaz) i na ~ 530 nm („Peierls gap“ prelaz, usled distorzije periodične rešetke 1D kristala) [93].

FTIR spektri. Infracrvena (IR) spektroskopija je jedna od najčešće korišćenih spektroskopskih metoda za proučavanje strukture provodnih polimera. Pored toga, ovo je još jedna od metoda pomoću kojih se mogu uspešno razlikovati različite forme PANI. Na **slici 1.15.** uporedno su prikazani karakteristični FTIR spektri za PANI-ES i PANI-EB. Može se uočiti da se spektri veoma razlikuju u oblasti talasnih brojeva iznad 1700 cm^{-1} . PANI-ES ima karakterističnu jaku i široku apsorpciju koja potiče od slobodnih nosilaca naelektrisanja u protonovanom lancu polimera [98], dok se deprotonovanjem do PANI-EB jaka apsorpcija u ovom delu spektra u potpunosti gubi. Takođe, konverzija ES u EB u FTIR spektrima praćena je pomeranjem svih traka ka većim talasnim brojevima.

Trake koje se javljaju u delu spektra $3400\text{--}2800\text{ cm}^{-1}$ uglavnom se povezuju sa grupama koje sadrže azot, poput sekundarnog amina, --NH-- , i protonovanog imina, $\text{--NH}^+=$, [98,99] i sa C–H vibracijama u aromatičnom prstenu [100]. Ove trake su u literaturi nazivane H-trakama jer se mogu povezati sa vodoničnim vezama u kojima učestvuju amino/imino grupe [99,101]. Na taj način prisustvo ovih vibracija daje informaciju o intra- i intermolekularnoj organizaciji polianilinskih lanaca.



Slika 1.15. FTIR spektri PANI-ES i PANI-EB filmova na kvarcnoj podlozi. Slika preuzeta i adaptirana sa dozvolom iz Encyclopedia of Polymer Science and Technology, Conducting Polymers: Polyaniline, autora J. Stejskal, M. Trchová, P. Bober, P. Humpolíček, V. Kašpárková, I. Sapurina, M.A. Shishov, M. Varga, 1-44. Copyright (2015) John Wiley & Sons.

Dve intenzivne i karakteristične PANI trake koje se pripisuju istežućim vibracijama u Q i B prstenu, u spektru PANI-ES prisutne su na oko 1580 i 1490 cm^{-1} , dok se kod PANI-EB beleži njihov plavi pomeraj do oko 1590 i 1510 cm^{-1} [98,102,103].

Na $\sim 1300\text{ cm}^{-1}$ se javljaju istežuće vibracije C–N aromatičnih sekundarnihaminskih struktura u PANI lancu. Oblik i intenzitet ove trake u FTIR spektru veoma zavisi od hemijskog okruženja grupe C–N. U spektru PANI-ES prisutna je vrlo jaka traka na oko 1305 cm^{-1} , a njen relativno veliki intenzitet u odnosu na okolne trake može se povezati i sa visokom delokalizacijom

elektrona usled protonacije u polimernom lancu (prisustvo polaronske rešetke) [104]. Ovo se može objasniti prisustvom struktura $=\text{NH}^{+}$ čije pozitivno naelektrisanje u lancu dovodi do povećanja dipolnog momenta molekula. Deprotonacija lanca uzrokuje smanjenje intenziteta ove trake [104]. Na $\sim 1245 \text{ cm}^{-1}$ u spektru PANI-ES prisutna je traka karakteristična za $(\text{C}\sim\text{N}^{+})^1$ istežuće vibracije u polaronskoj rešetki [105], a njen relativni intenzitet u odnosu na Q i B traku se smanjuje prelaskom u deprotonovanu formu PANI-EB. Traka koja se takođe vezuje za visoku delokalizaciju elektrona i jake $\text{NH}^{+}\cdots\text{H}$ vodonične veze između lanaca polimera, prisutna je na 1147 cm^{-1} . Ovo je najintenzivnija traka u spektru provodne forme, a potiče od $\text{Q}=\text{NH}^{+}-\text{B}$ ili $\text{B}-\text{NH}^{+}-\text{B}$ naelektrisanih delova lanca [98,100,102]. PANI-EB u ovom delu spektra sadrži traku mnogo slabijeg intenziteta u odnosu na Q i B trake, a njen maksimum je na 1171 cm^{-1} . Ona se pripisuje $\text{N}=\text{Q}=\text{N}$ modu i/ili C–H vibracijama u ravni aromatičnog prstena [100,102].

U oblasti talasnih brojeva $<1000 \text{ cm}^{-1}$ na $\sim 820 \text{ cm}^{-1}$ prisutna je traka koja ukazuje na para povezivanje jedinica monomera u lancu (C–H savijajuće vibracije van ravni dva susedna H atoma u 1,4-disupstituisanom benzenovom prstenu) [98,100,102]. Dominacija trake na oko 820 cm^{-1} u delu spektra $650\text{--}900 \text{ cm}^{-1}$ (u kome se javljaju trake karakteristične za različite tipove supstitucije) ukazuje na visok stepen linearnosti lanca „standardnog“ PANI.

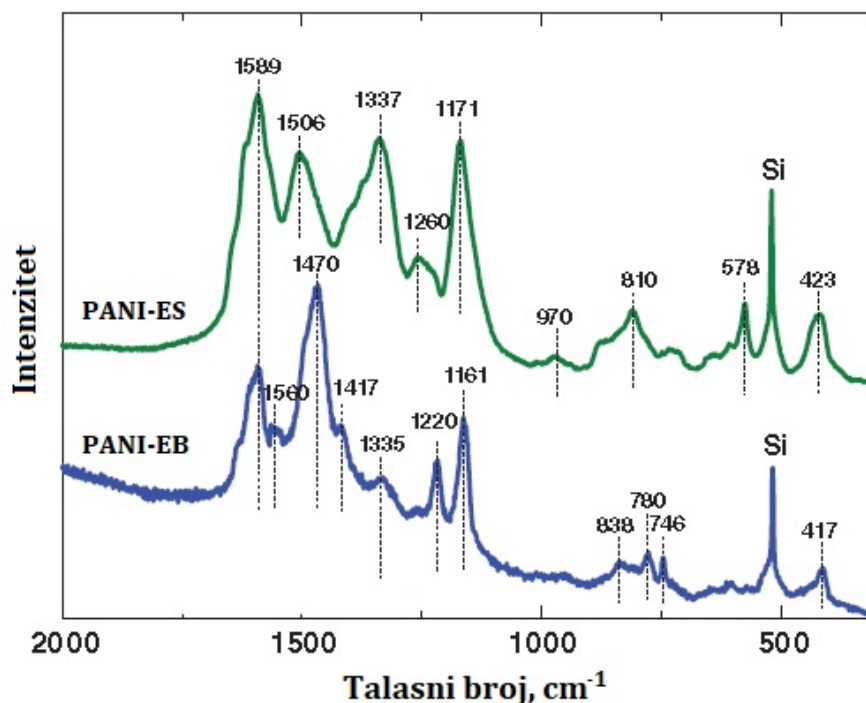
Ramanski spektri. Ramanska spektroskopija je komplementarna tehnika IR spektroskopiji, a zahvaljujući razlikama u prirodi izbornih pravila ona daje informacije koje se ne mogu dobiti IR spektroskopijom. Ramanska spektroskopija je takođe korisna za praćenje reakcija koje se odigravaju u vodenoj sredini zbog slabog ramanskog rasejanja vode. Kada je reč o PANI, važno je primetiti da laseri različitih talasnih dužina koji se koriste za pobuđivanje uzoraka ističu njegove različite redoks forme (tj. njihove konstitucione jedinice) [106–108]. Tako je moguće da isti uzorak koji sadrži PANI u dva ili više oksidacionih stanja, daje ramanske spektre karakteristične za čisti redukovani ili oksidovani oblik, u zavisnosti od talasne dužine lasera koji se koristi prilikom snimanja. Na **slici 1.16.** prikazani su tipični ramanski spektri PANI-ES i PANI-EB snimljeni korišćenjem lasera talasne dužine 633 nm koji rezonantno pojačava vibracije hinonoidnih oksidovanih jedinica [109].

Najintenzivnija traka karakteristična za PANI-ES se nalazi na 1589 cm^{-1} , a pripisuje se C=C istežućim vibracijama u Q prstenu [110–113]. Sledeća jaka traka na 1506 cm^{-1} odgovara N–H deformacionim vibracijama povezanim sa semihinonoidnim (SQ) strukturama, a moguć je i doprinos C=N istežućih vibracija u hinonoidnim jedinicama [114]. Na 1337 cm^{-1} nalazi se još jedna široka i dominantna traka kod PANI-ES. Ona odgovara $\text{C}\sim\text{N}^{+}$ istežućim vibracijama delokalizovanih polaronskih struktura [113]. Nešto slabija traka na 1260 cm^{-1} pripisuje se C–N istežućim vibracijama u B prstenu [113,115,116]. Jaka traka koja potiče od C–H savijajućih vibracija u ravni SQ prstena je prisutna na oko 1170 cm^{-1} [105,113,117]. Ona zajedno sa širokom trakom na 1337 cm^{-1} ukazuje na radikal katjonske segmente i prisustvo polaronske rešetke kod PANI-ES. U oblasti manjih talasnih brojeva je na 810 cm^{-1} prisutna traka koja potiče od deformacija u benzenovom prstenu [118].

Ramanski spektar PANI-EB se prilično razlikuje od spektra ES i jasno se mogu ispratiti promene nastale usled deprotonacije lanca (**slika 1.16**). Pored trake na 1589 cm^{-1} čiji je relativni intenzitet znatno slabiji nego u spektru ES, prisutna je nova traka na 1560 cm^{-1} koja potiče od C–C istežućih vibracija u Q prstenu [113,116,117]. Umesto trake na 1506 cm^{-1} PANI-ES usled deprotonacije javlja se traka C=N vibracija na oko 1470 cm^{-1} koja je i najjača traka u spektru PANI-EB. Sa druge strane, dve trake direktno povezane sa naelektrisanim strukturama i polaronskom rešetkom značajno su slabijeg intenziteta u spektru PANI-EB. Traka na 1335 cm^{-1} jedna je od najslabijih, dok se umesto trake na 1171 cm^{-1} javlja značajno sužena traka, slabijeg

¹ „~“ je oznaka za hemijsku vezu koja je između jednostruke i dvostruke veze.

intenziteta i pomerena ka manjim talasnim brojevima (1161 cm^{-1} , C–H savijajuće vibracije u ravni Q prstena [113,119]). U spektru PANI-EB prisutna je i nova traka na 1220 cm^{-1} usled C–N istežućih vibracija u B prstenu [116,120]. U oblasti talasnih brojeva ispod 1000 cm^{-1} prisutno je nekoliko traka na 838 , 780 i 746 cm^{-1} koje potiču od C–H vibracija i različitih deformacija u Q prstenu [113].



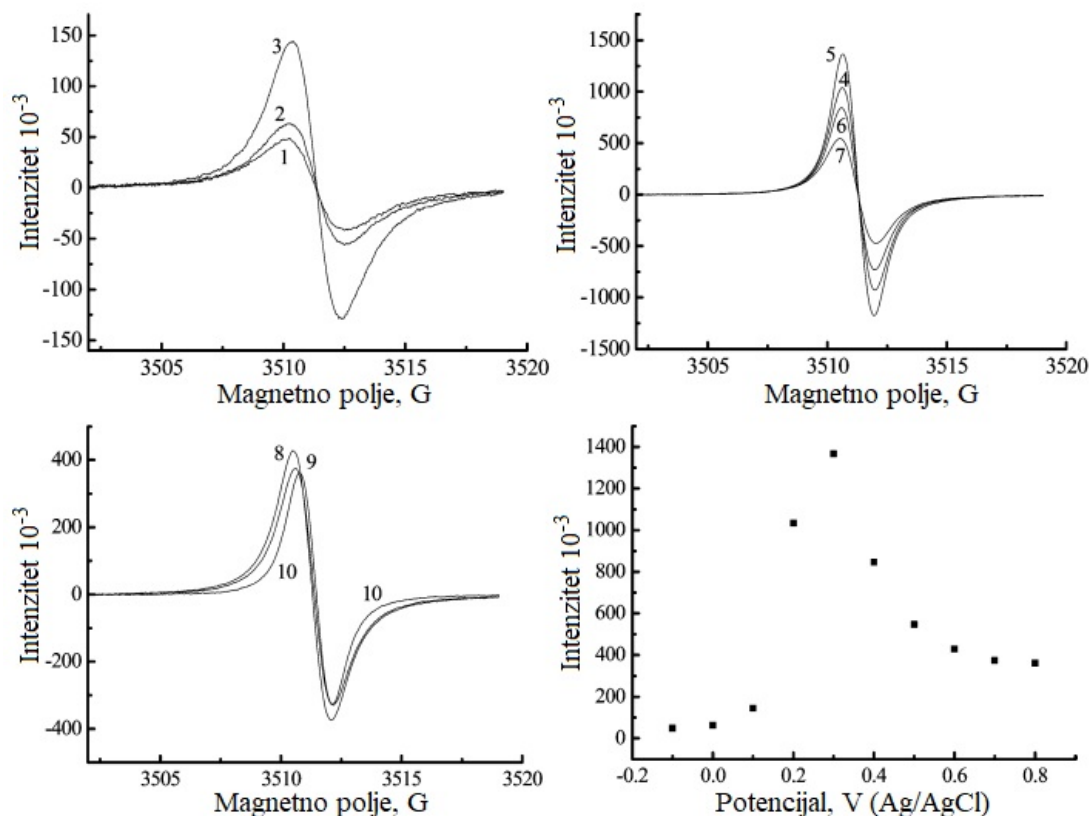
Slika 1.16. Ramanski spektri PANI-ES i PANI-EB filmova na kvarcnoj podlozi. Slika preuzeta i adaptirana sa dozvolom iz Encyclopedia of Polymer Science and Technology, Conducting Polymers: Polyaniline, autora J. Stejskal, M. Trchová, P. Bober, P. Humpolíček, V. Kašpárková, I. Sapurina, M.A. Shishov, M. Varga, 1-44. Copyright (2015) John Wiley & Sons.

Paramagnetna svojstva

Elektronska paramagnetna rezonantna (EPR) spektroskopija se široko koristi za proučavanje paramagnetnih svojstava PANI i drugih provodnih polimera, s obzirom da su nosioci naelektrisanja kod ovih jedinjenja polaroni, odnosno katjon-radikali, koji sadrže nesparene elektrone. Ova metoda je dala veliki doprinos prilikom proučavanja provodnog mehanizma provodnih polimera [121,122]. Pomoću *in situ* EPR/UV-Vis-NIR spektroelektrohemijskih merenja dobijeno je mnogo informacija o zavisnosti spinske gustine PANI od potencijala, pH i koncentracije kontra-anjona, kao i o međusobnoj konverziji između polarona i bipolarona u PANI [123–126]. Kao i kod ostalih provodnih polimera spinska gustina PANI zavisi od temperature, stepena dopiranja i protonacije. Spinska gustina u protonovanom PANI-ES dostiže 10^{20} – 10^{21} spin g^{-1} , dok je kod PANI-EB manja za nekoliko redova veličine, premda deprotonovana forma i dalje sadrži paramagnetne centre [127].

Mu i saradnici su vršili *in situ* EPR-elektrohemijska merenja PANI u rastvorima sa različitim pH vrednostima u širokom opsegu potencijala [125]. Na **slici 1.17.** prikazana je promena intenziteta EPR signala polianilina u 0,20 M rastvoru HCl sa primenjenim potencijalom. Intenzitet EPR signala je direktno proporcionalan spinskoj gustini, jer su parametri mase i zapremine PANI na elektrodi bili konstantni tokom celog eksperimenta. Na **slici 1.17.** može se videti da EPR spektri sadrže simetrični signal sa velikim odnosom signal/šum u širokom opsegu

potencijala. Intenzitet EPR signala raste sa povećanjem potencijala od -0,1 V do 0,3 V pri čemu dolazi do oksidacije leukoemeraldina do PANI-ES i stvaranja radikal katjona. Zapravo, kako raste nivo oksidacije, raste i spinska gustina. Prvi oksidacioni pik na CV se nalazi na 0,3 V u odnosu na Ag/AgCl elektrodu i tada je spinska gustina (odnosno intenzitet EPR signala) najveća (**slika 1.17**). Sa daljim povećanjem potencijala do 0,8 V intenzitet signala opada jer se polimer dalje oksiduje i postepeno se formira sve više bipolarona koji nemaju spin. Eksperimentalni rezultati istih merenja u rastvoru NaCl ukazuju da opseg potencijala za stvaranje nesparenih spinova i redoks aktivnost PANI zavisi od pH [125].



Slika 1.17. Uticaj primenjenih potencijala na EPR signal PANI u 0,20 M rastvoru HCl. Krive: (1) -0,1 V, (2) 0 V, (3) 0,1 V, (4) 0,2 V, (5) 0,3 V, (6) 0,4 V, (7) 0,5 V, (8) 0,6 V, (9) 0,7 V i (10) 0,8 V. Slika preuzeta i adaptirana sa dozvolom iz Journal of Physical Chemistry B, Influence of potential and temperature on the ESR spectra of polyaniline synthesized using the interface polymerization, autora F. Zhang, S. Mu, 114, 16687–16693. Copyright (2010) American Chemical Society.

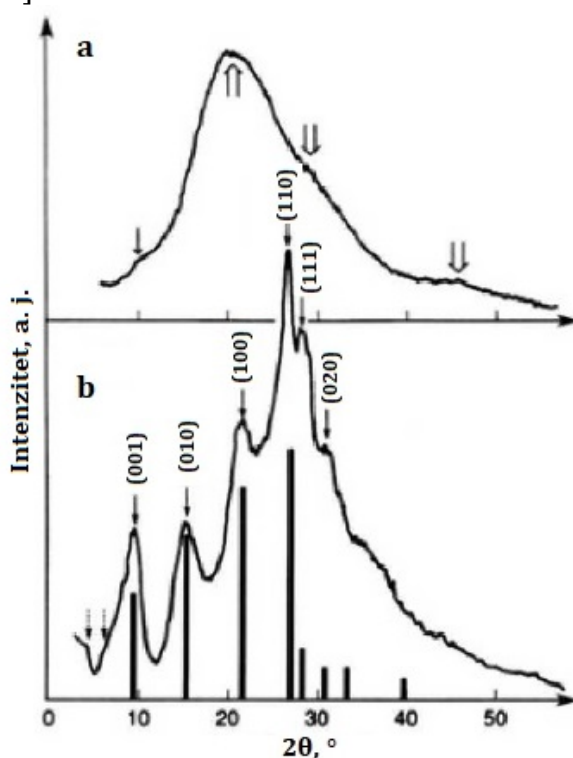
Za opisivanje prirode provodnog stanja u PANI od značaja je korelacija između spinske gustine i provodljivosti. Genoud i saradnici su pomoću istovremenog *in situ* EPR i merenja provodljivosti pokazali da maksimalna spinska susceptibilnost nije u direktnoj vezi sa najvećim provodljivostima, kao i da, suprotno najčešćim shvatanjima neprovodna stanja postoje i u kristalnim delovima PANI [128]. Nakon njih, i drugi istraživači su došli do sličnih zaključaka. Rao i saradnici su takođe ispitivali vezu između provodljivosti i spinske gustine različitih PANI soli [127]. Došli su do podataka da je, na primer, za PANI-HCl spinska gustina 10^{19} spin g^{-1} i za red veličine manja od spinske gustine PANI- H_3PO_4 (10^{20} spin g^{-1}), dok je provodljivost PANI-HCl ($2,31 \text{ S cm}^{-1}$) za dva reda veličine veća od provodljivosti PANI- H_3PO_4 ($7,33 \cdot 10^{-2} \text{ S cm}^{-1}$). Takođe, dve soli, PANI- H_3PO_4 i PANI- H_2SO_4 , sa uporedivim spinskim gustinama, imale su za gotovo dva reda veličine različitu provodljivost. Zaključeno je da provodljivosti uzorka PANI ne doprinose isključivo paramagnetni centri, jer ne postoji jasna korelacija između provodljivosti i spinske gustine. U PANI postoje i polaroni i bipolaroni. Polaroni su nosioci spina, a nosači

naelektrisanja su polaroni kao i bipolaroni. Stoga se prenos naelektrisanja ne može objasniti samo preko migracije paramagnetnih vrsta [127].

Kristalna struktura

Provodni PANI je delimično kristalni (semikristalni) polimer koji izgrađuju dve faze – potpuno uređena kristalna faza i neuređena amorfna faza. Kristalna struktura i stepen kristaliničnosti PANI najčešće se određuje metodom difrakcije X zračenja.

Pouget i saradnici napravili su detaljnu studiju kristaliničnosti PANI još 1991. godine [129], i ovo istraživanje je postalo referentna tačka za novije studije [130–133]. Oni su, između ostalog, ispitivali kristalnu strukturu PANI-ES sintetisanog direktnom polimerizacijom anilina u kiselj sredini, bilo elektrohemijski, bilo upotrebom hemijske oksidacije, i PANI-EB koji je dobijen deprotonovanjem sintetisane soli. Na **slici 1.18.** su prikazani difraktogrami obe forme PANI. Difraktogram EB (**slika 1.18a**) sadrži jednu intenzivnu široku refleksiju centriranu na $2\theta \sim 20^\circ$, sa ramenom na $2\theta \sim 30^\circ$ i slabu refleksiju na $2\theta \sim 45^\circ$. Ovako široki pojasevi na difraktogramu nazivaju se „amorfni halo“ i karakteristični su za difrakciju rentgenskih zraka na amorfim regionima u uzorku. Refleksija na $2\theta \sim 10^\circ$ (označena tankom strelicom na **slici 1.18a**), verovatno je posledica preostalih tragova PANI-ES u dedopiranom uzorku [129]. Difraktogram na **slici 1.18b** otkriva znatno veću kristaliničnost PANI-ES u odnosu na PANI-EB. Na široki amorfni halo centriran na 2θ oko 25° superponirani su oštri pikovi koji potiču od kristalne faze u uzorku. Stepem kristaliničnosti PANI-ES, procenjen deljenjem integrisanog intenziteta pikova iznad amornog haloa (koji potiču samo od kristalne faze) sa ukupnim intenzitetom rasejanja, iznosi približno 50% [129].

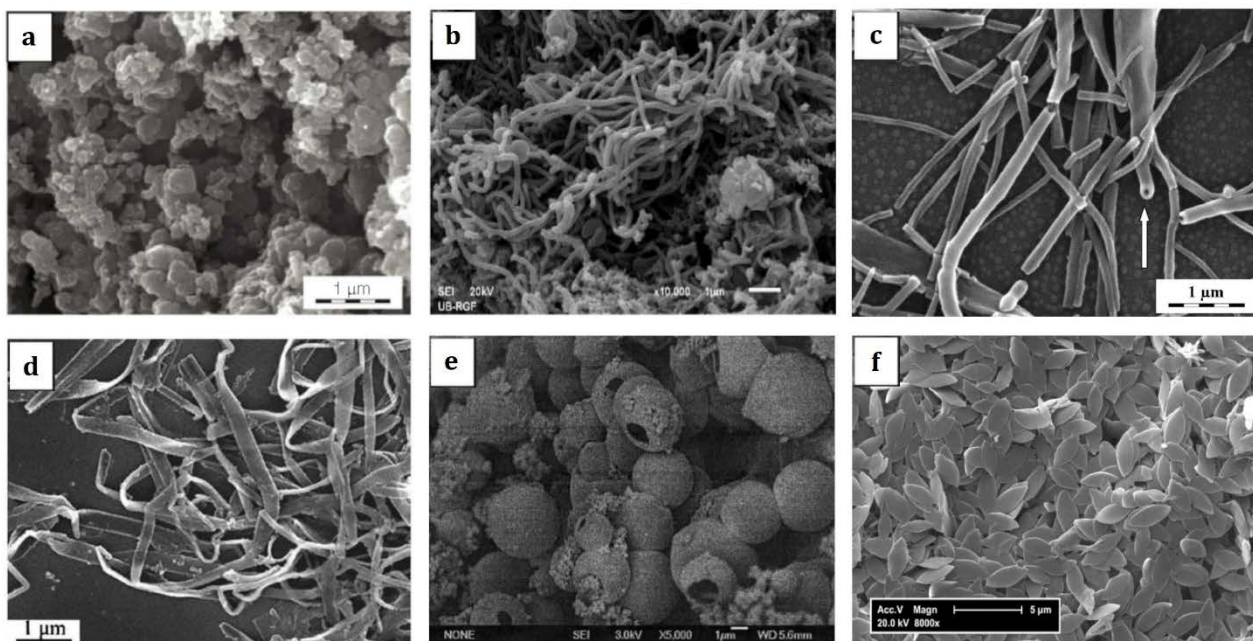


Slika 1.18. Difraktogrami **a)** PANI-EB (široke strelice pokazuju položaje maksimuma amorfne oblasti, a tanka strelica pokazuje refleksiju koja je najverovatnije posledica tragova ES) i **b)** PANI-ES (sa obeleženim kristalografskim ravnima). Slika preuzeta i adaptirana sa dozvolom iz *Macromolecules, X-ray Structure of Polyaniline*, autora J. Pouget, M. E. Józefowicz, A. J. Epstein, X. Tang, A. G. MacDiarmid, 24, 779-789. Copyright (1991) American Chemical Society.

Morfologija

PANI karakteristične granularne morfologije dobija se „standardnom“ metodom sinteze, oksidativnom polimerizacijom anilina sa APS u jako kiselim uslovima [134,135]. Pored toga, tipičnu morfologiju PANI čine i jednodimenzionalne nanostrukture – nanovlakna [136,137] i nanotube [138,139], koje se uglavnom dobijaju iz neutralnih ili blago kiselih rastvora. Međutim, do sada je razvijen i veliki broj specifičnih metoda za sintezu raznovrsnih supramolekulskih struktura PANI, kao što su: nanosfere, nanoštapići, nanotrake, nanoploče, mrežaste i trodimenzionalne nanostrukture nalik na latice cveća, rižu, ježa, šuplje nano i mikrosfere, itd. [140]. U prisustvu različitih stabilizatora mogu se sintetisati koloidne nanočestice PANI koje najčešće imaju jezgro-omotač (eng. core-shell) morfologiju [141]. U ovakvim strukturama jezgro je izgrađeno od polimera, a omotač od stabilizatora. Pojedine karakteristične i specifične morfologije PANI prikazane su na **slici 1.19**.

Često veoma složena morfologija PANI ukazuje da se supramolekulske strukture formiraju tokom procesa sinteze i rasta lanca, a ne reorganizacijom već formiranih lanaca. Neki istraživači za osnovu samoorganizacije smatraju uređenje nerastvorljivih heterocikličnih nukleata na bazi fenazina [142]. Zahvaljujući ograničenoj rastvorljivosti fenazina u vodi, njegovoj sposobnosti adsorpcije na različitim površinama, agregaciji u jednodimenzionalne slojeve stabilizovane π - π interakcijama, dolazi do heterofaznog rasta polimernih lanaca, koji je praćen stvaranjem vodoničnih veza između postojećih i rastućih lanaca. Na taj način izgrađuju se složene strukture sa dosta kristalnih delova. Ovim se može objasniti nastanak većeg broja vrsta supramolekularnih struktura PANI, ali i promena morfologije uzorka u zavisnosti od eksperimentalnih uslova.



Slika 1.19. SEM mikrofografije nekih supramolekulskih struktura PANI: a) granule; b) nanovlakna; c) nanotube; d) nanotrake; e) šuplje mikrosfere i f) nanolistići. Slike preuzete i adaptirane sa dozvolom iz referenci [137,138,143–146].

1.2b Metode sinteze

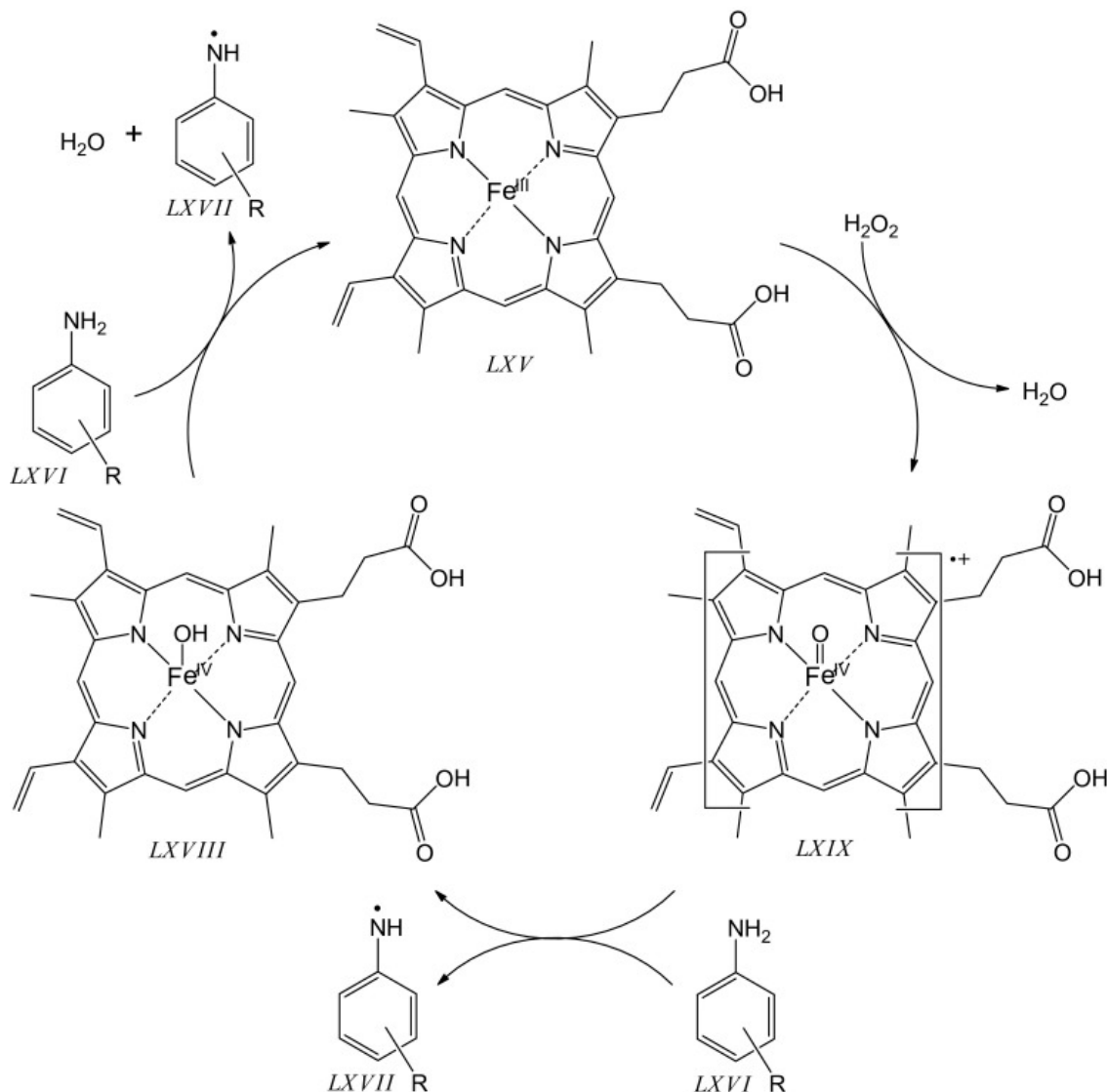
Klasičnim metodama sinteze PANI iz anilina smatraju se metode elektrohemijske [147–150] i hemijske [3,134,151,152] polimerizacije. Sa stanovišta masovne proizvodnje PANI, metode hemijske oksidativne polimerizacije imaju brojne prednosti u odnosu na elektrohemijske sinteze i veoma su široko istraživane. Mehanizam polimerizacije anilina intenzivno je eksperimentalno i teoretski proučavan, ali do danas još uvek nije u potpunosti objašnjen [3]. U procesima hemijske oksidativne polimerizacije najčešće korišćeni klasični oksidansi su APS, a pored toga primenjuju se i razni drugi oksidansi kao što su jedinjenja prelaznih i plemenitih metala, kalijum tiosulfat ($K_2S_2O_3$), kalijum dihromat ($K_2Cr_2O_7$), kalijum jodat KIO_3 itd. [3]. U ovim reakcijama oksidans se koristi u stehiometrijski neophodnom odnosu ili u višku. Stoga je za reakciju potrebna velika količina hemikalija za masovnu proizvodnju, što rezultuje brojnim problemima kao što su komplikovani procesi izdvajanja PANI iz reakcionih smeša i tretman kiselih nusproizvoda. Ovo je glavni nedostatak spomenutih oksidanata, sa stanovišta zaštite životne sredine i troškova proizvodnje. U daljem tekstu biće dat kratak pregled novijih ekološki poboljšanih pravaca za sintezu PANI.

Upotreba ekološki prihvatljivijih reagenasa, kao što su O_2 i H_2O_2 je perspektivna alternativa klasičnim oksidansima. Primena H_2O_2 u polimerizacijama anilina može biti idealno rešenje kada se ima u vidu da pritom nastaje voda kao jedini nusproizvod. Međutim, na sobnoj temperaturi reakcija oksidacije anilina sa H_2O_2 teče veoma sporo, pa su mnoga istraživanja posvećena razvoju katalitičkih sistema za poboljšanje kinetike ovog procesa. U tu svrhu korišćeno je nekoliko vrsta katalizatora: soli Fe^{2+} (Fentonov reagens) [153,154], soli Cu^{2+} , Mn^{2+} i drugih prelaznih metala (Fentonu-slični reagensi) [155–157] i enzimi tipa peroksidaze [5,7,158].

Tek devedesetih godina prošlog veka veći broj istraživača je počeo da se bavi ispitivanjem enzimatskih polimerizacija anilina. Samuelson i saradnici su među prvim pokazali da katalitički sistem peroksidaza rena (HRP)/ H_2O_2 u prisustvu sulfonovanog polistirena kao templata uspešno oksiduje anilin u slabo kiselom vodenom rastvoru i dovodi do stvaranja provodnog PANI-ES [159]. Do danas je enzim HRP najčešće korišćena oksidoreduktaza u enzimatskim polimerizacijama anilina i ostalih arilamina. Na **sluci 1.20**, prikazan je mehanizam oksidacije anilina i supstituisanih anilina katalisan sa HRP, još poznat kao „ciklus peroksidaze“ [5]. Kao i sve druge hem peroksidaze, HRP ima prostetičnu grupu gvožđe (III) protoporfirin IX (hem B, protohem IX) (LXV, **slika 1.20**) koja se nalazi na aktivnom mestu. Dvoelektronska oksidacija $Fe(III)$ sa H_2O_2 dovodi do stvaranja intermedijera I visokog oksidacionog stanja sa $Fe(IV)$ okso-feril-centrom i π -katjon radikalom porfirina (LXIX, **slika 1.20**). Zatim nagrađeni intermedijer I oksiduje aril amin ($ArNH_2$) (LXVI, **slika 1.20**) dajući intermedijer II (vrsta $Fe(IV)$ oksoferil, LXVIII, **slika 1.20**). Konačno, u poslednjem koraku intermedijer II oksiduje drugi supstrat $ArNH_2$ dajući prvobitni enzim sa $Fe(III)$, čime se zatvara ciklus [5]. Sveukupno, u jednom ciklusu peroksidaze oksiduju se dva molekula $ArNH_2$ do radikala $ArNH\cdot$ (LXVII, **slika 1.20**), troši se jedan molekul H_2O_2 , a dva molekula vode nastaju kao nusproizvodi [5].

Sintetički molekuli koji sadrže hem prostetičnu grupu mogu se primeniti za oksidaciju arilamina kao biomimetski katalizatori. Tokom proteklih par decenija jedan deo istraživanja se bavio primenom različito hemijski modifikovanog hematina kao biomimetskog katalizatora u sintezama polianilina [160–167]. Dodatkom templata u sistem prilikom polimerizacije može se postići dobijanje produkata sa tačno određenim osobinama. Tako su Roy i saradnici iskoristili lignosulfonat kao polianjonski templat u sistemu polietilen glikol hematin/anilin/ H_2O_2 za dobijanje PANI veoma dobrih osobina [168].

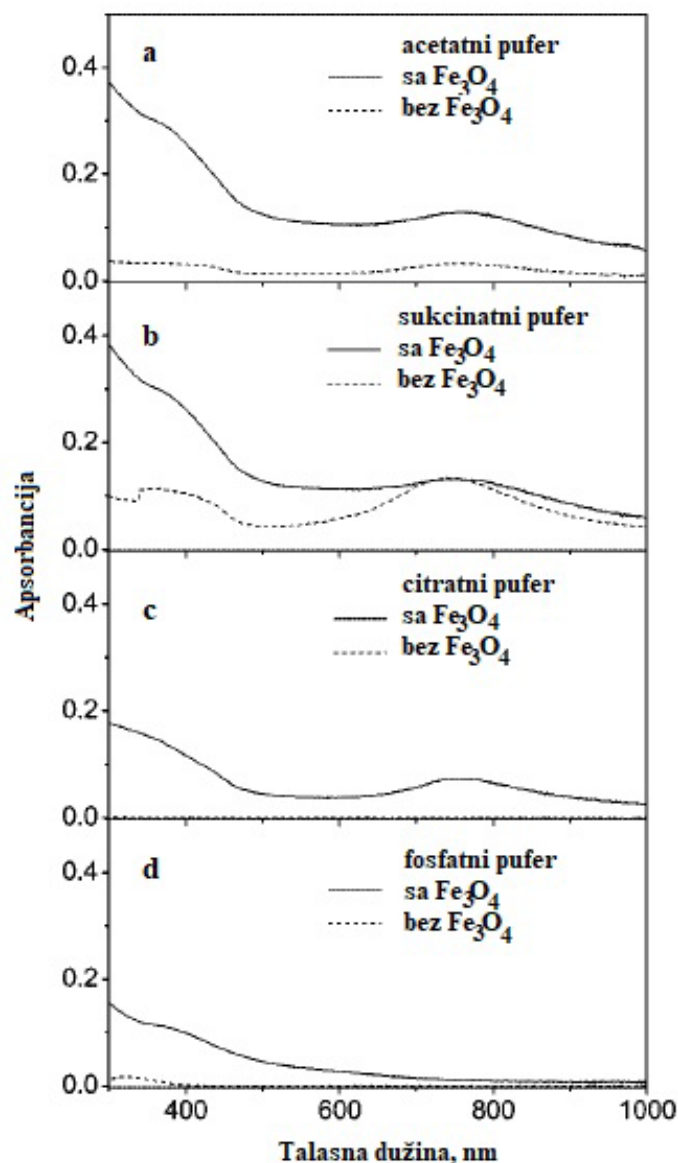
Li i saradnici su sintetisali PANI oksidativnom polimerizacijom anilina sa H_2O_2 u prisustvu gvožđe fosfata (FePOs) kao biomimetskih, peroksidazi sličnih katalizatora, uz polistiren sulfonat kao templat [169]. Rezultati su pokazali da provodljivost tako sintetisanog PANI u velikoj meri zavisi od pH, temperature i molarnih odnosa H_2O_2 i anilina. U poređenju sa prirodnim peroksidazama FePOs su pokazali bolje katalitičke osobine, a reakcije su izvođene pri pH = 1,5-2,6.



Slika 1.20. Ciklus peroksidaze za anilin (LXVI , $\text{R} = \text{H}$) i supstituisane aniline (LXVI). Hem B (LXV), supstituisani anilin radikal (LXVII), intermedijer II (LXVIII), intermedijer I (LXIX). Slika preuzeta i adaptirana sa dozvolom iz Chemical Papers, Enzymatic oligomerization and polymerization of arylamines: State of the art and perspectives, autora G. Ćirić-Marjanović, M. Milojević-Rakić, A. Janošević-Ležaić, S. Luginbühl, P. Walde, 71, 199-242. Copyright (2017) Springer.

Do sada se relativno malo radova fokusiralo na ekološki prihvatljive procese za dobijanje PANI u prisustvu nanomaterijala kao biomimetičkih katalizatora. Yang i saradnici sintetisali su kompozit PANI i nanočestica Fe_3O_4 pri masenom odnosu Fe_3O_4 /anilin 0,27, primenom poli (natrijum 4-stirensulfonata) kao mekog šablona (eng. template) u masenom odnosu sa anilinom 1:1, i uz H_2O_2 kao oksidans [81]. Na osnovu UV-Vis spektara su primetili da je prisustvo karboksilne kiseline u puferu bilo od presudnog značaja za dobijanje PANI u ovom sistemu (**slika 1.21**). Međutim, pri optimizovanim uslovima pH = 2,5, nanočestice Fe_3O_4 su delimično rastvorene, pa su Fe^{2+} i Fe^{3+} joni dostupni za katalizovanje reakcije anilina kao

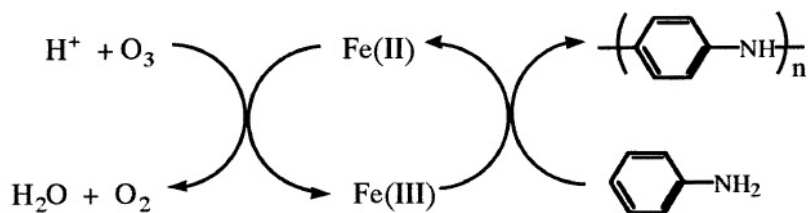
Fentonov ili Fentonu-slični reagens, ubrzavajući razgradnju H_2O_2 do hidroksilnih radikala. Autori su uočili da aktivnost slična peroksidazi potiče od sinergističkog katalizatorskog efekta karboksilne kiseline i Fe jona. Ipak, može se reći da su u ovom sistemu nanočestice Fe_3O_4 delovale kao biomimetski katalizator [81].



Slika 1.21. UV-Vis spektri reakcionih smeša PANI/ Fe_3O_4 u različitim puferima snimljeni na kraju reakcije ($t = 20$ h). Reakcije su izvođene na $\text{pH} = 2,5$ nakon dodatka H_2O_2 . Slika preuzeta i adaptirana sa dozvolom iz Journal of Physical Chemistry B, Polyaniline/ Fe_3O_4 Nanoparticle Composite: Synthesis and Reaction Mechanism, autora C. Yang, J. Du, Q. Peng, R. Qiao, W. Chen, C. Xu, Z. Shuai, M. Gao, 113, 5052–5058. Copyright (2009) American Chemical Society.

De Araujo i saradnici su za sintezu magnetnih nanokompozita PANI- Fe_3O_4 primenili kao oksidaciono sredstvo nanočestice Fe_3O_4 potpomognute UV zračenjem (bez dodatnog oksidansa) [170]. U ovom procesu nije bio potreban dodatni oksidans za polimerizaciju anilina. Pored toga, razvijeni su i drugi ekološki pristupi u kojima je vazduh iskorišćen kao oksidans u reakcijama polimerizacije anilina u prisustvu jona paladijuma [171] ili rutenijuma [172]. Toshima i saradnici su primenili Fe^{3+} /ozon (O_3) kao katalitički sistem katalizator/oksidans za sintezu PANI visoke provodljivosti [173]. Predloženi katalitički ciklus u ovom sistemu prikazan je na **slici 1.22**. Na početku joni gvožđa (III) mogu oksidovati anilin i redukovati se do gvožđa (II). Proizvedeni radikal katjoni anilina reaguju dalje sa anilinom i stvaraju dimere, oligomere i

na kraju PANI kroz višestepene reakcije. S druge strane, nastali Fe^{2+} joni bivaju oksidovani do Fe^{3+} pomoću ozona. Na ovaj način joni gvožđa djeluju kao katalizator, a ozon kao oksidans [173].



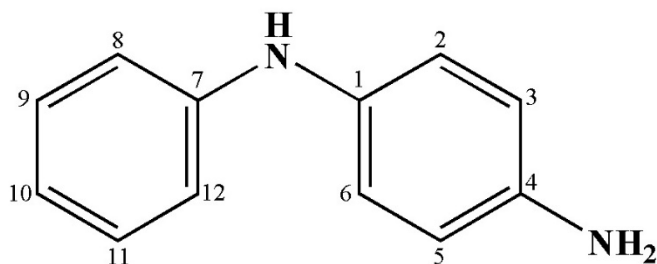
Slika 1.22. Katalitički ciklus oksidacije anilina sa $\text{Fe(III)}/\text{O}_3$. Slika preuzeta i adaptirana sa dozvolom iz Chemistry Letters, Novel synthesis of polyaniline using iron(III) catalyst and ozone, N. Toshima, H. Yan, M. Kajita, Y. Honda, N. Ohno, 12, 1428-1429. Copyright (2000) The Chemical Society of Japan.

Interesantno je da su Survade i saradnici sintetisali visokoprovodni PANI sa H_2O_2 bez upotrebe katalizatora, jednostavnim povećanjem jonske jačine reakcione smeše dodatkom 5 M NaCl [174]. Međutim, oksidacioni potencijal sistema sa 1 M HCl/5 M $\text{NaCl}_2/\text{H}_2\text{O}_2$ je 0,82 V, što još uvek nije dovoljno za pokretanje reakcije na sobnoj temperaturi. Zato je za iniciranje reakcije neophodno kratko zagrevanje do 50°C , nakon čega se sistem hladi do sobne temperature. Dobijena su nanovlakna PANI prilično visoke provodljivosti, $\sim 1\text{-}5\text{ S/cm}$, i spektroskopski slična standardnom PANI sintetisanom pomoću jačih oksidanata. Oni su predložili da se, pod odgovarajućim uslovima, dimer anilina spontano dimerizuje u anilin-tetramer-nanovlakna koja deluju kao seme koje inicira stvaranje nanovlakana. Pretpostavlja se da visoka jonska jačina favorizuje rast lanca tzv. glava-rep povezivanjem radikal katjona u odnosu na druge načine uparivanja slobodnih radikala (glava-glava ili rep-rep povezivanje) koji bi dali neželjene proizvode male molarne mase [174]. Na ovaj način visoka jonska jačina reakcione smeše istovremeno promoviše linearni rast lanca i nanovlaknastu morfologiju, kao i eliminiše potrebu za dodatkom katalizatora za aktiviranje H_2O_2 . Ista grupa istraživača je nedavno pokazala da primena 5 M CaCl_2 za povećavanje jonske jačine reakcione smeše umesto NaCl, značajno unapređuje proces polimerizacije [175]. U prisustvu 5 M CaCl_2 , oksidacioni potencijal sistema 1 M HCl/5 M $\text{CaCl}_2/\text{H}_2\text{O}_2$ se povećava na 0,93 V, što je dovoljno da započne polimerizaciju anilina bez dodatnog zagrevanja. Sistem oksidansa $\text{H}_2\text{O}_2/\text{CaCl}_2/\text{HCl}$ značajno povećava prinos reakcije (sa $\sim 20\%$ na preko 90%) i molekulsku masu polimera i omogućava polimerizacije širokog spektra derivata anilina koji mogu biti od značaja u različitim primenama. Anilin hidrohlorid je slabo rastvorljiv u 5 M CaCl_2 , pa se reakcija gotovo u celosti odvija u čvrstom stanju u prisustvu hipohloraste kiseline kao intermedijera i primarnog oksidansa, koji se formira *in situ* u ovom sistemu [175].

1.3. Poli(para-aminodifenilamin)

Para-aminodifenilamin (p-ADPA) je jedan od glavnih intermedijera u procesu oksidativne hemijske [3,134,151,176,177] i elektrohemijske [150] polimerizacije anilina, koji nastaje para (glava-rep, N-C) povezivanjem anilinskih jedinica (**slika 1.23**). Niži oksidacioni potencijal p-ADPA (0,5 V u odnosu na zasićenu kalomelovu elektrodu, ZKE) u odnosu na anilin (1,04 V/ZKE) je velika prednost u procesima oksidativne polimerizacije [178]. Stoga se pojavilo fundamentalno pitanje da li bi oksidacija p-ADPA kao polaznog molekula dovela do PANI, posebno u provodnom obliku, slično oksidaciji anilina. Zato je oksidativna polimerizacija p-ADPA pod različitim uslovima u velikoj meri eksperimentalno i teorijski proučavana. Po ovom

pitanju je sprovedeno više studija elektrohemijske [179–184] i hemijske [4,185,186] oksidativne polimerizacije p-ADPA.

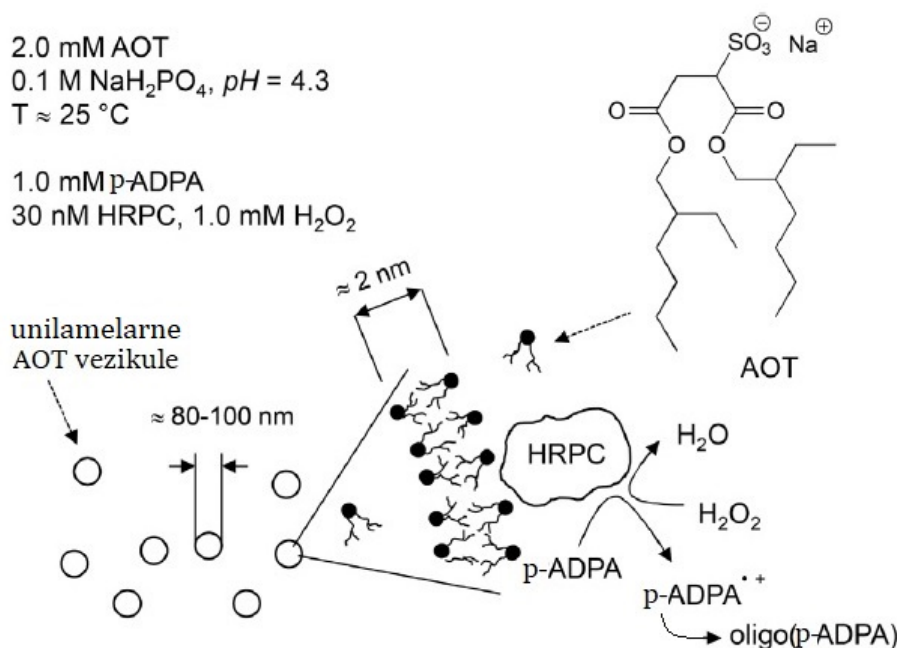


Slika 1.23. Para-aminodifenilamin.

Polimerizacije p-ADPA su najčešće izvođene u kiselim vodenim rastvorima. U zavisnosti od načina sinteze, istraživači su došli do nekoliko predloga molekulske strukture Poli(p-ADPA): lestvičasta struktura sa fenazinskim prstenovima [187], iminohinonoidna struktura nalik na Bandrovski-bazu [188], linearne strukture sa hidrazo [189] i azo vezama [190] i PANI-ES [191].

Ćirić-Marjanović i saradnici su eksperimentalno i teorijski proučavali oksidativnu polimerizaciju p-ADPA sa APS u kiselj sredini [4]. FTIR i Raman spektroskopske studije su potvrdile nastajanje linearnih oligomera p-ADPA sa $N_{\text{prim}}-C_{10}$ povezivanjem monomernih jedinica i prisustvo delokalizovanih polarona i segmenata nalik na PANI-ES. Najveća provodljivost proizvoda Poli(p-ADPA), $2,5 \times 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$, postignuta je pri molarnom odnosu [oksidans]/[monomer] 1,5, a molekulska masa je bila oko 10 puta manja od molekulske mase PANI sintetisanog na sličan način [192]. Na osnovu teorijskih proračuna predloženo je da se tokom oksidativne polimerizacije p-ADPA sa APS u fazi inicijacije formira protonovani N-fenil-1,4-benzohinondiimin koji dalje reaguje sa monoprotonovanim p-ADPA putem jednoelektronskog redoks procesa, generišući radikal katjon. Nastale vrste p-ADPA međusobno brzo reaguju rekombinacijom radikala, što dovodi do stvaranja intermedijera p-ADPA dimera. Dalja oksidacija linearnih p-ADPA oligomera dovodi do stvaranja proizvoda sličnih PANI-ES. Autori objašnjavaju da odsustvo radikal katjona aminodifenilamina i nitrenijum katjona u fazi inicijacije, kao i odsustvo visoko reaktivnih potpuno oksidovanih oligomernih vrsta sa neparnim brojem anilinskih jedinica u fazi propagacije, koje se smatraju ključnim za efikasan rast PANI lanca, mogu biti glavni razlozi za lošiju efikasnost oksidativne polimerizacije p-ADPA u pogledu nastanka proizvoda sličnog PANI-ES, u poređenju sa anilinom [4].

Potreba za smanjenjem negativnog uticaja hemijske industrije na životnu sredinu dovela je do razvoja novih ekoloških pravaca sinteze provodnih polimera. Tokom poslednje dve decenije enzimski katalizovane oksidativne polimerizacije arilamina [5] proučavane su kao ekološki prihvatljiv način sinteze. Pritom, veliki broj istraživanja je posvećen enzimatskim polimerizacijama p-ADPA [6,9,193–195]. Na primer, Luginbühl i saradnici su primenili izoenzim C peroksidaze rena (HRPC) kao katalizator za oksidaciju p-ADPA sa H_2O_2 [6]. Za dobijanje oligo(p-ADPA) u obliku polaronske forme PANI-ES u ovom sistemu ulogu mekog templata su imale anjonske vezikule AOT (natrijum bis(2-etilheksil)sulfosukcinat) prosečnog prečnika 80-100 nm. Stabilna suspenzija oligo(PADPA)–AOT vezikule sa visokim stepenom konverzije monomera i malim količinama HRPC dobijena je pri $\text{pH} = 4,3$ i 25°C . Autori su predložili da se monomer p-ADPA vezuje za negativno naelektrisanu površinu vezikula gde ga oksiduje HRPC, prethodno aktiviran sa H_2O_2 (**slika 1.24**). Tako nastaje p-ADPA $^{\bullet+}$ katjon radikal. Dalje, kuplovanjem ovih vrsta nastaje oligo(p-ADPA) [6]. In situ metode UV-Vis/NIR, ramanska i EPR spektroskopija ukazivale su na stvaranje provodnog proizvoda. Pomoću CV je otkriveno da elektroda modifikovana suspenzijom oligo(PADPA) pokazuje redoks aktivnost do $\text{pH} = 6$, što je veoma korisno za primene u uređajima kao što su elektrohemijski biosenzori [196].

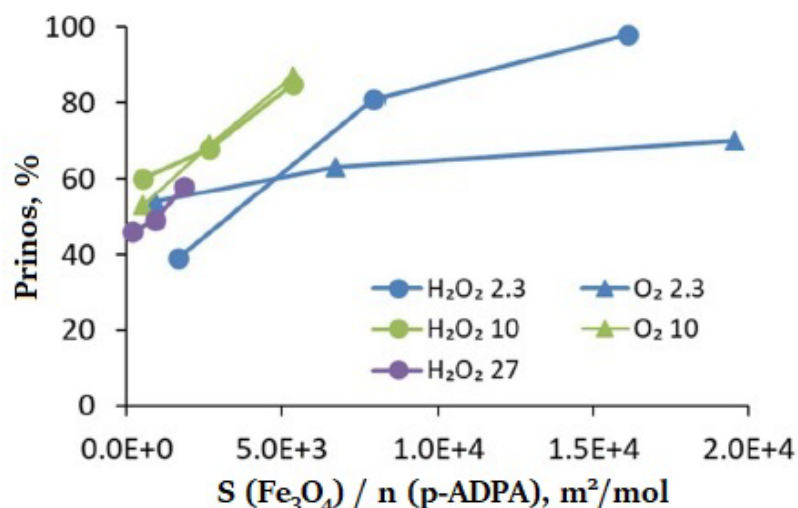


Slika 1.24. Šematski prikaz oksidacije p-ADPA u sistemu AOT/HRPC/ H_2O_2 sa optimalnim uslovima reakcije. Slika preuzeta i adaptirana sa dozvolom iz Synthetic Metals, The influence of anionic vesicles on the oligomerization of p-aminodiphenylamine catalyzed by horseradish peroxidase and hydrogen peroxide, autora S. Luginbühl, M. Milojević-Rakić, K. Junker, D. Bajuk-Bogdanović, I. Pašti, R. Kissner, G. Ćirić-Marjanović, P. Walde, 226, 89–103. Copyright (2017) Elsevier.

Kako bi se prevazišli nedostaci enzima kao katalizatora, razvijeni su novi postupci za oksidaciju p-ADPA u kojima se kao „zelene“ alternative u kombinaciji sa ekološki prihvatljivim oksidansima, O_2 i H_2O_2 , u ulozi katalizatora koriste Cu, CoFe_2O_4 , Fe_3O_4 [82,197–200].

Della Pina i saradnici su sintetisali superparamagnetne nanokompozite PANI/ Fe_3O_4 oksidacijom p-ADPA sa O_2 i H_2O_2 u prisustvu nanočestica Fe_3O_4 u čvrstom (prah) i u tečnom stanju (ferofluid) [82]. Oba agregatna stanja Fe_3O_4 pokazala su slično katalitičko ponašanje. Upotrebom O_2 kao oksidansa primećen je značajan katalitički efekat. Prinos proizvoda je za vreme od 3 dana porastao sa 9% na 68–69% prilikom smanjenja molskog odnosa p-ADPA/ Fe_3O_4 sa 681 na 5. Kada je H_2O_2 primenjen kao oksidaciono sredstvo, katalitički efekat je bio manji jer je polimerizacija p-ADPA tekla i u odsustvu katalizatora, sa prinosom od 40% nakon 24 h. Međutim, u prisustvu nanočestica Fe_3O_4 , pri molskom odnosu p-ADPA/ $\text{Fe}_3\text{O}_4 = 5$ prinos je povećan na 87–91%. Električna provodljivost ovako sintetisanih kompozita je bila oko 10^{-2} S cm^{-1} [82].

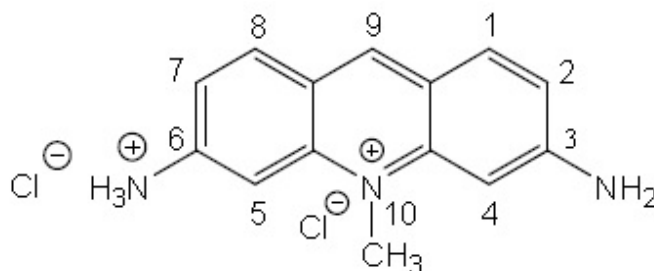
Nedavno je ista grupa naučnika proširila ovo istraživanje prateći uticaj veličine nanočestica Fe_3O_4 na njihovu katalitičku aktivnost i na elektromagnetna svojstva sintetisanih kompozita PANI/ Fe_3O_4 [200]. Rezultati pokazuju da nanočestice Fe_3O_4 prosečnog prečnika od 2,3 nm do 27 nm uspešno katalizuju oksidativnu polimerizaciju p-ADPA tako da formiraju kompozite PANI/ Fe_3O_4 . Prinosi su u svim slučajevima bili dovoljno visoki (**slika 1.25**) da bi bili od praktičnog značaja. Zavisnost prinosa od površine nanočestica Fe_3O_4 pokazuje da su one stabilne u reakcionim uslovima i da ne aglomerišu. Potvrđeno je i da katalitički efekat potiče od samog Fe_3O_4 (a ne od rastvorenih Fe^{3+} jona), kao i da Fe_3O_4 ima odlučujući uticaj na prinos reakcije polimerizacije [200].



Slika 1.25. Maseni prinos kompozita PANI/Fe₃O₄ prikazan u funkciji odnosa površine (S) nanočestica Fe₃O₄ i broja molova (n) p-ADPA. Slika preuzeta i adaptirana iz Chemical Papers, Size-dependent catalytic effect of magnetite nanoparticles in the synthesis of tunable magnetic polyaniline nanocomposites, autora E. Falletta, A. M. Ferretti, S. Mondini, C. Evangelisti, E. Capetti, E. S. Olivetti, L. Martino, C. Beatrice, G. Soares, M. Pasquale, C. Della Pina, A. Ponti. Copyright (2021) Springer.

1.4. Poliakriflavin

Akriflavin, komercijalno dostupan u vidu soli, hidroklorida (3,6-diamino-10-metilakridinijum hlorid hidroklorid, **slika 1.26**) je fluorescentna narandžasta boja i vrsta antiseptičkog sredstva za kožu i sluzokožu. Široko se koristi kao fotosenzibilizator [201], analitički reagens [202], pH indikator [203], u luminiscentnim senzorima [204], itd.

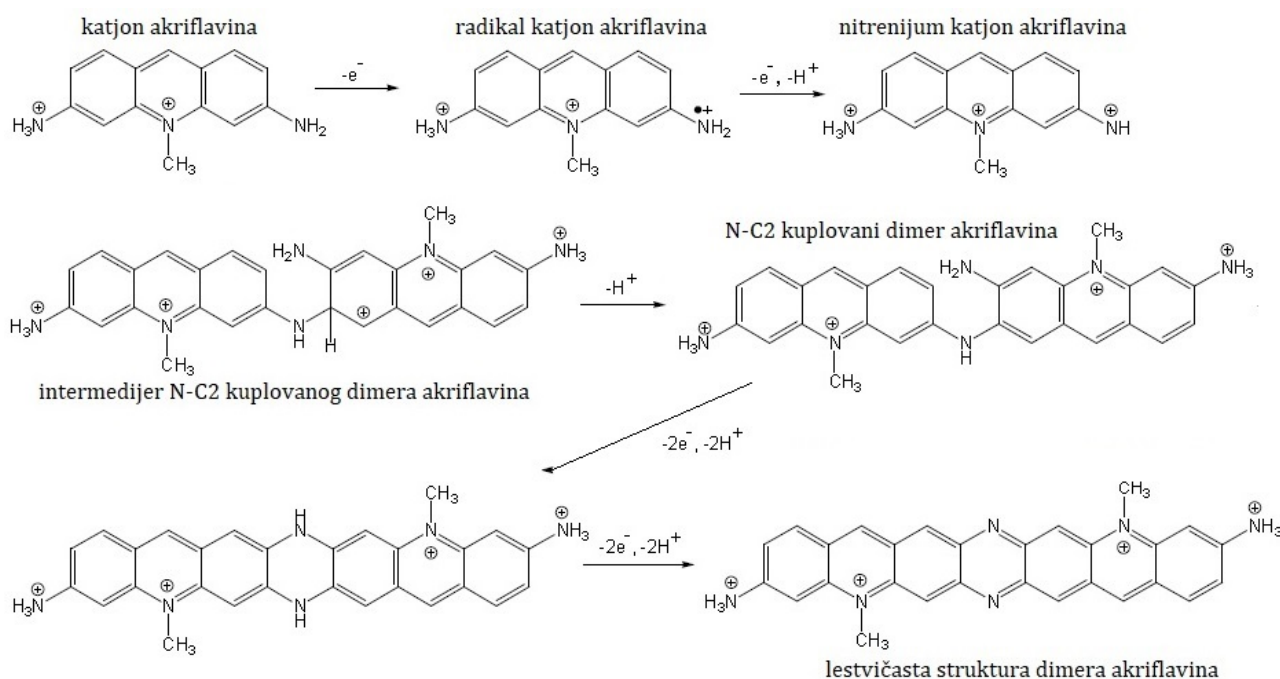


Slika 1.26. Akriflavin hidroklorid.

Iako je akriflavin jedan od obećavajućih monomera arilamina za primenu u reakcijama polimerizacije, njegova polimerizacija i dobijanje oligomernog/polimernog proizvoda, poliakriflavina (PAF), je retko proučavana. Nekoliko istraživanja se bavilo elektrohemijским sintezama PAF filmova i njihovom primenom za detekciju nikotinamid adenin dinukleotida (NADH), nitritnih i sulfatnih oksoaniona, askorbinske kiseline, dopamina [205–207], itd.

Marjanović i saradnici su po prvi put ispitali mogućnost polimerizacije akriflavin hidroklorida standardnom hemijskom oksidativnom polimerizacijom sa APS [208]. Rezultati FTIR spektroskopije ukazuju na formiranje fenazinskih prstenova u lestvičastim strukturama proizvoda polimerizacije. Na osnovu teorijskih proračuna autori predlažu da u fazi inicijacije nastaju akriflavin i proflavin nitrenijum katjoni (**slika 1.27**). Elektrofилnom aromatičnom

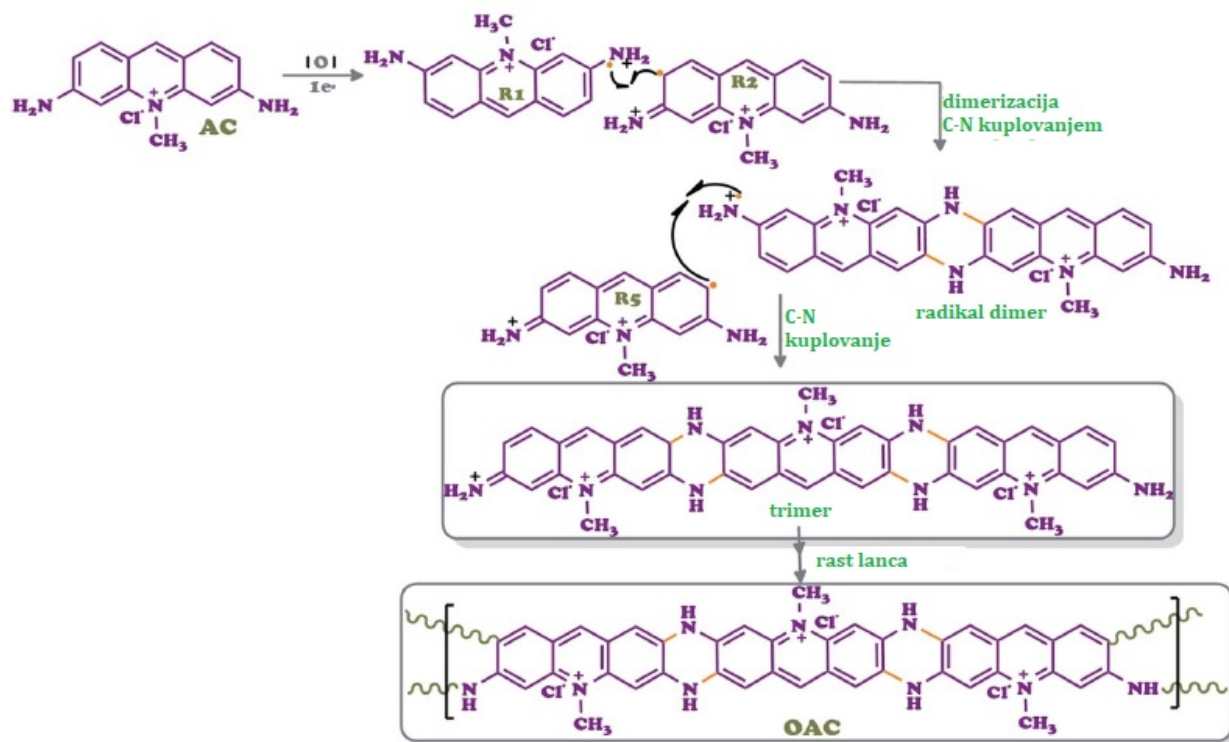
supstitucijom ovi katjoni dalje reaguju sa okolnim neoksidovanim molekulima i stvaraju najstabilnije intermedijere N-C2 kuplovanih dimera (diakriflavin, proflavin i akriflavin-proflavin). Ovi intermedijeri zatim lako oslobađaju protone formirajući odgovarajuće N-C2 povezane dimere (**slika 1.27**) [208].



Slika 1.27. Shematski prikaz dimerizacije akriflavina koji odgovara mehanizmu predloženom u radu Synthesis and characterization of polyacriflavine, B. Marjanović, G. Čirić-Marjanović. Radulović, I. Juranić, P. Holler, Materials Science Forum. 555 (2007) 503-508.

Molarne mase proizvoda imale su maksimalnu vrednost od oko 20000. PAF sintetisan pri molarnom odnosu oksidans/monomer 1,25 imao je provodljivost $2,8 \cdot 10^{-7} \text{ S cm}^{-1}$. Relativno niska provodljivost sintetisanih PAF objašnjena je prisustvom izolovanih polarona (katjon radikala) umesto provodne polaronske rešetke [208].

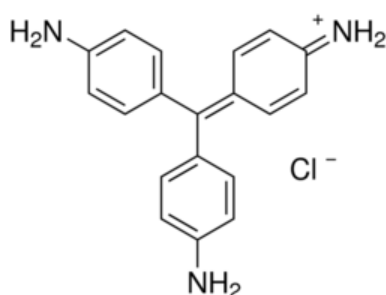
Noviji ekološki poboljšani pristup oksidaciji akriflavina objavili su nedavno Kolcu i saradnici [209]. Hemijskom oksidativnom polikondenzacijom akriflavina pomoću oksidansa H_2O_2 na 110°C bez upotrebe templata dobijen je oligoakriflavin male molekulske mase. Utvrđeno je da je prosečna molekulska masa oligomera 4950 Da, sa indeksom polidisperznosti 1,18. Predloženi mehanizam polimerizacije prikazan je na **slici 1.28**. Radikali akriflavina označeni sa R1 i R2 favorizuju stvaranje pirazinskog prstena tokom polimerizacije preko C-N kuplovanja dimera, što smanjuje energiju molekula zahvaljujući stvaranju aromatične strukture. Orto položaj se naknadno oksiduje i formira fenazinske strukture koje bi mogle dalje da učestvuju u naknadnom rastu lanca. Na ovaj način, oligomer koji sadrži fenazin je u stanju da pokrene rast lanca. Teorijski proračuni su pokazali da je intramolekulska ciklizacija termodinamički povoljna, što dovodi do stvaranja lestvičastih segmenata tokom oksidativne polimerizacije akriflavina [209]. Kombinovanom primenom spektroskopskih i spektroelektrohemijskih tehnika potvrđeno je da je struktura oligoakriflavina u osnovi lestvičasta sa fenazinskim prstenovima.



Slika 1.28. Predloženi mehanizam oksidacije akriflavina sa H_2O_2 . Slika preuzeta i adaptirana sa dozvolom iz RSC Advances, Synthesis, characterization and photovoltaic studies of oligo(acriflavine) via chemical oxidative polymerization, autora F. Kolcu, I. Kaya, 7, 8973-8984. Copyright (2017) The Royal Society of Chemistry.

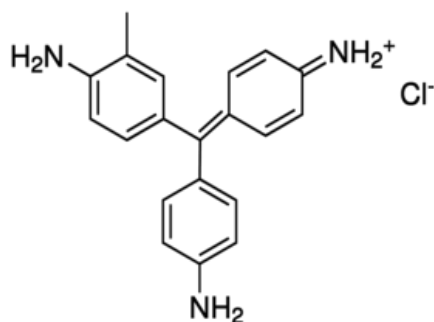
1.5. Pararozanilin hidrohlorid, fuksin bazni, i safranin O kao monomeri u reakcijama polimerizacije

Pararozanilin hidrohlorid (slika 1.29), poznat i kao parafuksin hidrohlorid, bazni crveni monohidrohlorid, 4,4'-(4-iminocikloheksa-2,5-dienilidenemetilen)dianilin hidrohlorid ili bazno crveno 9, je čvrsta supstanca crvene boje sa zelenim metalnim sjajem. Slabo je rastvoran u vodi i etru, a rastvoran je u etanolu, metanolu, benzil alkoholu i etilen glikol metil etru. Pripada bojama klase triarilmetana i koristi se za bojenje različitih vrsta materijala i proizvoda: papira, kože, tekstila, stakla, voskova i kozmetike, kao i za proizvodnju mastila i boja. U analitičkoj hemiji koristi se za detekciju: bromata, formaldehida, ozona, sulfita i sumpor dioksida [210–213]. Pararozanilin hidrohlorid je boja koja se u mikrobiologiji obično koristi za bojenje preparata, za bojenje bakterija, antitela ili drugih organizama [214,215]. Toksičan je i kancerogen, pa njegovo ispuštanje u prirodne tokove može izazvati ozbiljne probleme. Do sada nisu objavljena istraživanja o reakcijama polimerizacije pararozanilin hidrohlorida.



Slika 1.29. Pararozanilin hidrohlorid.

Fuksin bazni ili prema IUPAC nomenklaturi 4-[(4-aminofenil)-(4-imino-1-cikloheksa-2,5-dieniliden)metil]anilin hidroklorid, je triaminotriifenilmetan boja čija je struktura prikazana na **slici 1.30**. Široko se koristi kao sredstvo za bojenje tekstilnih i kožnih materijala i za bojenje bioloških tkiva [216]. Zapaljiv je i ima anestetička, baktericidna i fungicidna svojstva. Ispitivanja tankih filmova baznog fuksina na metalnim podlogama pokazala su da se ponaša kao poluprovodnik i da pored elektronske pokazuje i jonsku provodljivost [217].

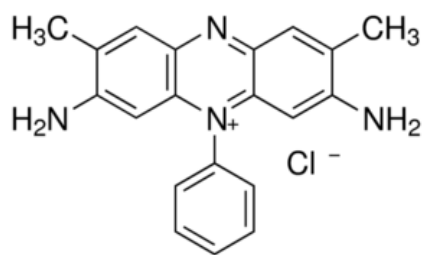


Slika 1.30. Fuksin bazni.

Fuksin bazni je elektrohemijski polimerizovan na elektrodi od staklastog ugljenika iz rastvora koji je sadržavao fosfatni pufer [218], a dobijeni film ispoljava reverzibilnu redoks aktivnost i veoma je stabilan u oblasti potencijala -0.6 do 0.9 V u odnosu na standardnu kalomelovu elektrodu (SCE). Modifikovana elektroda je korišćena za određivanje sadržaja dopamina u rastvoru i pritom je potvrđena visoka selektivnost i brz odgovor [218]. Poli(fuksin bazni) primenjen je i kao komponenta jon-selektivne elektrode [219]. Fuksin bazni je elektrohemijski polimerizovan na ugljeničnoj elektrodi, a zatim je dietilentriaminpentasilirćetna kiselina (DTPA) nanosena na površini elektrode reakcijom između DTPA i polimerizovanog fuksina. Tako je razvijena osetljiva mikroelektroda za određivanje malih količina hroma (III) u rastvorima [219].

N'Diaye i saradnici su istraživali kompozite polimerizovanog fuksina i višeslojnih ugljeničnih nanocevi (eng. multi-walled carbon nanotubes, MWCNT) [220]. Zapravo, oni su modifikovali MWCNT sa elektrohemijski i hemijski polimerizovanim fuksinom. Hemijska polimerizacija fuksina je vršena u vodenom rastvoru u prisustvu H_2O_2 kao oksidansa, uz mešanje 5 dana na sobnoj temperaturi. FTIR, ramanski i NMR spektri sintetisanog polifuksina ukazali su na povećanje veličine molekula i prisustvo vodoničnih veza, potvrđujući da je došlo do polimerizacije. Dobijeni kompoziti ispitivani su kao elektrode u elektrohemijskim kondenzatorima. Ciklični voltamogrami obe modifikovane elektrode pokazuju reverzibilne redoks procese koje ukazuju na pseudokapacitivno ponašanje i daju 2 puta veće kapacitete u odnosu na čisti MWCNT. Kompozit koji je sadržao polifuksin sintetisan jednostavnom hemijskom oksidacijom sa H_2O_2 , pokazivao je bolje performanse od elektropolimerizovanog fuksina u pogledu skladištenja naelektrisanja i brzine punjenja [220]. Ovi materijali su veoma stabilni, sa samo 5% gubitka početnog kapaciteta nakon 5000 ciklusa [220].

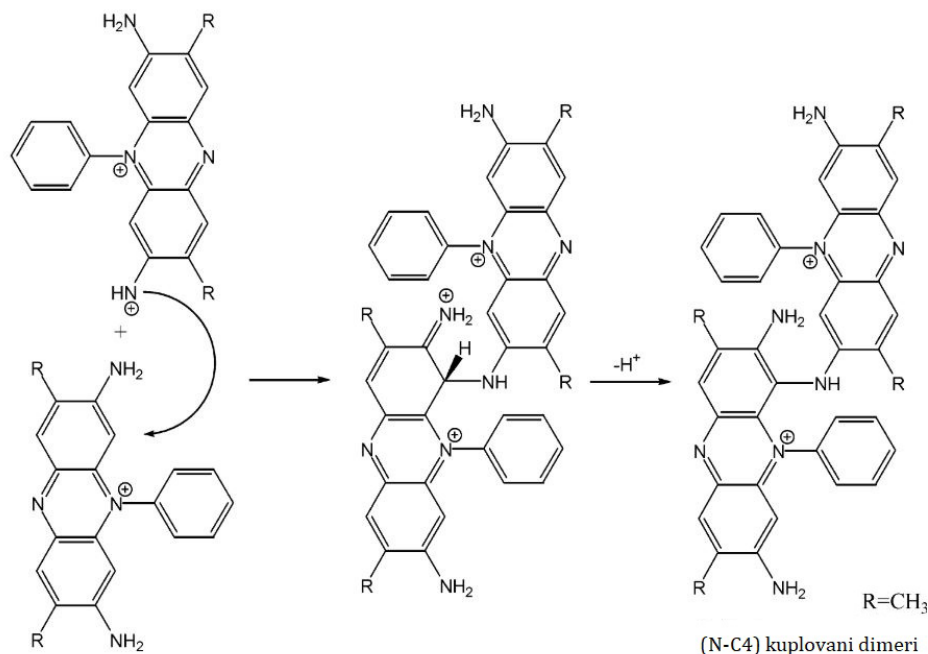
Safranin O (3,7-diamino-2,8-dimetil-5-fenilfenazinijum hlorid, safranin T, bazno crveno 2; **slika 1.29c**) je azonijumska crvena boja. Apsorpcioni spektar safranina sadrži maksimalnu apsorpciju na oko 530 nm, koja potiče od $n-\pi^*$ elektronskog prelaza [221]. Široko se koristi u papirnoj i farmaceutskoj industriji, u histologiji i citologiji kao kontrast u nekim protokolima bojenja, kao redoks indikator u analitičkoj hemiji. Redoks aktivnost safranina je posebno važna osobina za primenu u fotogalvanskim ćelijama u ulozi senzibilizatora [222].



Slika XX. Safranin O.

Među prvim oksidacijama safranina objavljena je jednoelektronska oksidacija pomoću specifičnih oksidacionih radikala tehnikom pulsne radiolize [223]. Istraživane su i mogućnosti oksidacije uz pomoć dihmata [224] i Fentonovog reagensa [225]. Ensafi i saradnici su određivali koncentraciju oksalne kiseline zahvaljujući njenom katalitičkom dejstvu u redoks reakciji safranina i dihmata u razblaženom rastvoru sumporne kiseline [224]. Reakciju su pratili fotometrijski merenjem smanjenja apsorbancije safranina na maksimalnoj talasnoj dužini od 530 nm. Malik je na osnovu kinetičkih ispitivanja pokazao da oksidacija safranina Fentonovim reagensom u prvom minutu reakcije proizvodi intermedijer koji je sposoban da formira kompleks sa Fe(III) [225]. Ovaj Fe(III)-organski kompleks katalizuje razgradnju H_2O_2 brže od feri akva-kompleksa i tako nastavlja oksidaciju safranina nakon reakcije u prvom minutu. Podaci o oksidaciji ukazali su da se safranin može najefikasnije oksidovati pri $pH \approx 3$ [225].

Ćirić-Marjanović i saradnici su izučavali oksidaciju safranina sa APS u kiselom vodenom rastvoru pri čemu su dobijeni oligomerni lanci prosečne molarne mase 4500 g mol^{-1} [226]. Na osnovu semiempirijskih kvantno-hemijskih proračuna MNDO-PM3 autori predlažu da nitrenijumski dikatjoni safranina predstavljaju glavne reaktivne vrste nastale u prvoj fazi oksidativne polimerizacije. Proračuni toplote formiranja intermedijera – trikatjon dimera safranina, doveli su do zaključka da prilikom reakcije u najvećoj meri dolazi do N-C4 (C6) kuplovanja (**slika 1.30**) [226].

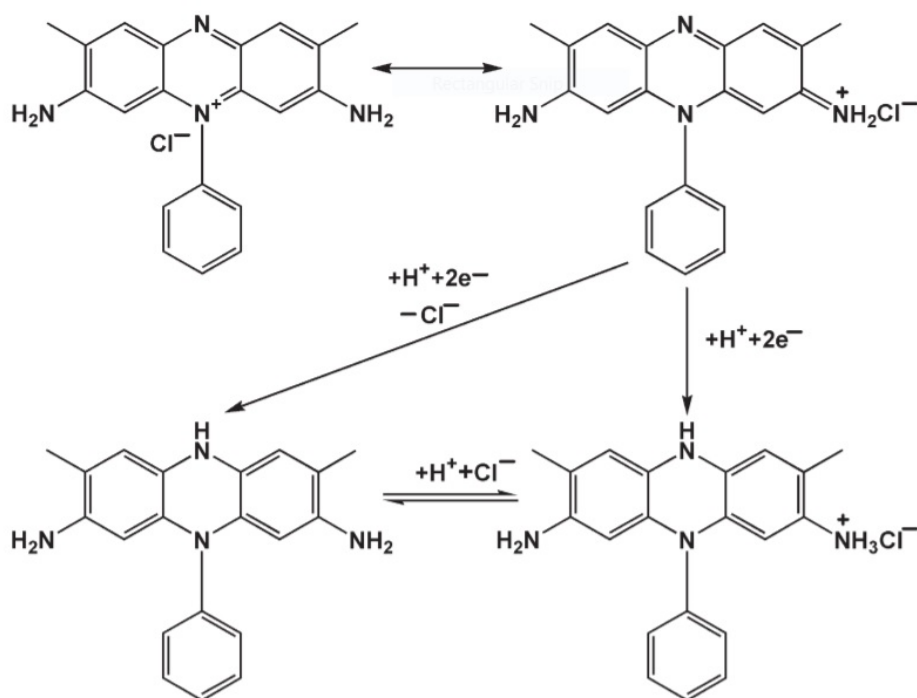


Slika 1.30. Glavni dimeri safranina dobijeni deprotonovanjem najstabilnijih intermedijera dimera trikatjona, nastalih reakcijom katjona safranina sa njihovim reaktivnim vrstama na nitrenijumsku dikaciju. Slika preuzeta i adaptirana sa dozvolom iz Physical Chemistry B, Chemical oxidative polymerization of safranines, autora G. Ćirić-Marjanović, N. V. Blinova, M. Trchova, J. Stejskal. 9, 2188-2199. Copyright (2007) American Chemical Society.

Slični UV-Vis spektri monomera safranina i neprovodnih produkata oksidacije otkrili su da su glavne hromoforske strukture sačuvane tokom oksidacije. FTIR i raman spektroskopska merenja su pokazala da osim preovlađujućih neoksidovanih monomernih jedinica, proizvodi polimerizacije safranina sadrže i iminohinonoidne i novoformirane jedinice fenazina [226].

Pored hemijskih oksidacija, a budući da je safranin elektroaktivni poliaromatični katjon, ispitivane su i elektrohemijske metode oksidacije. Većina elektrohemijskih istraživanja safranina usmerena je na njegovu elektropolimerizaciju na elektrodama od staklastog ugljenika pri čemu se dobijaju stabilni redoks aktivni filmovi. Elektropolimerizacije safranina na staklastom ugljeniku vršene su cikličnom voltametrijom u rastvorima fosfatnog pufera [227–232]. Elektrode modifikovane filmom polisafranina korišćene su u senzorima za detekciju 4-nitrofenola, epinefrina, mokraćne kiseline, dopamina, serotonina, butil parabena, gde su pokazale trenutni odgovor, visoku osetljivost, selektivnost i stabilnost [227–232].

Pauliukaite i saradnici su ispitivali elektrohemijske polimerizacije safranina na elektrodi od staklastog ugljenika iz rastvora nitrata pri različitim pH = 2,0, 5,5 i 7,0, i iz rastvora hlorida pH = 5,5 [227]. Dobijeni filmovi analizirani su cikličnom voltametrijom u različitim elektrolitima i ispitana je njihova morfologija pomoću skenirajuće elektronske mikroskopije. Iako se polimerizacija najbrže odvijala u rastvorima koji su imali pH = 5,5, najbolja elektrohemijska svojstva su pokazali filmovi deponovani iz rastvora sa pH = 2,0. Analiza cikličnih voltamograma pokazala je da su elektrohemijski procesi na modifikovanim elektrodama u najvećoj meri određeni površinskim reakcijama. Autori su pretpostavili sličan redoks mehanizam monomera i polimera safranina na osnovu toga što se njihovi oksidacioni i redukcioni pikovi u cikličnim voltamogramima preklapaju. Na **slici 1.31** je prikazan predloženi mehanizam elektrohemijskih reakcija safranina [227].



Slika 1.31. Predloženi mehanizam elektrohemijskih redoks reakcija safranina. Slika preuzeta i adaptirana sa dozvolom iz Thin Solid Films, Electrosynthesis and characterisation of poly(safranine T) electroactive polymer films, autora R. Pauliukaite, A. Selskiene, A. Malinauskas, C.M.A. Brett. 517, 5435–5441. Copyright (2009) Elsevier.

2. CILJ ISTRAŽIVANJA

Predmet ove doktorske disertacije je sinteza elektroprovodnog polimera polianilina i drugih poli(arilamina) novim unapređenim postupkom hemijske oksidativne polimerizacije koji se zasniva na primeni nanočestica magnetita (Fe_3O_4) kao katalizatora, kao i detaljna fizičko-hemijska karakterizacija sintetisanih polimera sa ciljem proučavanja njihove molekulske strukture, morfologije, električne provodljivosti, redoks aktivnosti i paramagnetnih svojstava. Pored toga, sinteza nanočestičnog Fe_3O_4 i njegova karakterizacija je takođe deo teze.

Prikazani literaturni pregled svedoči o ogromnom broju istraživanja koja se bave pronalaskom novih načina sinteze različitih poliarilamina sa ciljem da se pronađe najbolji odnos između kvaliteta dobijenog materijala i ekološke/ekonomske efikasnosti samog procesa sinteze. U ovoj tezi polimeri nekoliko arilamina će biti sintetisani jednostavnim, ekonomičnim i ekološki poboljšanim postupkom. Glavna ideja je da se koristi ekološki kompatibilno oksidaciono sredstvo koje prilikom reakcije sa monomerom ne obrazuje nusproizvode koje bi trebalo dodatno uklanjati (kao što je to slučaj sa npr. APS, široko korišćenim za polimerizaciju anilina i srodnih monomera). Upravo zato je vodonik peroksid odabran za osnovno oksidaciono sredstvo jer je ekološki najpodobniji oksidans, s obzirom da je proizvod njegove redukcije samo voda. Voda će takođe biti korišćena kao rastvarač u svim sintezama. Međutim, reakcija oksidacije monomera arilamina sa H_2O_2 teče veoma sporo na sobnoj temperaturi pa je neophodno u ovaj sistem dodati i katalizator. Na osnovu postojeće literature, sistem koji sadrži vrlo malu, katalitičku količinu nanočestica Fe_3O_4 i oksidans H_2O_2 , mogao bi kod ispitivanih reakcija imati delovanje slično delovanju enzima (biomimetsko). Zato je u ovim istraživanjima nanočesticama Fe_3O_4 data uloga katalizatora u procesu oksidativne polimerizacije arilamina vodonik-peroksidom kao glavnim oksidansom. U okviru ove teze nanočestice Fe_3O_4 će biti sintetisane modifikovanim postojećim postupkom i korišćene u veoma malim, katalitičkim količinama. Jedan od ciljeva istraživanja je da se da doprinos razumevanju mehanizma katalitičkog delovanja nanočestica Fe_3O_4 u ispitivanim reakcionim sistemima, pod različitim uslovima sinteze polimera arilamina.

U ovoj disertaciji biće varirani različiti parametri reakcija polimerizacije (vrsta monomera arilamina, vrsta i koncentracija oksidacionog sredstva, maseni odnos katalizatora i monomera, vreme reakcije polimerizacije) sa ciljem postizanja dobrog prinosa i što povoljnijih svojstava krajnjih polimernih proizvoda (prvenstveno dobijanje formi sa visokom električnom provodljivošću) kao i poboljšanja ekonomičnosti procesa. Pored ispitivanja reakcionih sistema sa katalizatorom – nanočesticama Fe_3O_4 , biće ispitani i odgovarajući sistemi bez katalizatora, kao referentni.

U cilju optimizacije procesa polimerizacije anilina pomoću sistema H_2O_2 /nanočestice Fe_3O_4 biće ispitan uticaj koncentracije oksidansa H_2O_2 , kao i dodatka male količine APS u rastvor H_2O_2 na tok reakcije polimerizacije i svojstva nastalih proizvoda, pri čemu bi, zahvaljujući njegovoj većoj oksidacionoj moći, APS imao ulogu inicijatora reakcije. Takođe, poznato je da različiti aromatični molekuli kada se dodaju u veoma malom procentu sistemu u kome se odvija hemijska ili elektrohemijaska oksidacija anilina mogu značajno ubrzati proces polimerizacije. Tako je poseban značaj dat optimizaciji sinteze elektroprovodnog PANI iz rastvora monomera koji pored osnovnog monomera anilina sadrži i male količine pojedinih arilamina (p-ADPA, akriflavin hidrohlorid, fuksin bazni, pararozanilin hidrohlorid i safranin O). Namera je utvrditi koji od primenjenih arilamina ima najbolji efekat na ubrzanje reakcije, svojstva i prinos proizvoda, a zatim najbolji sistem detaljnije ispitati i optimizovati. Pored toga, biće ispitan i uticaj vremena polimerizacije i masenog odnosa katalizatora i monomera na osobine proizvoda

i tok reakcije polimerizacije čistih monomera p-ADPA i akriflavin hidrohlorida. Cilj je takođe poboljšati vrednosti električnih provodljivosti polimera ovih arilamina u odnosu na one do sada ostvarene. Pritom je posebna pažnja posvećena polimerizaciji čistog p-ADPA. Uzimajući u obzir to da je p-ADPA jedan od najvažnijih intermedijera u reakciji polimerizacije anilina, namera je sintetisati proizvod poli(p-ADPA) koji je po strukturi i provodljivosti sličan PANI-ES formi, kao i porediti karakteristike produkata polimerizacija anilina i p-ADPA vršenih pod sličnim uslovima.

Sintetisani uzorci će biti detaljno okarakterisani većim brojem fizičko-hemijskih metoda među kojima su UV-Vis spektroskopija, infracrvena spektroskopija sa Furijeovom transformacijom (FTIR), ramanska i elektronska paramagnetna spektroskopija (EPR), rendgenska difraktometrija praha (XRPD), skenirajuća elektronska mikroskopija (SEM), ciklična voltametrija, a biće izmerena i njihova električna provodljivost. Ispitivanje uticaja uslova sinteza na osobine konačnih proizvoda pomoći će da se sagledaju moguća poboljšanja koja su od značaja u različitim primenama poli(arilamina).

Sveukupno, glavni cilj disertacije je doprinos razvoju novih metoda ekonomičnih i ekološki poboljšanih sinteza polianilina i drugih poli(arilamina) pri čemu će ovi novi polimerni materijali posedovati poželjna svojstva za različite primene, kao što su električna provodljivost, redoks aktivnost i paramagnetizam.

3. EKSPERIMENTALNI DEO

3.1. Hemikalije

Hemikalije korišćene u svim eksperimentima su komercijalni proizvodi najveće čistoće. Za sintezu Fe_3O_4 nanočestica kao prekursori Fe jona su korišćeni rastvori soli gvožđe(III)-hlorida heksahidrata ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, p.a. > 99 %, Centrohem, Srbija), gvožđe(II)-sulfata heptahidrata ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, p.a. > 99.5 %, Centrohem, Srbija) i amonijum hidroksid (NH_4OH , p.a. 25%, Centrohem, Srbija).

Polimerni materijali su pripremljeni iz rastvora monomera koji su, u zavisnosti od konkretnog sistema, sadržali: anilin (ani, $\text{C}_6\text{H}_7\text{N}$, p.a. > 99.5 %, Centrohem, Srbija), N-fenil-p-fenilendiamin (para-aminodifenilamin, p-ADPA, $\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{N}_2$, 98 %, Sigma Adrich), akriflavin hidrohlorid (3,6-diamino-10-metilakridinijum hlorid hidrohlorid, p.a. Centrohem, Srbija), pararozanilin hidrohlorid (monohidrohlorid 4,4'-[(4-iminocikloheksa-2,5-dien-1-iliden)metandiil]dianilina, $\text{C}_{19}\text{H}_{18}\text{ClN}_3$, p.a. Centrohem, Srbija), safranin O (3,7-diamino-2,8-dimetil-5-fenilfenazinijum hlorid, $\text{C}_{20}\text{H}_{19}\text{ClN}_4$, p.a. Centrohem, Srbija), fuksin bazni ($\text{C}_{20}\text{H}_{20}\text{ClN}_3$, p.a. Centrohem, Srbija) i hlorovodoničnu kiselinu (HCl, p.a. 36,5 %, Centrohem, Srbija). Anilin i p-ADPA su prije upotrebe dodatno prečišćeni (anilin je destilovan pod vakuumom, a p-ADPA je prvo transformisan u njegovu hidrohloridnu so, nakon čega sledi rekristalizacija p-ADPA hidrohlorida i konačna transformacija p-ADPA hidrohlorida nazad u p-ADPA) i čuvani na sobnoj temperaturi u atmosferi argona, dok su ostali arilamini korišćeni bez daljeg prečišćavanja.

Za pripremanje rastvora oksidansa korišćen je vodonik-peroksid (H_2O_2 , 30%, Carl Roth) i amonijum peroksidisulfat ($(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$, p.a. > 98 %, Centrohem, Srbija). Za ispiranje dobijenih taloga korišćeni su vodeni rastvor HCl i etanol ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, p.a. > 99,5 %, Centrohem, Srbija). Svi rastvori su pripremani u destilovanoj vodi kao rastvaraču.

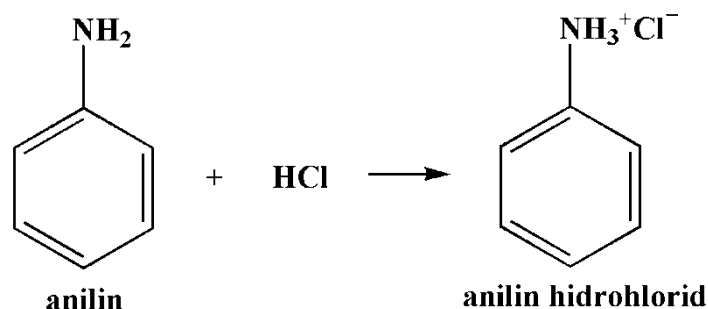
3.2. Sinteza nanočestica Fe_3O_4

Fe_3O_4 nanočestice su sintetisane modifikacijom postojeće jednostavne koprecipitacione metode [47] u kojoj su kao prekursori Fe jona korišćene soli gvožđe(III)-hlorid heksahidrat i gvožđe(II)-sulfat heptahidrat. $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (4,68 g) i $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (2,41 g) su rastvoreni u destilovanoj vodi (200 ml) i rastvor je intenzivno mešan na magnetnoj mešalici (≥ 500 rpm) u atmosferi azota barbotiranjem reakcione smeše tokom 1 h na temperaturi 70°C . Nakon toga, u rastvor je odjednom dodato 25 ml amonijum hidroksida (25%) i mešanje je nastavljeno tokom 1 h (pH = 9,2). Crni talog Fe_3O_4 nanočestica je formiran odmah nakon dodavanja NH_4OH . Po završetku reakcije talog je izdvojen uz pomoć magneta, ispran šest puta porcijama od 200 ml destilovane vode i sušen preko noći na 50°C .

3.3. Polimerizacije arilamina

3.3a Postupak polimerizacije anilina

U svim reakcijama polimerizacije anilina kao početni rastvor monomera korišćen je rastvor koji sadrži 0,2 M anilin hidrohlorid (formiran *in situ*, **slika 3.1**) i 0,2 M HCl, pripremljen rastvaranjem 1,824 ml anilina i 3,357 ml HCl u 100 ml destilovane vode.



Slika 3.1. *In situ* formiranje anilin hidrohlorida.

Sve polimerizacije su izvođene istim postupkom, na sobnoj temperaturi i pri početnom pH = 1. U cilju optimizacije procesa menjani su pojedini parametri (koncentracija i vrsta oksidansa, vreme polimerizacije (t_{pol}), količina katalizatora) dok je koncentracija anilina bila konstantna. Postupak sinteze započinje dodatkom određene mase Fe_3O_4 nanočestica (1,7 mg ili 17 mg) u rastvor monomera (60 ml) i tretiranjem ove suspenzije ultrazvukom 10 min. Nakon toga je rastvor oksidansa (60 ml) odjednom dodat u pripremljenu suspenziju, promešano staklenim štapićem i dalje je reakcija tekla bez mešanja. Dobijeni proizvodi su izdvajani filtracijom pomoću Bihnerovog levka i vodene vakuum pumpe, ispirani sa 100 ml destilovane vode, 100 ml 0,1 M HCl i 100 ml etanola i ostavljani preko noći da se suše na vazduhu. Zatim su fino sprášeni u avanu i 3 h sušeni pod vakuumom na 60 °C, nakon čega su čuvani u eksikatoru.

Kao oksidaciono sredstvo u prvoj seriji uzoraka korišćen je H_2O_2 . Kako bi se ispitao uticaj količine oksidacionog sredstva na osobine dobijenih proizvoda i odredili optimalni uslovi za dobijanje PANI najveće provodljivosti, varirana je koncentracija rastvora oksidansa i količina katalizatora, dok su koncentracija anilina, ukupna zapremina reakcione smeše i vreme polimerizacije, t_{pol} , (7 dana) bili uvek isti. Pritom su korišćeni rastvori H_2O_2 koncentracija 2 M, 1 M, 0,5 M i 0,25 M, tj. molski odnosi $[H_2O_2]/[ani]$ = 10, 5, 2,5 i 1,25, respektivno. U zavisnosti od količine dodatog katalizatora (1,7 mg i 17 mg), dobijene su dve vrste proizvoda, u daljem tekstu označene kao PANI/ Fe_3O_4 -I (maseni odnos $m(Fe_3O_4)/m(ani)$ = 0,0015, $m(Fe_3O_4)$ =1,7 mg) i PANI/ Fe_3O_4 -II (maseni odnos $m(Fe_3O_4)/m(ani)$ = 0,015, $m(Fe_3O_4)$ =17 mg), dok broj na kraju oznake svakog uzorka ukazuje na korišćeni molski odnos $[H_2O_2]/[ani]$ (npr. u oznaci PANI/ Fe_3O_4 -I_10 broj 10 označava da je molski odnos $[H_2O_2]/[anilin]$ =10), **tabela 3.1**.

Druga serija uzoraka sintetisana je na isti način, pri konstantnim uslovima koncentracije anilina, oksidansa i zapremine rastvora, dok je varirana količina katalizatora i vreme polimerizacije. U ovim sintezama korišćen je rastvor oksidansa (60 ml) koji sadrži 0,25 M H_2O_2 i 0,1 mM APS. Maseni odnosi $m(Fe_3O_4)/m(ani)$ bili su, kao i u prethodnoj seriji 0,0015 i 0,015, a t_{pol} je iznosilo 1 dan, 3 dana i 7 dana. U daljem tekstu, na ovaj način sintetisani materijali nose oznake PANI/ Fe_3O_4 -IA ($m(Fe_3O_4)/m(ani)$ = 0,0015) i PANI/ Fe_3O_4 -IIA ($m(Fe_3O_4)/m(ani)$ = 0,015), gde se A odnosi na prisustvo APS, **tabela 3.1**. Kontrolni reakcioni sistem, dobijen mešanjem rastvora monomera i oksidansa u navedenim koncentracijama/zapreminama ali bez dodavanja nanočestica Fe_3O_4 , takođe je proučen, radi poređenja.

Pregled oznaka svih uzoraka sintetisanih polimerizacijom čistog monomera anilina i odgovarajući uslovi sinteze dati su u **tabeli 3.1**.

Tabela 3.1. Pregled oznaka uzoraka dobijenih polimerizacijom anilina sa odgovarajućim uslovima sinteze ($c(\text{H}_2\text{O}_2)$ – koncentracija H_2O_2 u polaznoj reakcionoj smeši, $c(\text{APS})$ – koncentracija APS u polaznoj reakcionoj smeši, $m(\text{Fe}_3\text{O}_4)$ – masa nanočestičnog Fe_3O_4 , $[\text{H}_2\text{O}_2]/[\text{ani}]$ – molski odnos H_2O_2 i anilina, $m(\text{Fe}_3\text{O}_4)/m(\text{ani})$ – maseni odnos Fe_3O_4 i anilina, t_{pol} – vreme polimerizacije). Zajednički uslovi za sve uzorke su: koncentracija anilin hidrohlorida u polaznoj reakcionoj smeši, $c(\text{ani-HCl}) = 0,1 \text{ M}$, ukupna zapremina reakcione smeše, $V_{\text{uk}} = 120 \text{ ml}$, početno pH reakcione smeše, $\text{pH}_0 = 1$.

Oznaka uzorka	Oksidans	$c(\text{H}_2\text{O}_2)$, M	$[\text{H}_2\text{O}_2]/[\text{ani}]$	$c(\text{APS})$, mM	$m(\text{Fe}_3\text{O}_4)$, mg	$m(\text{Fe}_3\text{O}_4)/m(\text{ani})$	t_{pol} , dan
PANI/ Fe_3O_4 -I_10	H_2O_2	1	10	0	1,7	0,0015	7
PANI/ Fe_3O_4 -II_10	H_2O_2	1	10	0	17	0,015	7
PANI/ Fe_3O_4 -I_5	H_2O_2	0,5	5	0	1,7	0,0015	7
PANI/ Fe_3O_4 -II_5	H_2O_2	0,5	5	0	17	0,015	7
PANI/ Fe_3O_4 -I_2,5	H_2O_2	0,25	2,5	0	1,7	0,0015	7
PANI/ Fe_3O_4 -II_2,5	H_2O_2	0,25	2,5	0	17	0,015	7
PANI/ Fe_3O_4 -I_1,25	H_2O_2	0,125	1,25	0	1,7	0,0015	7
PANI/ Fe_3O_4 -II_1,25	H_2O_2	0,125	1,25	0	17	0,015	7
PANI/ Fe_3O_4 -IA(1)	$\text{H}_2\text{O}_2 + \text{APS}$	0,125	1,25	0,05	1,7	0,0015	1
PANI/ Fe_3O_4 -IA(3)	$\text{H}_2\text{O}_2 + \text{APS}$	0,125	1,25	0,05	1,7	0,0015	3
PANI/ Fe_3O_4 -IA(7)	$\text{H}_2\text{O}_2 + \text{APS}$	0,125	1,25	0,05	1,7	0,0015	7
PANI/ Fe_3O_4 -IIA(1)	$\text{H}_2\text{O}_2 + \text{APS}$	0,125	1,25	0,05	17	0,015	1
PANI/ Fe_3O_4 -IIA(3)	$\text{H}_2\text{O}_2 + \text{APS}$	0,125	1,25	0,05	17	0,015	3
PANI/ Fe_3O_4 -IIA(7)	$\text{H}_2\text{O}_2 + \text{APS}$	0,125	1,25	0,05	17	0,015	7
Kontrolni reakcioni sistem	$\text{H}_2\text{O}_2 + \text{APS}$	0,125	1,25	0,05	0	0	7

3.3b Postupak polimerizacije anilina u prisustvu arilamina

Kako bi se ispitao uticaj prisustva pojedinih arilamina na tok polimerizacije anilina i svojstva proizvoda, prethodno opisan postupak oksidacije anilina u **poglavlju 3.3a** je primenjen na isti način uz modifikaciju početnog rastvora monomera. Naime, u rastvor monomera čistog anilina dodat je 1 mol% određenog arilamina. Pri tome su korišćeni sledeći arilamini: p-ADPA, akriflavin hidrohlorid, fuksin bazni, pararozanilin hidrohlorid i safranin O. Tako je napravljena serija početnih rastvora 0,2 M anilin hidrohlorida i 0,2 M HCl, od kojih je svaki sadržao i 1 mol% odgovarajućeg arilamina (0,002 M). Ostali uslovi polimerizacije su bili isti u svim sistemima. Kao oksidans korišćen je rastvor koji je sadržavao 0,25 M H₂O₂ i 0,1 mM APS.

U tako pripremljenu seriju rastvora monomera (60 ml) dodato je po 1,7 mg nanočestica Fe₃O₄ i sistemi su izloženi ultrazvuku 10 min. Zatim je suspenzijama odjednom dodat rastvor oksidansa (60 ml, 0,25 M H₂O₂ i 0,1 mM APS). Sve reakcione smeše su promešane staklenim štapićem i reakcije su dalje tekle bez mešanja. Nakon 7 dana produkti su izdvojeni filtracijom i isprani sa 100 ml H₂O, 100 ml 0,1 M HCl i 100 ml etanola. Nakon sušenja na vazduhu pri sobnoj temperaturi, uzorci su sprášeni u avanu i dodatno sušeni 3h pod vakuumom na temperaturi 60 °C.

Odgovarajuće oznake uzoraka koje će biti korišćene u daljem tekstu date su u **tabeli 3.2**.

Tabela 3.2. Pregled oznaka uzoraka dobijenih polimerizacijom anilina u prisustvu različitih arilamina. Zajednički uslovi za sve uzorke su: koncentracija anilin hidrohlorida u polaznoj reakcionoj smeši, $c(\text{ani-HCl}) = 0,1 \text{ M}$, koncentracija arilamina u polaznoj reakcionoj smeši, $c(\text{arilamina}) = 0,001 \text{ M}$, masa Fe₃O₄ nanočestica, $m(\text{Fe}_3\text{O}_4) = 1,7 \text{ mg}$, maseni odnos $m(\text{Fe}_3\text{O}_4)/m(\text{ani}) = 0,0015$, koncentracija H₂O₂ u polaznoj reakcionoj smeši, $c(\text{H}_2\text{O}_2) = 0,125 \text{ M}$, koncentracija APS u polaznoj reakcionoj smeši, $c(\text{APS}) = 0,05 \text{ mM}$, molski odnos $[\text{H}_2\text{O}_2]/[\text{ani}] = 1,25$, ukupna zapremina reakcione smeše, $V_{\text{uk}} = 120 \text{ ml}$, početno pH reakcione smeše, $\text{pH}_0 = 1$, vreme polimerizacije, $t_{\text{pol}} = 7 \text{ dana}$.

Oznaka uzorka	Arilamin
PANI/Fe ₃ O ₄ _PA	p-ADPA
PANI/Fe ₃ O ₄ _AF	akriflavin hidrohlorid
PANI/Fe ₃ O ₄ _FK	fuksin
PANI/Fe ₃ O ₄ _PR	pararozanilin hidrohlorid
PANI/Fe ₃ O ₄ _SF	safranin

3.3c Postupak polimerizacije anilina u prisustvu *para*-aminodifenilamina

U okviru ove serije, polimerizacije su izvođene iz početnog rastvora monomera koji je sadržavao *in situ* formirani 0,2 M anilinhidrohlorid, 0,2 M HCl i 1 mol% p-ADPA ($[\text{p-ADPA}]/[\text{ani}] = 0,01$). U svim sintezama je kao oksidans korišćen rastvor koji sadrži 0,25 M H₂O₂ i 0,1 mM APS. Reakcije su izvođene na sobnoj temperaturi i pri početnom pH = 1. Ispitivan je uticaj količine katalizatora – nanočestica Fe₃O₄, koncentracije p-ADPA i vremena polimerizacije na tok reakcije i osobine proizvoda.

U svim eksperimentima na početku je određena količina Fe₃O₄ nanočestica (1,7 mg i 17 mg) dodata u 60 ml početnog rastvora monomera, i suspenzija je izložena ultrazvuku 10 minuta. Zatim je u pripremljenu suspenziju odjednom dodato 60 ml rastvora oksidansa i promešano

staklenim štapićem. Reakcije su dalje tekle bez mešanja. Produkti su izdvajani filtracijom nakon $t_{pol} = 2$ h, 24 h i 7 dana. Svi talozi su ispirani sa 100 ml destilovane vode i 2×100 ml 0,1 M HCl, sušeni preko noći na vazduhu, a zatim sprášeni u avanu i sušeni 3 h pod vakuumom na temperaturi 60 °C.

Kako bi se ispitao uticaj koncentracije p-ADPA u rastvoru monomera na tok reakcije polimerizacije i karakteristike proizvoda, na isti naćin i uz korišćenje istog oksidansa pripremljena su još dva sistema, sa različitim sadržajem Fe_3O_4 nanoćestica (1,7 mg i 17 mg), polazeći od rastvora monomera koji sadrži 10 mol% p-ADPA ($[p-ADPA]/[ani] = 0,1$). Vreme polimerizacije za ovu seriju uzoraka je bilo 24 h.

U **tabeli 3.3.** prikazan je pregled oznaka svih uzoraka sintetisanih iz rastvora monomera koji je pored anilina sadržao i odrećeni procenat p-ADPA, kao i odgovarajući uslovi sinteze. Brojevi 1 i 10 u oznakama oznaćavaju molski procenat dodatog p-ADPA.

Tabela 3.3. Pregled oznaka uzoraka dobijenih polimerizacijom smeše anilin/p-ADPA sa odgovarajućim uslovima sinteze ($c(p-ADPA)$ – koncentracija p-ADPA u polaznoj reakcionoj smeši, molski odnos $[p-ADPA]/[ani]$, $m(Fe_3O_4)$ – masa Fe_3O_4 , t_{pol} – vreme polimerizacije). Zajednićki uslovi za sve uzorke su: koncentracija anilin hidrohlorida u polaznoj reakcionoj smeši, $c(ani_HCl) = 0,1$ M, koncentracija H_2O_2 u polaznoj reakcionoj smeši, $c(H_2O_2) = 0,125$ M, koncentracija APS u polaznoj reakcionoj smeši, $c(APS) = 0,05$ mM, ukupna zapremina reakcione smeše, $V_{uk} = 120$ ml, poćetno pH reakcione smeše, $pH_0 = 1$.

Oznaka uzorka	$c(p-ADPA)$, M	$[p-ADPA]/[ani]$	$m(Fe_3O_4)$, mg	t_{pol}
PANI/ Fe_3O_4 -I_PA1	0,001	0,01	1,7	2 h
PANI/ Fe_3O_4 -II_PA1	0,001	0,01	17	2 h
PANI/ Fe_3O_4 -I_PA1	0,001	0,01	1,7	24 h
PANI/ Fe_3O_4 -II_PA1	0,001	0,01	17	24 h
PANI/ Fe_3O_4 -I_PA1	0,001	0,01	1,7	7 dana
PANI/ Fe_3O_4 -II_PA1	0,001	0,01	17	7 dana
PANI/ Fe_3O_4 -I_PA10	0,01	0,1	1,7	24 h
PANI/ Fe_3O_4 -II_PA10	0,01	0,1	17	24 h

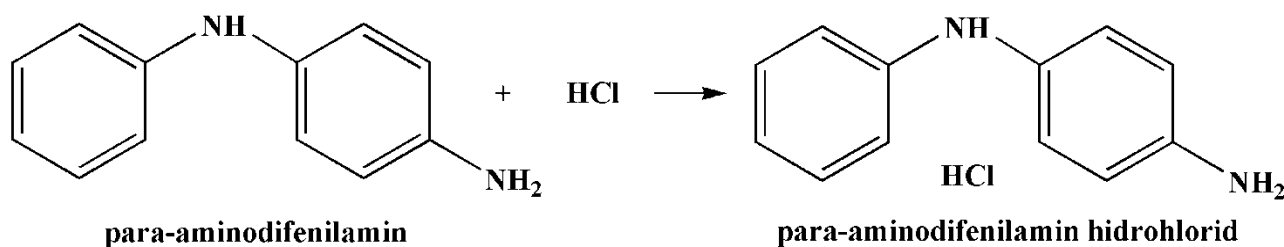
Prilikom izvoćdenja eksperimenata primećeno je da u svim rastvorima monomera (sa 1 i 10 mol% p-ADPA) nakon dodatka odrećene kolićine nanoćestica Fe_3O_4 poćinje reakcija oksidacije monomera još za vreme tretiranja ovih suspenzija ultrazvukom 10 min. To se uoćava pojavom karakteristićne tamnozelene boje PANI-ES u svim sistemima pre dodatka rastvora oksidansa. U daljem tekstu ovi sistemi bez dodatka oksidansa će imati istu oznaku kao i odgovarajući tj. uzorci sintetisani sa oksidansom uz dodatak * na kraju oznake. Pregled oznaka i odgovarajućih uslova sredine u ovim sistemima bez dodatog oksidansa dat je u **tabeli 3.4.** Konaćni proizvodi ovih reakcija nisu izolovani i nisu bili predmet ovog istraživanja, s obzirom na njihov mali prinos i zadate ciljeve teze, ali su promene kod ovih sistema sa vremenom praćene UV-Vis spektroskopijom radi poredjenja sa odgovarajućim sistemima koji sadrže oksidans.

Tabela 3.4. Pregled oznaka reakcionih sistema u kojima oksidacija anilina u prisustvu p-ADPA započinje bez dodatka oksidansa.

Oznaka reakcionog sistema	c(p-ADPA), M	[p-ADPA]/[ani]	m(Fe ₃ O ₄), mg
PANI/Fe ₃ O ₄ -I_PA1*	0,001	0,01	1,7
PANI/Fe ₃ O ₄ -II_PA1*	0,001	0,01	17
PANI/Fe ₃ O ₄ -I_PA10*	0,01	0,1	1,7
PANI/Fe ₃ O ₄ -II_PA10*	0,01	0,1	17

3.3d Postupak polimerizacije para-aminodifenilamina

U reakcijama polimerizacije p-ADPA, kojima su sintetisani uzorci Poli(p-ADPA)/Fe₃O₄, monomerni rastvor se sastojao od *in situ* dobijenog 0,04 M p-ADPA hidrohlorida i 0,2 M HCl (**Slika 3.2**). Ovaj rastvor je pripremljen u normalnom sudu od 50 ml tako što je u 10 ml 0,4 M HCl dodato 0,368 g p-ADPA, a zatim je dopunjeno do 50 ml sa 0,2 M HCl i mešano na magnetnoj mešalici do potpunog rastvaranja p-ADPA. Pre započinjanja reakcije rastvor je profiltriran kroz kvantitativni filter papir.

**Slika 3.2.** *In situ* formiranje p-ADPA hidrohlorida

U svim eksperimentima korišćen je vodeni rastvor oksidansa (50 ml) koji je sadržavao 0,05 M H₂O₂ i 0,02 mM APS. Polimerizacije p-ADPA su izvođene na sobnoj temperaturi, pri početnom pH = 1, a vreme reakcije je bilo 2 h. Da bi se ispitao uticaj količine katalizatora, nanočestica Fe₃O₄, na svojstva konačnih proizvoda, izvedene su dve reakcije, sa 1,7 mg i sa 17 mg Fe₃O₄ za koje su krajnji proizvodi u daljem tekstu označeni kao Poli(p-ADPA)/Fe₃O₄-I i Poli(p-ADPA)/Fe₃O₄-II, respektivno.

Na početku eksperimenta nanočestice Fe₃O₄ su dodate u rastvor monomera (50 ml) i dobijena suspenzija je tretirana ultrazvukom 10 minuta. Nakon toga, reakcija je započeta brzim dodatkom rastvora oksidansa (50 ml) u suspenziju, koja je zatim promešana staklenim štapićem i ostavljena da stoji bez daljeg mešanja. Posle 2 h, reakciona smeša je razblažena sa 400 ml 0,1 M HCl i reakcija je zaustavljena filtriranjem smeše pomoću Bihnerovog levka i vakuum pumpe. Dobijeni talozi su isprani sa 100 ml destilovane vode i 2×100 ml 0,1 M HCl. Na kraju su uzorci sušeni 3 h u vakuumu na 60 °C.

Kako bi se ispitao uticaj prisustva Fe₃O₄ nanočestica na tok/brzinu reakcije polimerizacije i osobine proizvoda, pripremljen je kontrolni reakcioni sistem bez nanočestica Fe₃O₄, i reakcija vršena pri istim ostalim uslovima sinteze korišćenim kod sistema sa dodatim Fe₃O₄ (u daljem tekstu ovaj proizvod označen je kao Poli(p-ADPA)).

U **tabeli 3.5.** navedene su oznake i odgovarajući uslovi sinteze uzoraka dobijenih oksidacijom monomera p-ADPA.

Tabela 3.5. Pregled oznaka uzoraka dobijenih polimerizacijom p-ADPA sa odgovarajućim uslovima sinteze ($m(\text{Fe}_3\text{O}_4)$ – masa Fe_3O_4 , maseni odnos $m(\text{Fe}_3\text{O}_4)/m(\text{p-ADPA})$). Zajednički uslovi za sve uzorke su: koncentracija p-ADPA hidrohlorida u polaznoj reakcionoj smeši, $c(\text{p-ADPA_HCl}) = 0,02 \text{ M}$, koncentracija H_2O_2 u polaznoj reakcionoj smeši, $c(\text{H}_2\text{O}_2) = 0,025 \text{ M}$, koncentracija APS u polaznoj reakcionoj smeši, $c(\text{APS}) = 0,01 \text{ mM}$, molski odnos $[\text{H}_2\text{O}_2]/[\text{p-ADPA}] = 1,25$, ukupna zapremina reakcione smeše, $V_{\text{uk}} = 100 \text{ ml}$, početno pH reakcione smeše, $\text{pH}_0 = 1$, vreme polimerizacije, $t_{\text{pol}} = 2 \text{ h}$.

Oznaka uzorka	$m(\text{Fe}_3\text{O}_4)$, mg	$m(\text{Fe}_3\text{O}_4)/m(\text{ani})$
Poli(p-ADPA)/ Fe_3O_4 -I	1,7	0,0046
Poli(p-ADPA)/ Fe_3O_4 -II	17	0,046
Poli(p-ADPA)	0	0

3.3e Postupak polimerizacije akriflavin hidrohlorida

Uzorci PAF/ Fe_3O_4 sintetisani su oksidativnom polimerizacijom iz polaznog rastvora koji je sadržao samo monomer akriflavin hidrohlorid (0,04 M) u 0,2 M HCl. Ovaj rastvor je pripremljen tako što je nakon dodavanja 1,0838 g akriflavin hidrohlorida normalni sud od 50 ml dopunjen do crte sa 0,2 M vodenim rastvorom HCl. Rastvor oksidansa (50 ml) koji je korišćen u svim sintezama je sadržavao 0,25 M H_2O_2 i 0,1 mM APS. Tokom eksperimenata ispitivan je uticaj vremena polimerizacije i količine katalizatora na osobine proizvoda i tok reakcije.

Polimerizacije akriflavin hidrohlorida su vršene na isti način kao i kod p-ADPA. U 50 ml rastvora monomera dodata je određena količina katalizatora (1,7 mg i 17 mg Fe_3O_4 nanočestica) i sistem je tretiran ultrazvukom 10 minuta. Zatim je u pripremljenu suspenziju monomera i katalizatora odjednom dodat rastvor oksidansa (50 ml), promešano je staklenim štapićem i sistemi su dalje ostavljani bez mešanja. Vremena polimerizacije su bila 4 dana i 7 dana, i tada su dobijeni proizvodi izdvajani filtracijom pomoću vakuum pumpe i ispirani sa 100 ml destilovane vode i $2 \times 100 \text{ ml}$ 0,1 M HCl. Nakon sušenja na vazduhu, uzorci su sprášeni u avanu i sušeni 3 h u vakuumu na 60°C .

U **tabeli 3.6.** dat je pregled oznaka sintetisanih uzoraka koji će biti korišćen u daljem tekstu, sa odgovarajućim uslovima sinteze.

Tabela 3.6. Pregled oznaka uzoraka dobijenih polimerizacijom akriflavin hidrohlorida sa odgovarajućim uslovima sinteze ($m(\text{Fe}_3\text{O}_4)$ – masa Fe_3O_4 , maseni odnos $m(\text{Fe}_3\text{O}_4)/m(\text{AF})$, t_{pol} – vreme polimerizacije). Zajednički uslovi za sve uzorke su: koncentracija akriflavin hidrohlorida u polaznoj reakcionoj smeši, $c(\text{AF_HCl}) = 0,02 \text{ M}$, koncentracija H_2O_2 u polaznoj reakcionoj smeši, $c(\text{H}_2\text{O}_2) = 0,125 \text{ M}$, koncentracija APS u polaznoj reakcionoj smeši, $c(\text{APS}) = 0,01 \text{ mM}$, molski odnos $[\text{H}_2\text{O}_2]/[\text{AF}] = 6,25$ ukupna zapremina reakcione smeše, $V_{\text{uk}} = 100 \text{ ml}$, početno pH reakcione smeše, $\text{pH}_0 = 1$.

Oznaka uzorka	$m(\text{Fe}_3\text{O}_4)$, mg	$m(\text{Fe}_3\text{O}_4)/m(\text{AF})$	t_{pol} , dan
PAF/ Fe_3O_4 -I(4)	1,7	0,0016	4
PAF/ Fe_3O_4 -I(7)	1,7	0,0016	7
PAF/ Fe_3O_4 -II(4)	17	0,016	4
PAF/ Fe_3O_4 -II(7)	17	0,016	7

3.4. Metode karakterizacije i uslovi merenja

- ♦ **UV-Vis-NIR spektroskopija.** UV-Vis-NIR spektri razblaženih suspenzija svih reakcionih smeša su mereni tokom reakcija polimerizacije u oblasti talasnih dužina 200-1100 nm pomoću Evolution 220 UV-Visible spektrofotometra (Thermo Scientific, USA). Prilikom merenja korišćena je kvarcna kiveta sa dužinom optičkog puta 1 mm. U slučaju Poli(p-ADPA)/Fe₃O₄ mereni su UV-Vis-NIR spektri suspenzija izolovanih praškastih proizvoda reakcije u 0,1 M HCl. Neposredno pre merenja, 2 mg uzorka Poli(p-ADPA)/Fe₃O₄ je dispergovano u 10 ml 0,1 M HCl i tretirano ultrazvukom 20 minuta.
- ♦ **Infracrvena spektroskopija sa Furijeovom transformacijom (FTIR).** Vibracioni FTIR spektri sprasanih uzoraka snimani su na Avatar 370 FT-IR spektrometru (Thermo Nicolet, USA) u oblasti talasnih brojeva 4000-400 cm⁻¹, sa 64 skana po spektru i pri rezoluciji 2 cm⁻¹. Svi spektri su snimljeni tehnikom KBr pastile. Pre merenja KBr je stopljen, fino sprasen u avanu i čuvan u eksikatoru. Za pripremu pastila homogenizovano je 1 mg uzorka i 150 mg KBr u avanu, a zatim je dobijena smeša presovana uz vakumiranje kalupa.
- ♦ **Ramanska spektroskopija.** Ramanski spektri sintetisanih uzoraka su snimljeni korišćenjem DXR Raman mikroskopa (Thermo Scientific, USA), opremljenog optičkim mikroskopom i CCD detektorom. Praškasti uzorci su smešteni na X-Y pokretni nosač i pobuđeni HeNe laserom (talasna dužina 633 nm, snaga lasera na uzorku 0,5 mV). Laserski zrak je fokusiran na uzorak objektivom uvećanja ×10. Rasejana svetlost je analizirana spektrografom sa rešetkom koja sadrži 600 ureza mm⁻¹. Vreme ekspozicije je bilo 30 s sa 10 ponavljanja po spektru. Svi spektri su korigovani na fluorescenciju pomoću softverskog paketa OMNIC.
- ♦ **Elektronska paramagnetna rezonantna (EPR) spektroskopija.** EPR spektri čvrstih uzoraka snimljeni su na EPR spektrometru Bruker Eleksys II, model E540, koristeći modulacionu amplitudu 2,0 G, modulacionu frekvenciju 100 kHz i mikrotalasnu snagu 6,325 mV. Izračunavanje spinske gustine vršeno je integrisanim standardnim postupkom proračuna, koristeći UNIX-based platformu Xepr razvijenu od strane Bruker Instruments Inc. U tu svrhu, uzorci su smešteni u specijalizovani nosač i upoređeni sa standardnim setom kalibracionih podataka. Kako bi se dobile najtačnije informacije, korišćen je Super High QE (SHQE) cavity rezonator sa veoma visokim Q faktorom ($Q > 25,000$). Korišćeni postupak izračunavanja broja spinova omogućava direktno određivanje broja nesparenih spinova u uzorku iz snimljenog EPR spektra. Parametri koji figurišu pri određivanju broja spinova su prikazani u jednačini 3.1 (parametri prikupljanja, fizičke dimenzije uzorka i karakteristična svojstva rezonatora):

$$N_s = \frac{D_I V}{P_{1/2} B_m Q c S (S+1) n_B f(B_1, B_m)} \quad (3.1)$$

gde je D_I dvostruki integral, V je zapremina uzorka, $P_{1/2}$ je snaga mikrotalasa na polovini zasićenja, B_m je modulaciona amplituda, Q je Q-faktor rezonatora, c je faktor kalibracije rezonatora, S je spin elektrona, n_B je Bolcmanov faktor, a $f(B_1, B_m)$ je profil polja rezonatora. Svi proračuni spinske gustine urađeni su tri puta i prikazane su prosečne vrednosti.

- ♦ **Skenirajuća elektronska mikroskopija (SEM).** Morfologija sintetisanih uzoraka proučena je pomoću elektronskog mikroskopa JEOL JSM-660LV. Pre snimanja, prah uzoraka je nanesen na lepljivu karbonsku traku i prevučen tankim slojem zlata pomoću naparivača LEICA SCD005 Sputter Coater.
- ♦ **Rendgenska difraktometrija praha (XRPD).** Praškasti uzorci su snimani difraktometrom X zračenja Rigaku Smartlab u θ - θ (uzorak u horizontalnom položaju) parafokusnoj Bragg-Brentano geometriji korišćenjem D/teX Ultra 250 strip detektora u 1D XRF supresionom modu sa $\text{CuK}\alpha_{1,2}$ izvorom zračenja ($U = 40 \text{ kV}$ i $I = 30 \text{ mA}$). Difraktogrami su snimljeni u oblasti uglova 2θ 5-70°, sa korakom 0,01°, brzinom sakupljanja podataka 2°/min. Nosač uzorka od monokristala silicijuma korišćen je kako bi se pozadinski signal sveo na minimum. Mikrostrukturni parametar (veličina kristala) za nanočestični Fe_3O_4 je određen pomoću Ritveldove analize korišćenjem Rigaku PDKSL 2.0 softverskog paketa.
- ♦ **Električna provodljivost.** Električna provodljivost uzoraka merena je korišćenjem LCR multimetra, model LCR-6100 (GV Instek, Tajvan) na sobnoj temperaturi i konstantnoj frekvenciji od 1,0 kHz. Merenja su vršena na pastilama koje su dobijene presovanjem 150 mg uzorka između dva klipa od nerđajućeg čelika. Tokom merenja, pastila je pomoću ručne hidraulične prese održavana na pritisku od ~4 MPa. Specifične provodljivosti (σ) uzoraka su izračunate pomoću jednačine 3.2:

$$\sigma = \frac{l}{R \cdot S} \quad (3.2)$$

gde je:

l – debljina tablete;

S – površina poprečnog preseka otvora kalupa u koji se stavlja uzorak (S za korišćeni kalup je 0,785 cm²) i

R – otpor koji se meri.

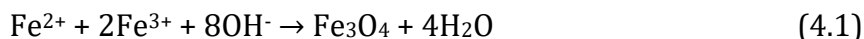
- ♦ **Ciklična voltametrija.** Redoks aktivnost pojedinih polimernih proizvoda ispitana je metodom ciklične voltametrije u troelektrodnoj elektrohemijskoj ćeliji. Kao referentna elektroda korišćena je zasićena kalomelova elektroda (ZKE), platinska folija imala je ulogu pomoćne elektrode, dok je radna elektroda bila pravougaona pločica od staklastog ugljenika na koju je nanesen ispitivani materijal. Za pripremu paste koja se nanosi na elektrodu od staklastog ugljenika kao vezivo je korišćen nafion u obliku 5% rastvora u etanolu/vodi. Ispitivani materijal mešan je sa rastvorom nafiona u masenom odnosu 95:5. Kako bi se obezbedila potrebna viskoznost paste dodato je nekoliko kapi 96% etanola i smeša je homogenizovana pomoću ultrazvuka oko 60 min. Tako pripremljena pasta nanosena je u tankom sloju na pločicu od staklastog ugljenika, koja je prethodno ispolirana i isprana destilovanom vodom i etanolom. Modifikovana elektroda sušena je na vazduhu do potpunog isparenja etanola. U svim merenjima je kao elektrolit korišćen 1 M vodeni rastvor HCl. Budući da su pikovi bili najbolje definisani i vidljivi pri brzini polarizacije od 5 mV·s⁻¹, ova vrednost je izabrana za sva merenja.

4. REZULTATI I DISKUSIJA

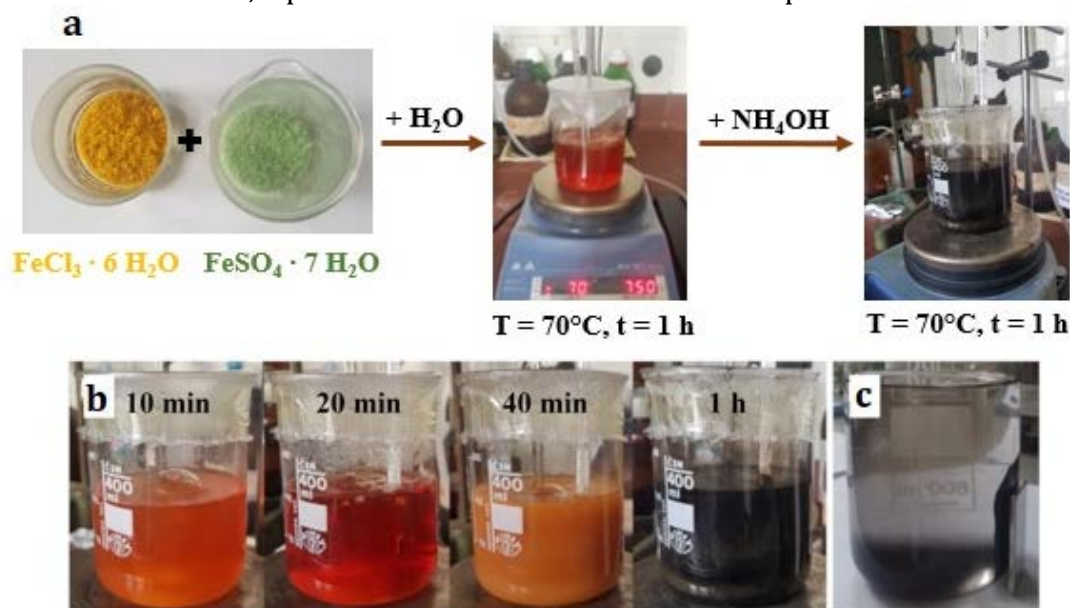
4.1. Fe₃O₄ nanočestice

4.1a Sinteza

Nanočestice Fe₃O₄ su sintetisane jednostavnom koprecipitacionom metodom prema jednačini 4.1:



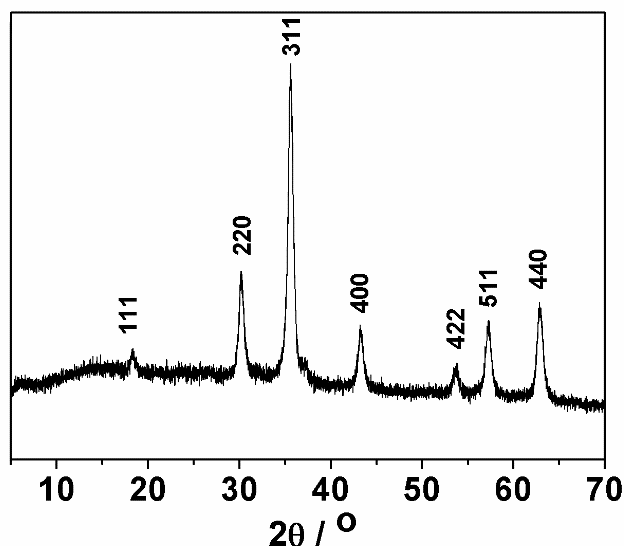
Proces sinteze nanočestica Fe₃O₄ je prikazan na **slici 4.1**. Sinteza započinje mešanjem rastvora dve soli Fe²⁺ i Fe³⁺ jona na magnetnoj mešalici na temperaturi 70 °C u atmosferi azota. Tokom prvih sat vremena trajanja reakcije reakciona smeša više puta menja boju (prikazano na **slici 4.1b** do 40 minuta). Neposredno pre dodavanja amonijaka, tj. do 1h od početka reakcije, rastvor je intenzivne narandžaste boje. Nakon 1h odjednom je dodato 25 ml NH₄OH kada skoro trenutno nastaje crni talog koji potiče od nanočestica magnetita (**slika 4.1b** za vreme 1 h). Nakon toga, reakcija traje još 60 min pri istim uslovima temperature i mešanja. Na kraju su sintetisane nanočestice Fe₃O₄ uspešno izdvojene delovanjem magneta na reakcionu smešu, što je prikazano na **slici 4.1c**, isprane destilovanom vodom i sušene preko noći na 50 °C.



Slika 4.1. a) Shematski prikaz sinteze nanočestica Fe₃O₄; b) Promene boje reakcionog sistema u različitim vremenima (označeno na slikama) tokom sinteze; c) odvajanje dobijenih nanočestica Fe₃O₄ pomoću magneta.

4.1b Rendgenostrukturalna analiza

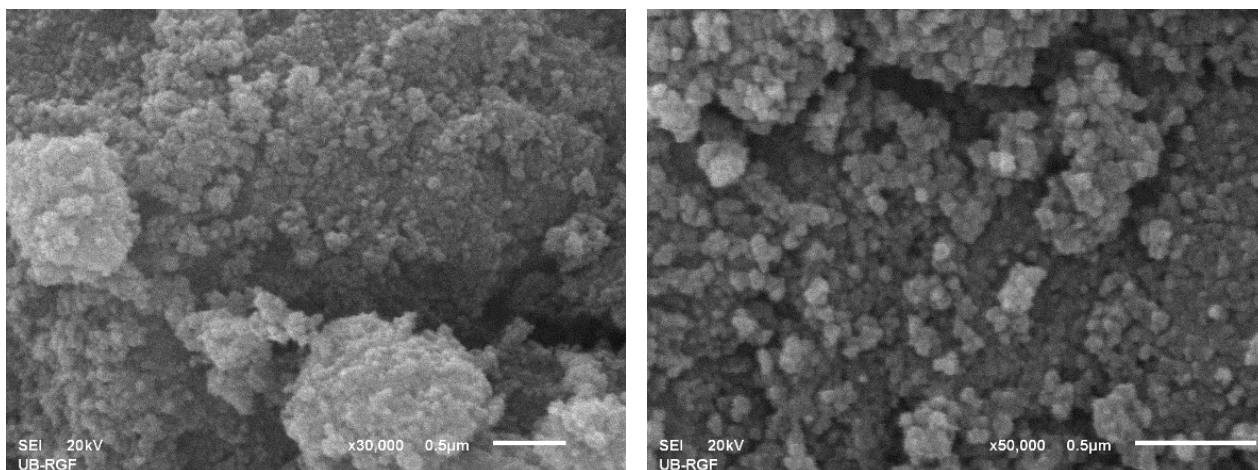
XRPD analiza je potvrdila da su sintetisane čiste Fe₃O₄ nanočestice. Difraktogram (**slika 4.2**) sadrži sve refleksije čistog magnetita sa spinelnom strukturom, na 2θ uglovima 18,3°, 30,2°, 35,5°, 43,3°, 53,6°, 57,2° i 62,8° [233–235]. Svi difrakcioni maksimumi su veoma oštri, pa se može zaključiti da je prisutna visoko kristalna struktura sa malim udelom amorfne faze. Pikovi su relativno široki što ukazuje na malu dimenziju kristalita, koja izračunata Ritveldovom metodom iznosi oko 16 nm.



Slika 4.2. Difraktogram praha sintetisanih nanočestica Fe_3O_4 .

4.1c Morfologija

SEM analiza praha je pri manjem uvećanju od x30000 pokazala veliki stepen aglomeracije čestica, što je karakteristično za nanočestice Fe_3O_4 . Na **slici 4.3.** sa uvećanjem x50000 jasnije se vidi da je uzorak morfološki prilično uniforman sa približno sfernim česticama veličine 10-50 nm.



Slika 4.3. SEM mikrografije sintetisanih nanočestica Fe_3O_4 pri uvećanjima x30000 (levo) i x50000 (desno).

4.2. Polimerizacije anilina uz oksidans H_2O_2

4.2a Tok polimerizacije – promena boje i UV-Vis-NIR spektri reakcione smeše

Zahvaljujući karakterističnim obojenjima različitih proizvoda reakcije oksidacije anilina, najjednostavniji način za praćenje toka reakcije zasniva se na promeni boje reakcione smeše. Kako bi se ispitao uticaj količine katalizatora i koncentracije oksidansa na tok reakcije

polimerizacije praćene su promene boje serije reakcionih sistema PANI/Fe₃O₄ u različitim vremenima tokom reakcije. Polazni rastvor monomera je bezbojan, a nakon dodatka određene količine nanočestica Fe₃O₄ i tretiranja ultrazvukom, nastale suspenzije su bledobraon (za sisteme sa 1,7 mg Fe₃O₄) i intenzivnije braon boje (za sisteme sa 17 mg Fe₃O₄) koja potiče od suspendovanih nanočestica. Na **slici 4.4.** su prikazane reakcione smeše nakon dodatka rastvora oksidansa. Može se videti da je reakcija brža u sistemima koji sadrže veću količinu nanočestica Fe₃O₄, što je i očekivano s obzirom da u ovim sistemima one imaju ulogu katalizatora. Promene boje sistema sa različitim početnim koncentracijama H₂O₂ (molskim odnosima [H₂O₂]/[ani]) a sa istom količinom katalizatora nisu uvek iste i dešavaju se različitom brzinom.

U sistemima sa molskim odnosom [H₂O₂]/[ani] = 10 (**slike 4.4a i b**) nakon određenog vremena formira se braon talog koji potiče od oligomernih vrsta iznad kojih ostaje tamnobraon ili crveni rastvor. U reakcionoj smeši PANI/Fe₃O₄-II_10 (**slika 4.4b**) već nakon 45 min prisutna je veća količina braon taloga, dok je kod PANI/Fe₃O₄-I_10 (**slika 4.4a**) tek za t_{pol} duža od 4 h suspenzija poprimila nešto tamniju braon boju. Može se primetiti i manja količina zelenkastog taloga oko jednog dela nanočestica Fe₃O₄ koje su se nakupile pri sredini suda. Do t_{pol} = 7 dana, u reakcionoj smeši sa manjom količinom magnetita, PANI/Fe₃O₄-I_10, i dalje je prisutan tamnobraon talog, a rastvor iznad njega je tamnocrvene boje, dok je na površini tečnosti prisutna pena od proizvoda svetlozelene boje koja se lepi za zidove suda. Iste promene su zabeležene i kod sistema PANI/Fe₃O₄-II_10, ali reakciona smeša nema crvene tonove. Crvena boja kod PANI/Fe₃O₄-I_10 može poticati od rastvorenih oligomera koji sadrže safraninske (N-fenilfenazinske) strukturne jedinice, nastale oksidativnom intramolekulskom ciklizacijom razgranatih oligomera (poznato je npr. da su rastvori safranina O i fenosafranina crvene boje [177,226]. Smanjeno prisustvo crvenog obojenja kod reakcionog sistema sa više magnetita, PANI/Fe₃O₄-II_10, ukazuje na brže odigravanje reakcije i formiranje dužih polimernih lanaca koji nisu rastvorni u vodi. Međutim u oba slučaja sa [H₂O₂]/[ani] = 10 ni nakon t_{pol} = 7 dana ne nastaje zelena boja reakcionog sistema karakteristična za provodnu formu PANI/ES.

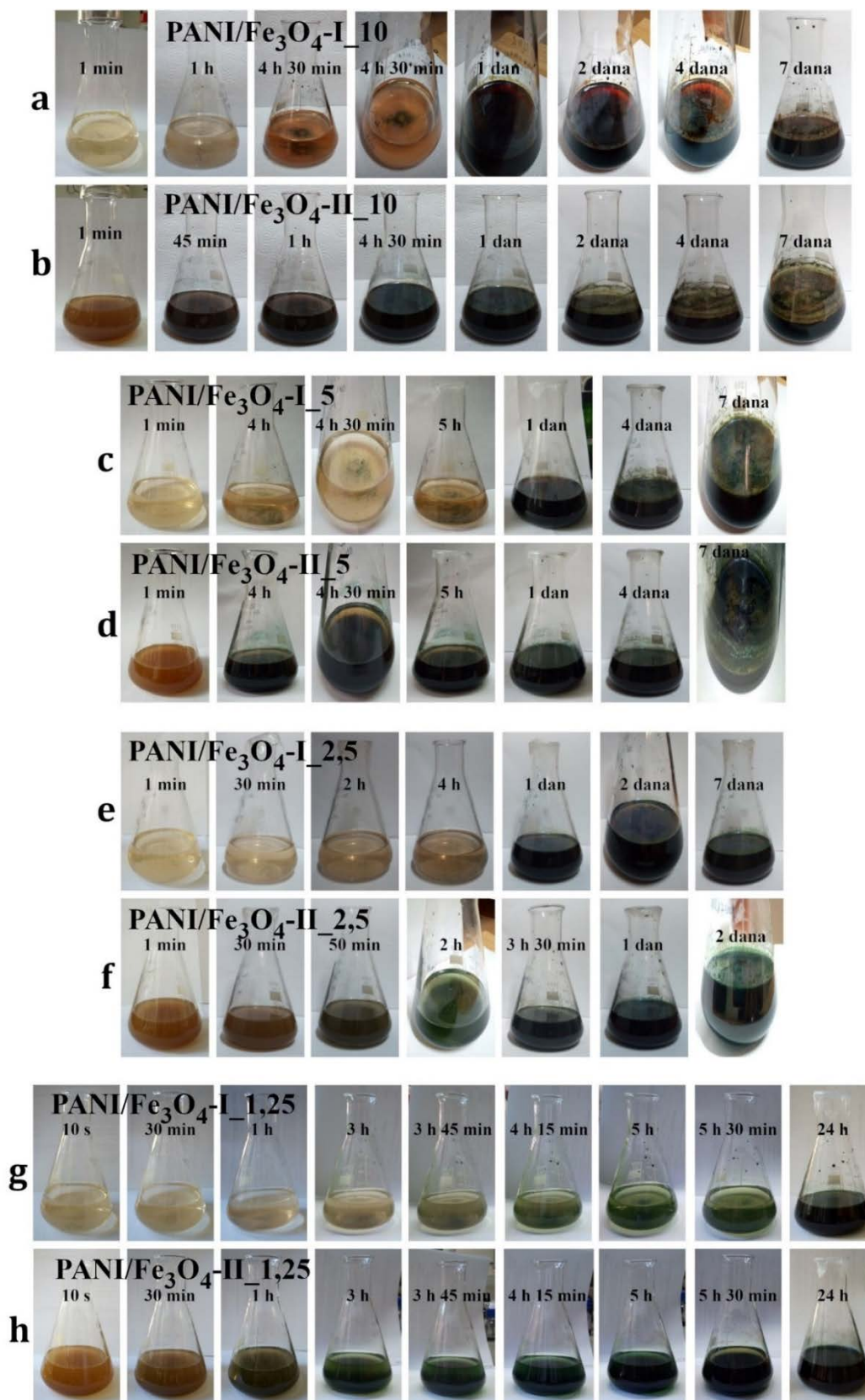
Reakcioni sistemi sa molskim odnosom [H₂O₂]/[ani] = 5 prolaze kroz iste promene boje taloga sličnom brzinom kao i sistemi sa većom koncentracijom H₂O₂. Jedina razlika u odnosu na ove sisteme jeste odsustvo crvene boje rastvora. Nakon 7 dana po površini reakcionih smeša prisutna je braonkasto-zelena pena koja se lepi za zidove suda.

U reakcionim smešama sa molskim odnosom [H₂O₂]/[ani] = 2,5 i 1,25 iz početnih braon suspenzija kroz određeno vreme direktno se izdvaja zeleni talog koji se pripisuje dužim lancima polimera. Kako reakcija teče izdvaja se sve više taloga i reakcione smeše su tamnozeleno boje koja potiče od PANI-ES.

U reakcionom sistemu PANI-Fe₃O₄-I_2,5, za sve vreme trajanja reakcije, jasno se mogu videti istaložene čestice i tamnobraon rastvor iznad njih. Poslednjeg dana polimerizacije, t_{pol} = 7 dana, primetna je zelena pena po površini reakcione smeše, a nakon ceđenja na zidovima reakcionog suda prisutan je tanak zeleni film od PANI-ES. Isti sistem sa većom količinom nanočestica Fe₃O₄ je već nakon t_{pol} od 24 h tamnozeleno boje bez braon tonova. I u ovom sistemu nakon ceđenja na zidovima suda ostaje tanak tamnozeleni film PANI-ES. Sa **slike 4.4.** se jasno može videti da reakcija brže teče kada je u sistemu prisutna veća količina nanočestica magnetita, na primer na fotografijama za t_{pol} 2 h, kada je u sistemu PANI-Fe₃O₄-II_2,5 prisutno mnogo zelenog taloga, dok je sistem PANI-Fe₃O₄-I_2,5 još uvek svetlobraon.

Promene boje tokom prvog dana reakcije najbolje se vide na fotografijama sistema sa najmanjim odnosom [H₂O₂]/[ani] = 1,25. I ovde se jasno vidi da reakcija znatno brže teče, odnosno da zelena boja brže nastaje u prisustvu veće količine nanočestica Fe₃O₄. Reakcione smeše iz svetlobraon boje polako tamne i prvi talog koji se izdvaja je intenzivno zelen, ukazujući na formiranje ES, a neistaloženi deo reakcione smeše ne menja značajno boju. Nakon 24 h oba

sistema, PANI-Fe₃O₄-I_{1,25} i PANI-Fe₃O₄-II_{1,25} su tamnozeleni, po površini još uvek nema formirane pene a na zidovima suda mogu se primetiti prvi obrisi zelenog filma. Do 7. dana reakcione smeše ostaju iste boje, sa intenzivnijom zelenom bojom, a pena po površini nema braon boju kao kod ostalih sistema.



Slika 4.4. Promene boje reakcionih sistema PANI/Fe₃O₄ u različitim vremenima tokom reakcije (uslovi sinteza za ovde prikazane sisteme uz njihove oznake nalaze se u **Tabeli 3.1**).

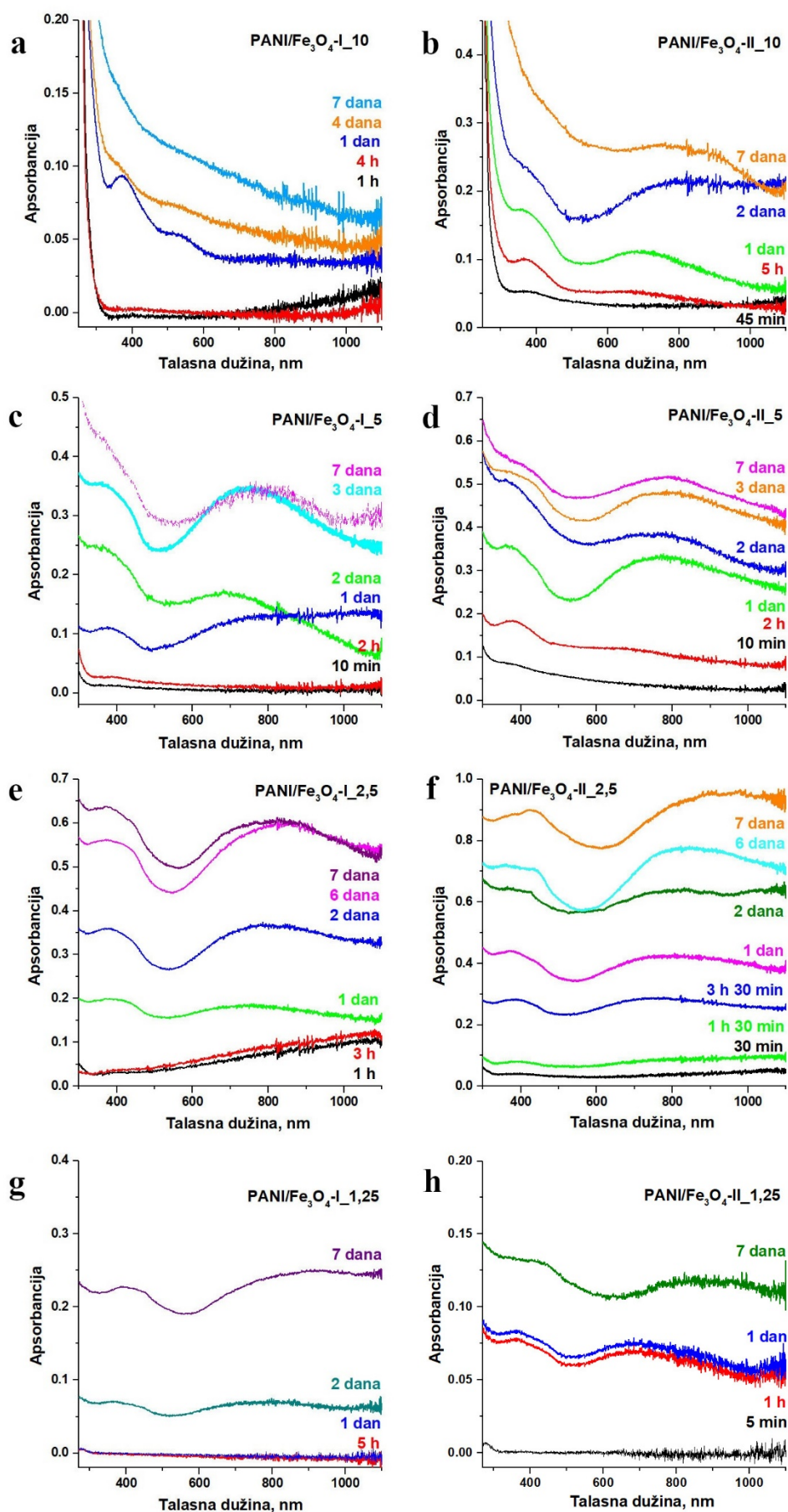
Boje osušenih prahova finalnih proizvoda reakcija ukazuju na njihovu provodljivost i u skladu su sa izmerenim vrednostima (**poglavlje 4.2b**). Prahovi dobijeni sa najvećom početnom koncentracijom H_2O_2 su tamnobraon boje što znači odsustvo/mali udeo provodnih formi, a što je potvrđeno i merenjem električne provodljivosti. Svi ostali proizvodi bili su tamnozeleno boje koja upućuje na to da je dobijena provodna forma PANI-ES u značajnom udelu ili kao dominantna forma.

Razvoj molekulske strukture intermedijera i produkata tokom reakcija polimerizacije anilina praćen je UV-Vis-NIR spektroskopijom.

UV-Vis-NIR spektri razblaženih suspenzija PANI/ Fe_3O_4 -I_10, sa najvećom koncentracijom H_2O_2 ($[\text{H}_2\text{O}_2]/[\text{ani}]=10$) i 1,7 mg nanočestica Fe_3O_4 , prikazani su na **slici 4.5a**. Prve trake se javljaju tek nakon $t_{\text{pol}} = 1$ dan, na 370 nm i 531 nm. Jača apsorpciona traka na ~ 370 nm potiče od $\pi \rightarrow \pi^*$ elektronskih prelaza benzenovog prstena (B traka). Traka na 531 nm odgovara traci Peierls prelaza koja se javlja na sličnim pozicijama ($\lambda \sim 530$ nm) u spektru pernigranilina [92,96,236], dok je sa druge strane značajno pomerena ka manjim talasnim dužinama u odnosu na traku $B \rightarrow Q$ ekscitonskog prelaza EB forme koja se javlja na oko 630 nm [90]. To ukazuje da su nakon jednog dana u sistemu prisutni kratki linearni segmenti, oligomerni lanci i viša oksidaciona stanja, što se može objasniti velikim viškom oksidacionog sredstva. Do 7. dana navedene trake postepeno slabe, što je najverovatnije posledica taloženja nagrađenih produkata. Na osnovu UV-Vis-NIR spektara i tamno braon boje taloga (**Slika 4.4**, 7 dana) dolazi se do zaključka da, pod datim uslovima za reakcioni sistem PANI/ Fe_3O_4 -I_10, nije došlo do formiranja PANI u provodnoj formi ES, što je u skladu sa izmerenim vrednostima električne provodljivosti i rezultatima FTIR i ramanske spektroskopije (videti **poglavlja 4.2b, 4.2c i 4.2d**).

U sistemu PANI/ Fe_3O_4 -II_10, sa većom količinom magnetita a istom koncentracijom oksidansa ($[\text{H}_2\text{O}_2]/[\text{ani}]=10$), već nakon 45 min javlja se slaba B traka na ~ 380 nm (**slika 4.5b**). Sa vremenom ona doživljava spori hipsohromni pomeraj (do ~ 360 nm). Nakon 5 h od početka reakcije po prvi put se javlja slaba traka na 684 nm, koja se može pripisati $B \rightarrow Q$ ekscitonskom prelazu EB forme. Nakon 2 dana ona se transformiše u traku sa maksimumom na ~ 800 nm. Ovo pomeranje je povezano sa nastankom polaronske strukture PANI-ES forme koja pokazuje karakterističnu traku polaron $\rightarrow \pi$ prelaza na oko 800 nm [90,91][90][90]. Spektar snimljen za $t_{\text{pol}} = 2$ dana pokazuje na talasnim dužinama >700 nm apsorpcioni rep, koji potiče od nesparenih delokalizovanih elektrona, tj. delokalizovane polaronske rešetke [90,91]. Međutim, u spektru za t_{pol} od 7 dana dolazi do lokalizacije polarona [90,91,102], što se registruje prisustvom definisane široke trake na ~ 800 nm, koja je jedina prisutna traka u ovom spektru, dok se „apsorpcioni rep“ gubi. I pored indikacija da su u suspenziji ovog uzorka prisutni polaroni, suvi praškasti uzorak ne daje visoku vrednost električne provodljivosti (**poglavlje 4.2b**). Uzrok ovakvog ponašanja može biti činjenica da molekuli vode mogu igrati glavnu ulogu u formiranju visokokristalnih i tečnih kristalnih stanja (eng. J-aggregates) koja su direktno povezana sa poboljšanom električnom provodljivošću i pomeranjem UV-Vis traka ka većim talasnim dužinama [237–239]. Stoga je verovatno da bi usled sušenja izolovanog proizvoda PANI/ Fe_3O_4 -II_10 došlo do hipsohromnog pomeranja polaronske trake u UV-Vis spektru ka vrednostima karakterističnim za prelaze u neprovodnoj PANI-EB formi.

Slično ponašanje registrovano je i u sistemu sa upola manjom koncentracijom H_2O_2 od 0,5M ($[\text{H}_2\text{O}_2]/[\text{ani}]=5$), PANI/ Fe_3O_4 -I_5, ali se reakcija u ovim uslovima odvija malo brže (**slika 4.5c**). Naime, već nakon 1 dana prisutan je „apsorpcioni rep“ na talasnim dužinama >700 nm. U spektru od 2. dana on nestaje, a uočava se traka sa maksimumom na ~ 686 nm koja se do kraja reakcije pomera batohromno, preko 740 nm ($t_{\text{pol}} = 3$ dana), do konačnog maksimuma na ~ 800 nm ($t_{\text{pol}} = 7$ dana). Traka $\pi \rightarrow \pi^*$ prelaza beleži plavi pomeraj od 390 nm pri $t_{\text{pol}} = 2$ h, do 360 nm na kraju reakcije. Položaj traka na kraju reakcije ukazuje na prisustvo lokalizovane polaronske forme PANI-ES kod finalnog proizvoda pre ceđenja [90].



Slika 4.5. UV-Vis-NIR spektri suspenzija reakcionih sistema PANI/Fe₃O₄ razblaženih u vodi 10 puta.

U prisustvu veće količine nanočestica Fe_3O_4 , (PANI/ Fe_3O_4 -II_5, **slika 4.5d**) već nakon 2 h od početka reakcije prisutna je jaka traka na ~ 380 nm i veoma slaba traka na ~ 630 nm koja odgovara B $\rightarrow$ Q prelazima kod „standardnog“ PANI-EB. Pri $t_{\text{pol}} = 1$ dan umesto trake na 630 nm uočava se traka na oko 770 nm koja se pripisuje polaron $\rightarrow\pi$ prelazu u polaronskoj formi PANI [90,91], koja se batohromno pomera sa porastom t_{pol} , sve do 790 nm za $t_{\text{pol}} = 7$ dana. Pored toga, B traka se od $t_{\text{pol}} = 1$ dan širi i zapaža se batohromno pomeranje maksimuma do ~ 420 nm za $t_{\text{pol}} = 7$ dana. Ovo je najverovatnije posledica preklapanja B trake ($\pi\rightarrow\pi^*$ prelaza) i trake polaron $\rightarrow\pi^*$ prelaza u formi PANI-ES na oko 400 nm koja nastaje pri dužim t_{pol} i u skladu je sa već opisanom pojavom polaronske trake na 770-790 nm pri dužim vremenima [90,91].

Pri početnoj koncentraciji H_2O_2 od 0,25 M ($[\text{H}_2\text{O}_2]/[\text{ani}] = 2,5$) je, kao i u prethodnim sistemima, evidentna brža reakcija u prisustvu veće količine nanočestica Fe_3O_4 . UV-Vis-NIR spektar PANI/ Fe_3O_4 -II_2,5 (**slika 4.5f**) već nakon 90 min od početka reakcije sadrži slabe trake na 380 nm i 730 nm, dok se odgovarajuće trake na ~ 400 nm i 740 nm javljaju u spektrima PANI/ Fe_3O_4 -I_2,5 (**slika 4.5e**) tek nakon 1 dana. Kod PANI/ Fe_3O_4 -I_2,5 se već nakon $t_{\text{pol}} = 2$ dana u oblasti ~ 400 nm može uočiti prisustvo dveju spojenih traka, i to B trake na ~ 370 nm i ramena na ~ 440 nm koje odgovara polaron $\rightarrow\pi^*$ prelazima u strukturama PANI-ES [90,91]. Do $t_{\text{pol}} = 7$ dana obe trake ostaju jasno vidljive. U drugom delu spektra, tokom reakcije dolazi do crvenog pomeranja druge polaronske trake od 740 do 820 nm. Međutim, u sistemu sa većom količinom nanočestica Fe_3O_4 ove trake se drugačije razvijaju tokom reakcije. U spektrima PANI/ Fe_3O_4 -II_2,5 $\pi\rightarrow\pi^*$ prelaz u benzenovom prstenu ima hipsohromni pomeraj 386 nm ($t_{\text{pol}} = 1$ h 30 min) – 370 nm ($t_{\text{pol}} = 1$ dan) – 350 nm ($t_{\text{pol}} = 6$ dana). Posle $t_{\text{pol}} = 1$ dan primećuje se rame na ~ 430 nm, koje se razvija u jasno definisanu traku za $t_{\text{pol}} = 6$ dana, koja na kraju reakcije ($t_{\text{pol}} = 7$ dana) postaje relativno jačeg intenziteta u odnosu na traku na ~ 350 nm i batohromno se pomera na oko 440 nm. Razvoj trake polaron $\rightarrow\pi^*$ prelaza, zajedno sa batohromnim pomeranjem trake $\pi\rightarrow$ polaron prelaza do 440 nm na $t_{\text{pol}} = 7$ dana i pojava širokog „apsorpcionog repa“ na talasnim dužinama >800 nm po prvi put na $t_{\text{pol}} = 7$ dana u sistemu PANI/ Fe_3O_4 -II_2,5 daje finalno skoro tipičan spektar provodne PANI-ES indikujući izraženu delokalizaciju π elektrona i prilično izduženu konformaciju polimernih lanaca. Spektar sistema PANI/ Fe_3O_4 -I_2,5 na kraju reakcije ($t_{\text{pol}} = 7$ dana) takođe odgovara PANI-ES ali odsustvo apsorpcionog repa indikuje da dominira konformacija klupka koje nije izduženo. Karakteristike UV-Vis-NIR spektara u dobroj su saglasnosti sa izmerenim vrednostima električne provodljivosti (tabela 4.1) i trakama u FTIR i ramanskim spektrima koje ukazuju na prisustvo provodne PANI-ES forme kao preovlađujuće u uzorcima sintetisanim sa $[\text{H}_2\text{O}_2]/[\text{ani}] = 2,5$.

Na sličan način, samo sporije, odvijaju se i reakcije sa najmanjom koncentracijom H_2O_2 ($[\text{H}_2\text{O}_2]/[\text{ani}] = 1,25$) (**slika 4.5g i h**). Sistem PANI/ Fe_3O_4 -I_1,25 tek nakon $t_{\text{pol}} = 2$ dana pokazuje trake na 360 nm ($\pi\rightarrow\pi^*$ prelaz), rame ~ 450 nm ($\pi\rightarrow$ polaron) i ~ 800 nm (polaron $\rightarrow\pi^*$). Do kraja reakcije dolazi do blagog batohromnog pomeraja trake $\pi\rightarrow\pi^*$ prelaza na 383 nm i trake polaron $\rightarrow\pi^*$ prelaza na ~ 900 nm. U spektrima PANI/ Fe_3O_4 -II_1,25 prve trake su prisutne nakon $t_{\text{pol}} = 1$ h na 361 nm, 440 nm (rame) i 690 nm (široka traka). Za $t_{\text{pol}} = 7$ dana u spektrima oba sistema su prisutne samo trake $\pi\rightarrow$ polaron prelaza na c.a. 440 nm i polaron $\rightarrow\pi^*$ prelaza na c.a. 900 nm na koju se nastavlja široki „apsorpcioni rep“ na $\lambda > 900$ nm. Ovakvi spektri ukazuju da su dobijeni proizvodi visoke električne provodljivosti, sa velikim stepenom delokalizacije elektrona u polaronskoj rešetki, što je u skladu sa izmerenim vrednostima električne provodljivosti. Naime, proizvodi reakcija sa molskim odnosom $[\text{H}_2\text{O}_2]/[\text{ani}] = 1,25$ imaju najveće provodljivosti u ovoj seriji uzoraka (videti **poglavlje 4.2b, tabelu 4.1**).

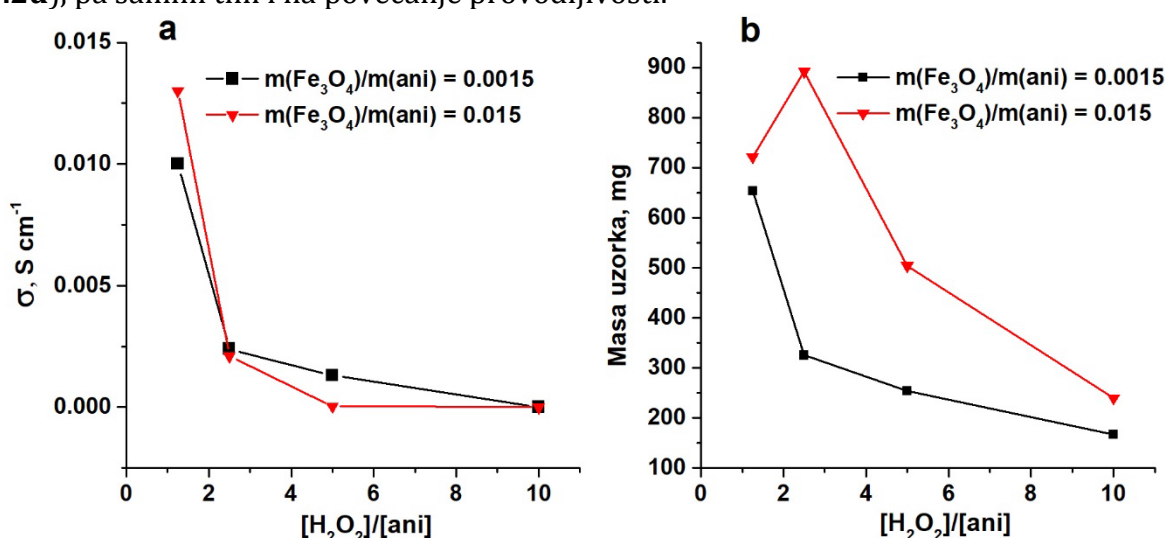
4.2b Električna provodljivost i prinos uzoraka PANI/Fe₃O₄

U **tabeli 4.1.** prikazane su vrednosti električnih provodljivosti (σ) i masa (m_{uz}) serije uzoraka dobijenih polimerizacijom anilina u prisustvu oksidansa H₂O₂ i nanočestica Fe₃O₄ kao katalizatora. Može se videti da su najmanje vrednosti σ i m_{uz} dobijene u sistemima sa najvećom koncentracijom H₂O₂ odnosno molskim odnosom [H₂O₂]/[ani] ([H₂O₂]/[ani] = 10), dok su najveće vrednosti zabeležene primenom najmanje koncentracije H₂O₂ ([H₂O₂]/[ani] = 1,25).

Tabela 4.1. Električne provodljivosti (σ) i mase (m_{uz}) uzoraka PANI/Fe₃O₄ (molski odnos [H₂O₂]/[ani] i maseni odnos m(Fe₃O₄)/m(ani), masa anilina u početnom rastvoru monomera – $m_{poč}(ani)$).

Uzorak	[H ₂ O ₂]/[ani]	m(Fe ₃ O ₄)/m(ani)	$m_{poč}(ani)$, mg	σ , S cm ⁻¹	m_{uz} , mg
PANI/Fe ₃ O ₄ -I_10	10	0,0015	1116	$2,3 \cdot 10^{-6}$	167,06
PANI/Fe ₃ O ₄ -II_10	10	0,015	1116	$1,2 \cdot 10^{-6}$	239,69
PANI/Fe ₃ O ₄ -I_5	5	0,0015	1116	$1,3 \cdot 10^{-3}$	253,69
PANI/Fe ₃ O ₄ -II_5	5	0,015	1116	$3,4 \cdot 10^{-5}$	503,85
PANI/Fe ₃ O ₄ -I_2,5	2,5	0,0015	1116	$2,4 \cdot 10^{-3}$	325,20
PANI/Fe ₃ O ₄ -II_2,5	2,5	0,015	1116	$2,1 \cdot 10^{-3}$	891,97
PANI/Fe ₃ O ₄ -I_1,25	1,25	0,0015	1116	$1,0 \cdot 10^{-2}$	653,61
PANI/Fe ₃ O ₄ -II_1,25	1,25	0,015	1116	$1,3 \cdot 10^{-2}$	721,02

Zavisnosti električne provodljivosti i mase uzoraka od odnosa [H₂O₂]/[ani] i m(Fe₃O₄)/m(ani) grafički su prikazane na **slici 4.6.** Provodljivost ima stalan trend porasta sa opadanjem [H₂O₂]/[ani]. Smanjenje odnosa [H₂O₂]/[ani] od 10 do 1,25, pri konstantnim ostalim reakcionim uslovima, povećava električnu provodljivost polimernog proizvoda za 4 reda veličine (od $2,3 \cdot 10^{-6}$ S cm⁻¹ za PANI/Fe₃O₄-I_10 do $1,0 \cdot 10^{-2}$ S cm⁻¹ za PANI/Fe₃O₄-I_1,25, odnosno od $1,2 \cdot 10^{-6}$ S cm⁻¹ za PANI/Fe₃O₄-II_10 do $1,3 \cdot 10^{-2}$ S cm⁻¹ za PANI/Fe₃O₄-II_1,25, **slika 4.6a, tabela 4.1.**). Spektroskopska ispitivanja pokazala su da uzorci sa najvećim molskim odnosom [H₂O₂]/[ani] nisu provodni zbog velikog grananja lanaca i prisustva neprovodnih oligomernih vrsta, dok je smanjenje koncentracije H₂O₂ uticalo na građenje dužih linearnih polimernih lanaca, njihovo protonovanje i formiranje polaronske rešetke (videti **poglavlja 4.2c i 4.2d**), pa samim tim i na povećanje provodljivosti.



Slika 4.6. Uticaj uslova sinteze (molskog odnosa [H₂O₂]/[ani] i m(Fe₃O₄)/m(ani)) na električnu provodljivost (**a**) i masu (**b**) uzoraka PANI/Fe₃O₄.

Zanimljivo je istaći da su provodljivosti uglavnom veće za seriju uzoraka sa manjom količinom nanočestica Fe_3O_4 . Ako se poredе sistemi sa istom koncentracijom H_2O_2 , a različitom količinom magnetita, provodljivosti su uglavnom istog reda veličine, osim za sisteme sa $[\text{H}_2\text{O}_2]/[\text{ani}] = 5$, gde uzorak PANI/ Fe_3O_4 -I_5 ima za dva reda veličine veću provodljivost od PANI/ Fe_3O_4 -II_5. Jedino molski odnos $[\text{H}_2\text{O}_2]/[\text{ani}] = 1,25$ daje neznatno manju provodljivost proizvoda sintetisanog u prisustvu manje količine nanočestica Fe_3O_4 , ali je red veličine isti kao i u odgovarajućem sistemu sa većim sadržajem magnetita, pa se može reći da količina katalizatora nije od presudne važnosti za električnu provodljivost u ovim sistemima.

Ovde dobijena maksimalna provodljivost od $1,3 \cdot 10^{-2} \text{ Scm}^{-1}$ (za uzorak PANI/ Fe_3O_4 -II_1,25) nešto je viša od provodljivosti PANI koji je bio sintetisan pomoću Fentonovog reagensa, $\text{FeSO}_4/\text{H}_2\text{O}_2$ ($1,0 \cdot 10^{-2} \text{ S cm}^{-1}$) [153]. Veća provodljivost je postignuta smanjenjem reakcione temperature sa sistemom $\text{FeCl}_2/\text{H}_2\text{O}_2$ [154].

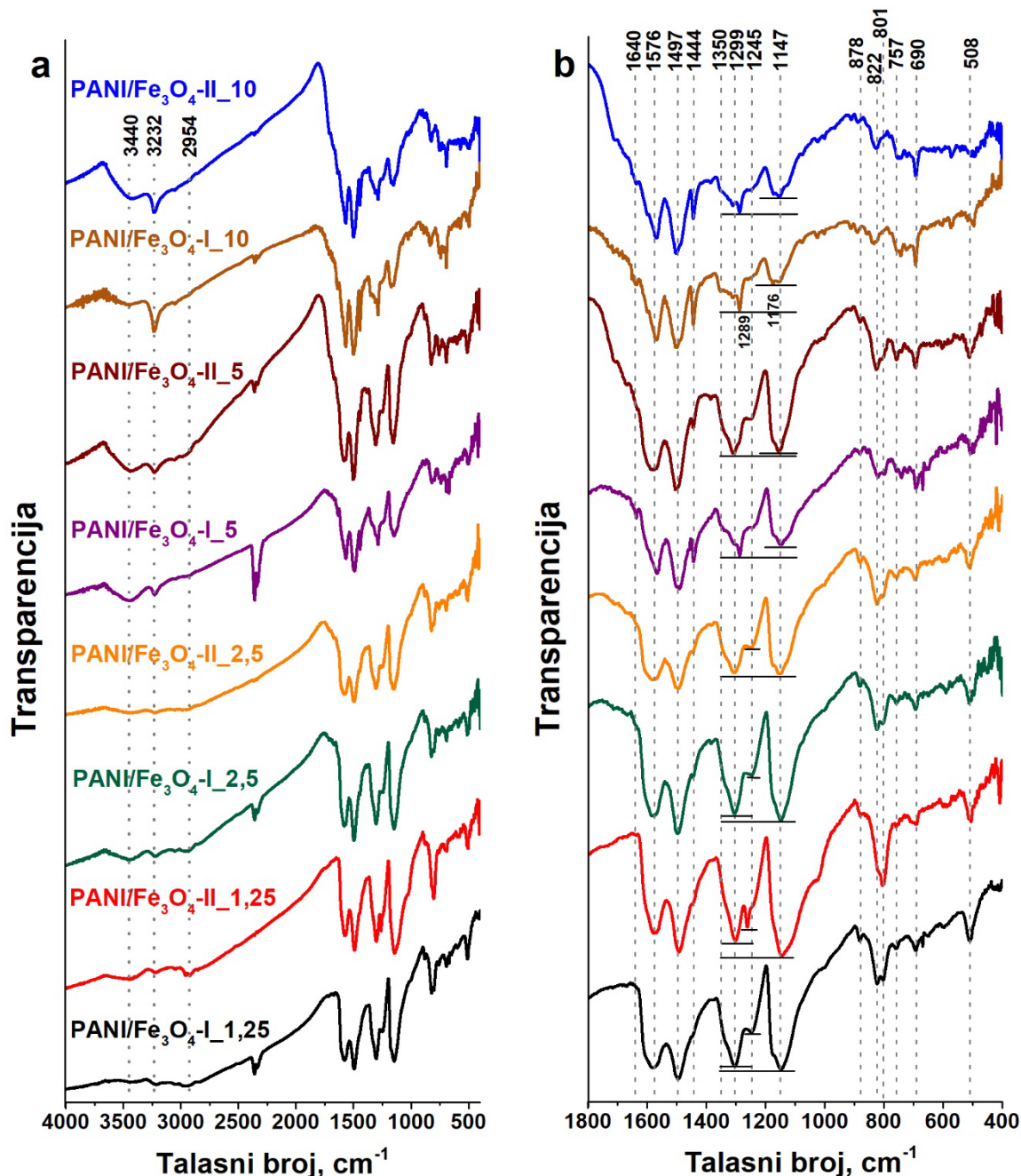
U svakoj od sinteza dobijena je različita masa izdvojenog produkta. Poredeći serije uzoraka sa manjom i većom količinom magnetitnih nanočestica (**slika 4.6b** crvena i crna linija, **tabela 4.1**) vidi se da je za isti molski odnos $[\text{H}_2\text{O}_2]/[\text{ani}]$ prinos uvek veći u sistemima sa većom količinom katalizatora. U seriji PANI/ Fe_3O_4 -I (na slici označeno sa ■), masa proizvoda reakcije značajno raste sa smanjenjem koncentracije H_2O_2 (od 167,06 mg za PANI/ Fe_3O_4 -I_10 do 653,61 mg za PANI/ Fe_3O_4 -I_1,25). Međutim, u seriji PANI/ Fe_3O_4 -II (na slici označeno sa ▼) masa uzoraka raste sa smanjenjem odnosa $[\text{H}_2\text{O}_2]/[\text{ani}]$ sve do 2,5, a zatim ponovo opada sa daljim smanjenjem koncentracije H_2O_2 . Uzorak PANI/ Fe_3O_4 -II_2,5 ima najveću masu od 891,97 mg ne samo u ovoj seriji već i u odnosu na PANI/ Fe_3O_4 -I uzorke, gde je najveća masa od 653,61 mg dobijena za uzorak PANI/ Fe_3O_4 -I_1,25.

4.2c Molekulska struktura uzoraka PANI/ Fe_3O_4 – analiza FTIR spektara

Na **slici 4.7**, prikazani su FTIR spektri PANI/ Fe_3O_4 uzoraka sintetisanih pri različitim odnosima $[\text{H}_2\text{O}_2]/[\text{ani}]$ i $m(\text{Fe}_3\text{O}_4)/m(\text{ani})$. Iz prikazanih rezultata može se jasno videti kako promena uslova sinteze, konkretno smanje koncentracije H_2O_2 , utiče na razvoj strukturnih jedinica koje izgrađuju provodnu formu PANI-ES.

U intervalu velikih talasnih brojeva uzorci sa molskim odnosom $[\text{H}_2\text{O}_2]/[\text{ani}] = 10$ i 5 imaju bolje definisane trake na 3440 cm^{-1} i 3232 cm^{-1} u odnosu na uzorake sa manjim koncentracijama H_2O_2 (**slika 4.7a**). Uzorci sa najvećom koncentracijom H_2O_2 , PANI/ Fe_3O_4 -I_10 i PANI/ Fe_3O_4 -II_10, imaju oštriju i jaču traku na 3232 cm^{-1} od ostalih uzoraka. Ova traka se može pripisati N–H vibracijama terminalnih grupa primarnih amina [103], i sa smanjenjem koncentracije H_2O_2 u uzorcima njen relativni intenzitet u odnosu na traku sekundarnih amina (3440 cm^{-1}) opada. Povećano prisustvo terminalnih amino grupa u odnosu na sekundarne u uzorcima sa najvećom koncentracijom H_2O_2 , je u dobroj saglasnosti sa rezultatima UV-Vis-NIR spektroskopije gde je potvrđeno prisustvo kraćih oligomernih lanaca, kao i sa niskim provodljivostima ovih materijala (reda veličine $10^{-6} \text{ S cm}^{-1}$, **poglavlje 4.2b**). U FTIR spektrima uzoraka sa $[\text{H}_2\text{O}_2]/[\text{ani}] = 5$, traka na 3440 cm^{-1} koja se povezuje sa N–H vibracijama sekundarnih amina koje učestvuju u intra- i intermolekulskim vodoničnim vezivanjima [100,103], intenzivnija je i mnogo šira od trake na 3232 cm^{-1} . Jačanje trake sekundarnih amina u spektrima uzoraka PANI/ Fe_3O_4 -I_5 i PANI/ Fe_3O_4 -II_5 ukazuje na formiranje dužih polimernih lanaca kod ovih uzoraka. Ova traka je približno istog intenziteta kao traka primarnih amina u spektru PANI/ Fe_3O_4 -II_5, dok je kod uzorka sa većom količinom nanočestica Fe_3O_4 intenzivnija, što ukazuje na veći sadržaj dužih lanaca, i objašnjava veću provodljivost uzorka PANI/ Fe_3O_4 -I_5. U spektrima ostalih uzoraka, sintetisanih sa manjom koncentracijom H_2O_2 ($[\text{H}_2\text{O}_2]/[\text{ani}] = 2,5$ i 1,25), na talasnim brojevima većim od 1700 cm^{-1} prisutna je jaka i široka apsorpciona traka karakteristična za provodne forme PANI, koja potiče od delokalizovanih elektrona (eng.

free charge-carriers) u protonovanom lancu polimera [102]. To je u saglasnosti sa UV-Vis-NIR spektrima ovih sistema, kao i sa vrednostima električne provodljivosti (reda veličine 10^{-3} i 10^{-2} S cm^{-1} , **poglavlje 4.2b**). Iako delimično prekrivene usled intenzivne apsorpcije, u ovom intervalu talasnih brojeva primećuju se trake koje ukazuju na prisustvo istežućih vibracija sekundarnih i primarnih amina, kao i istežućih C–H vibracija u aromatičnom prstenu (2954 cm^{-1}) [100].



Slika 4.7. FTIR spektri uzoraka PANI/Fe₃O₄ u opsegu talasnih brojeva od 4000 do 400 cm⁻¹ **(a)** i 1800 do 400 cm⁻¹ **(b)**.

Uzorci PANI/Fe₃O₄-II_10 i PANI/Fe₃O₄-II_5 u FTIR spektrima pokazuju traku na 1640 cm^{-1} , koja je kod odgovarajućih uzoraka sa manjom količinom magnetita prisutna kao rame i slabijeg je intenziteta. Ova traka ukazuje na izvesnu oksidativnu degradaciju lanaca usled preoksidacije zbog velikog viška oksidansa i veće količine katalizatora, a može se pripisati istežućoj vibraciji C=O veze nastale delimičnom hidrolizom iminohinonoidnih C=N veza, kao i C=C istežućoj

vibraciji u segmentima fenazinskog tipa, nastalim intramolekulskom oksidativnom ciklizacijom razgranatih struktura [100,103]. U spektrima provodnijih uzoraka sa manjim koncentracijama oksidansa ova traka nije registrovana.

Dve karakteristične trake PANI na $\sim 1576\text{ cm}^{-1}$ i $\sim 1497\text{ cm}^{-1}$ među najjačim su u spektrima i prisutne su kod svih uzoraka. Prva se pripisuje C=C istežućim vibracijama u hinonoidnom (Q) prstenu (istežući $N=Q=N$ mod), dok je druga indikativna za C=C istezanja u benzenoidnom (B) prstenu, u N-B-N modu [102,103].

Na 1444 cm^{-1} zapaža se dosta jaka i oštra traka kod uzoraka sintetisanih sa najvećom koncentracijom H_2O_2 , $[\text{H}_2\text{O}_2]/[\text{ani}] = 10$. Njen intenzitet postepeno slabi sa smanjenjem koncentracije H_2O_2 tako da se u spektrima uzoraka sintetisanih pri $[\text{H}_2\text{O}_2]/[\text{ani}] = 1,25$ pojavljuje kao rame. Ova traka odgovara skeletnim C=C istežućim vibracijama aromatičnog prstena i u literaturi je često pominjana kod PANI sintetisanih pri polaznim relativno visokim vrednostima pH (u vodi bez dodate kiseline ili u slabo kiselj sredini) koji imaju u značajnoj meri i atipične segmente (razgranate, fenazinskog tipa i dr.) pored tipičnih segmenata standardnog PANI nastalih para C-N povezivanjem monomernih anilinskih jedinica [94,96]. Ovu traku je teško precizno pripisati određenom tipu supstitucije prstena s obzirom da se nalazi u oblasti gde se preklapaju talasni brojevi različitih vrsta supstitucija.

Spektri uzoraka sintetisanih sa najvećom koncentracijom H_2O_2 , PANI/ Fe_3O_4 -I_10 i PANI/ Fe_3O_4 -II_10, sadrže traku srednjeg intenziteta na 1350 cm^{-1} koja se pripisuje C-N istežućoj vibraciji, gde C atom nije iz 1,4 - (para) supstituisanog aromatičnog prstena već verovatno iz 1,2,4-trisupstituisanog aromatičnog prstena [98]. Ova traka se pomera do 1340 cm^{-1} u spektrima uzoraka sa manjim koncentracijama H_2O_2 , a kod uzoraka PANI/ Fe_3O_4 -I_1,25 i PANI/ Fe_3O_4 -II_1,25 je prisutna kao slabije izraženo rame. Ovo pomeranje povezuje se sa manjim grananjem lanaca u provodnim uzorcima sa najmanjom koncentracijom H_2O_2 , dok su u uzorcima PANI/ Fe_3O_4 -II_10 i PANI/ Fe_3O_4 -II_10 prisutni veoma razgranati lanci, što je u skladu sa njihovom niskom provodljivošću i UV-Vis-NIR merenjima. Traka C-N istežućih vibracija sekundarnih aromatičnih amina koja se povezuje sa para povezivanjem anilinskih jedinica [102,118] prisutna je na 1289 cm^{-1} u spektrima uzoraka sa većim koncentracijama H_2O_2 . Sa smanjenjem koncentracije H_2O_2 dolazi do pomeranja ove trake ka većim talasnim brojevima, do $\sim 1300\text{ cm}^{-1}$, što odgovara položaju karakteristične trake u FTIR spektrima standardnih PANI-ES. Prisustvo ove široke trake koja odgovara delokalizaciji π -elektrona usled protonacije lanca [98,104] u spektrima uzoraka sa manjim odnosom $[\text{H}_2\text{O}_2]/[\text{ani}]$, saglasno je sa većim vrednostima provodljivosti ovih materijala. Kod svih uzoraka prisutna je i traka na 1245 cm^{-1} koja odgovara C-N⁺ istežućoj vibraciji u polaronskoj strukturi, karakteristična za provodnu protonovanu formu PANI-ES [105]. U spektru uzorka PANI/ Fe_3O_4 -II_1,25 javlja se oštra traka na 1260 cm^{-1} koja se pripisuje C-N istežućim vibracijama, moguće tercijarnih arilamina u jedinicama fenazinskog tipa [103], dok je traka na 1245 cm^{-1} prisutna kao rame.

Dva pika na 1176 cm^{-1} i 1152 cm^{-1} su u spektrima uzoraka PANI/ Fe_3O_4 -I_10 i PANI/ Fe_3O_4 -II_10 približno istog intenziteta i formiraju široku traku koja sa smanjenjem koncentracije H_2O_2 postaje sve šira i intenzivnija, sa maksimumom na 1147 cm^{-1} i slabo izraženim ramenom na 1176 cm^{-1} za najnižu koncentraciju H_2O_2 . U spektrima uzoraka sa $[\text{H}_2\text{O}_2]/[\text{ani}] = 10$ pik na 1176 cm^{-1} odgovara N=Q=N vibracionom modu [102] uz doprinos defomacionih C-H vibracija u ravni, $\delta(\text{C-H})$, aromatičnog prstena, a traka na 1152 cm^{-1} B-NH-B modu uz doprinos $\delta(\text{C-H})$ vibracija aromatičnog prstena [98,100]. Široka traka sa maksimumom na 1147 cm^{-1} pripisuje se vibracionom modu -NH⁺= struktura u naelektrisanim Q=NH⁺-B ili B-NH⁺-B polimernim jedinicama, uz doprinos $\delta(\text{C-H})$ [100,102,118]. Na **slici 4.7b** je istaknuto (horizontalne linije) kako sa povećanjem provodljivosti (odnosno smanjenjem odnosa $[\text{H}_2\text{O}_2]/[\text{ani}]$) uzoraka dolazi do promene u relativnim intenzitetima maksimuma na 1176 cm^{-1} i oko 1147 cm^{-1} i povećanja relativnog intenziteta ove trake u celini. Može se videti kako dolazi do promene odnosa

intenziteta traka na c.a. 1300 cm^{-1} i c.a. 1147 cm^{-1} sa smanjenjem koncentracije H_2O_2 u korist trake na 1147 cm^{-1} .

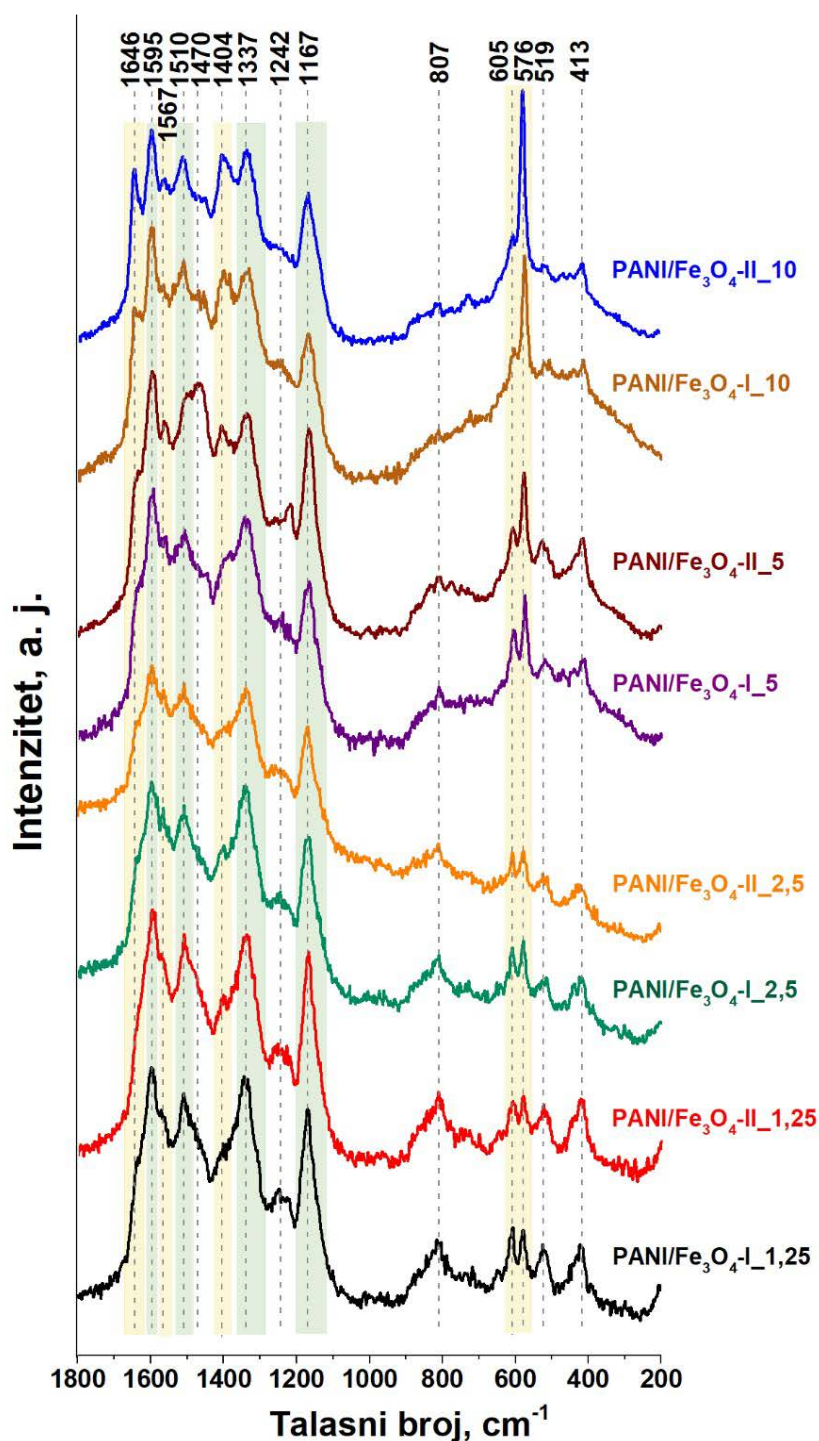
U intervalu manjih talasnih brojeva nalazi se još jedna karakteristična traka „standardnog“ PANI sa maksimumom na $\sim 820\text{ cm}^{-1}$. Ova traka se pripisuje C–H deformacionim vibracijama izvan ravni, $\gamma(\text{C–H})$, u 1,4-disupstituisanom benzenovom prstenu i ukazuje na prisustvo linearnih lanaca, tj. *para*-kuplovanih anilinskih jedinica [98,100,102,118]. Na **slici 4.7b** vidi se kako sa smanjenjem odnosa $[\text{H}_2\text{O}_2]/[\text{ani}]$ raste intenzitet ove trake, pa se može zaključiti da se korišćenjem manje koncentracije H_2O_2 formiraju duži linearni lanci i povećava električna provodljivost proizvoda. U spektrima uzoraka sa molskim odnosom $[\text{H}_2\text{O}_2]/[\text{ani}] = 2,5$ i $1,25$, ovo je dominantna traka u intervalu 900 cm^{-1} do 600 cm^{-1} , dok je u spektrima uzoraka sa $[\text{H}_2\text{O}_2]/[\text{ani}] = 10$ i 5 (osim kod PANI/ Fe_3O_4 -II_5) relativno manjeg intenziteta, posebno u odnosu na trake na 757 cm^{-1} i 690 cm^{-1} . One su najintenzivnije u spektrima uzoraka PANI/ Fe_3O_4 -I_10 i kod PANI/ Fe_3O_4 -II_10. Trake na 757 cm^{-1} i 690 cm^{-1} odgovaraju deformacionoj vibraciji van ravni, $\gamma(\text{C–H})$, u monosupstituisanom/1,2-disupstituisanom prstenu i savijanju monosupstituisanog prstena van ravni [98,100,103,118], respektivno. Veći intenzitet ovih traka, posebno trake na $\sim 690\text{ cm}^{-1}$, u spektrima uzoraka PANI/ Fe_3O_4 -I_10, PANI/ Fe_3O_4 -II_10 i PANI/ Fe_3O_4 -I_5, ukazuje na veći udeo oligomera anilina sa monosupstituisanim prstenovima kao terminalnim grupama, kao i na veće grananje lanaca, što sve zajedno utiče na smanjenje provodljivosti u odnosu na ostale uzorke. Takođe, kod svih uzoraka prisutna je slabija traka na $\sim 878\text{ cm}^{-1}$ koja odgovara $\gamma(\text{C–H})$ vibracijama u 1,2,4-trisupstituisanom prstenu [98,100,103] koja ukazuje na izvestan manji stepen grananja i kod najprovodnijih materijala.

4.2d Molekulska struktura uzoraka PANI/ Fe_3O_4 – analiza ramanskih spektara

Kako bi se dobile potpunije informacije o molekulskoj strukturi proizvoda PANI/ Fe_3O_4 , paralelno sa FTIR, uzorci su ispitani i ramanskom spektroskopijom (**slika 4.8**).

Ramanska spektroskopija je podobnija metoda za identifikaciju fenazinskih struktura od FTIR spektroskopije [113], pa je tumačenje ramanskih spektara dodatno pomoglo razumevanju male provodljivosti određenih uzoraka. Naime, u skladu sa UV-VIS-NIR i FTIR merenjima, i ramanski spektri neprovodnih uzoraka PANI/ Fe_3O_4 -I_10 i PANI/ Fe_3O_4 -II_10 pokazali su prisustvo razgranatih segmenata i oksidacije lanaca. Trake koje ukazuju na prisustvo supstituisanih fenazinskih struktura najintenzivnije su u spektrima ovih uzoraka, u poređenju sa ostalima. U spektru uzorka PANI/ Fe_3O_4 -II_10 prisutna je jaka traka na 1645 cm^{-1} koja se najčeće pripisuje C~C istežućim vibracijama u prstenu struktura nalik na fenazin, safranin i fenoksazin, uz udeo C~C istežućih vibracija B prstena, $\nu(\text{C~C})_B$ [112–115,240]. U odgovarajućem uzorku sintetisanom sa manjom količinom magnetita (PANI/ Fe_3O_4 -I_10) ova traka je znatno slabijeg intenziteta i sa smanjenjem odnosa $[\text{H}_2\text{O}_2]/[\text{ani}]$ u ostalim spektrima i dalje slabi i pomera se ka nižim talasnim brojevima (1636 cm^{-1}), da bi se kod uzoraka sa najmanjim odnosom $[\text{H}_2\text{O}_2]/[\text{ani}]$ potpuno izgubila. Ovo pomeranje može se objasniti povećanjem doprinosa $\nu(\text{C~C})_B$ vibracija pomenutoj traci kod provodnijih uzoraka, koje su karakteristične za „standardni“ PANI, odnosno smanjenjem doprinosa vibracija struktura sličnih fenazinu. Traka na 1567 cm^{-1} može se pripisati fenazinskim, safraninskim ili fenoksazinskim tipovima strukturnih jedinica nastalih intramolekulskom oksidativnom ciklizacijom razgranatih lanaca, sa mogućim doprinosom C–C istežućih vibracija u hinonoidnom (Q) prstenu, $\nu(\text{C–C})_Q$ [113]. Intenzitet ove trake opada sa opadanjem koncentracije H_2O_2 u sistemu. Još jedna traka koja potiče od jedinica tipa fenazina, safranina i/ili fenoksazina nalazi se na $\sim 1400\text{ cm}^{-1}$ [113,115,241], javlja se kao veoma jaka traka u spektrima PANI/ Fe_3O_4 -I_10 i PANI/ Fe_3O_4 -II_10 uzoraka, njen intenzitet slabi kod uzoraka PANI/ Fe_3O_4 -I_5 i PANI/ Fe_3O_4 -II_5, dok je kod ostalih

uzoraka sintetisanih sa manjim molskim odnosima $[\text{H}_2\text{O}_2]/[\text{ani}] = 2,5$ i $1,25$ (većih provodljivosti) prisutna kao vrlo slaba ili rame.



Slika 4.8. Ramanski spektri uzoraka PANI/Fe₃O₄ (ekscitaciona talasna dužina 633 nm).

Veoma jaka oštra traka, najintenzivnija u spektru uzorka PANI/Fe₃O₄-II_10, se javlja na 576 cm⁻¹, a ukazuje na prisustvo supstituisanih fenazina i na grananje lanaca (deformacione vibracije u 1,2,4-trisupstituisanom B prstenu) [100,113]. Sa smanjenjem koncentracije H₂O₂ u uzorcima ova traka postepeno slabi, i značajno se menja odnos njenog relativnog intenziteta u odnosu na okolne trake u intervalu 900-300 cm⁻¹. Kod uzoraka sa najmanjom koncentracijom H₂O₂ sve trake u ovoj oblasti spektra su približno istog intenziteta. Ovo je još jedan dokaz povećanog udela atipičnih-fenazinskih i razgranatih struktura kod uzoraka sintetisanih sa većim odnosom $[\text{H}_2\text{O}_2]/[\text{ani}]$ što uzrokuje njihovu malu provodljivost. Na ~420 cm⁻¹ prisutna je traka koja se

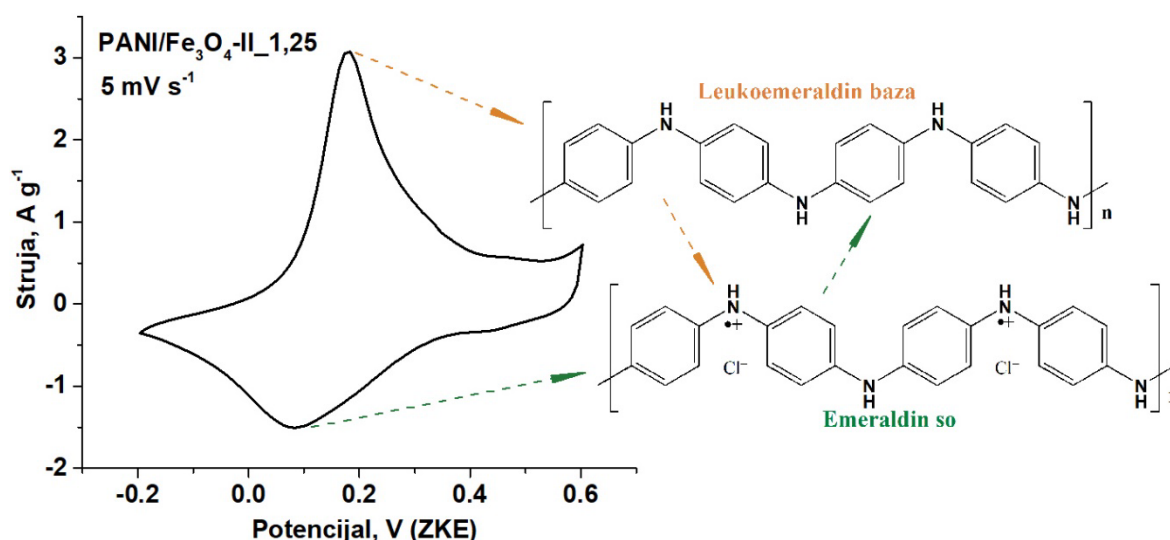
takođe pripisuje fenazinskim strukturama, ali i C–N–C torziji i C–H ljuljajućim vibracijama [113]. Na **slici 4.8.** bež bojom su istaknute promene u intenzitetu i položaju traka koje se vezuju za fenazinske strukture i grananje u PANI lancima.

Sa druge strane, sa smanjenjem odnosa $[H_2O_2]/[ani]$ može se jasno ispratiti i jačanje traka karakterističnih za PANI-ES (na **slici 4.8.** označeno svetlo zelenom bojom), što je u skladu sa vrednostima provodljivosti uzoraka, kao i sa prethodnim spektroskopskim karakterizacijama. Na $\sim 1595\text{ cm}^{-1}$ prisutna je jaka traka koja se pripisuje C=C i C~C istežućim vibracijama u hinonoidnom ($\nu(C=C)_Q$) i semihinonoidnom (SQ) prstenu ($\nu(C\sim C)_{SQ}$) [110–114,118,240,242]. Sa smanjenjem odnosa $[H_2O_2]/[ani]$ u sintezama uzoraka, ova traka postaje sve intenzivnija i šira, dok traka na $\sim 1636\text{ cm}^{-1}$ bleedi. Na 1510 cm^{-1} prisutna je traka deformacione N–H vibracije, $\delta(N-H)$, povezane sa SQ strukturama [112,113,115]. Široka i jedna od najjačih traka u spektrima uzoraka PANI/Fe₃O₄-I_{1,25} i PANI/Fe₃O₄-II_{1,25} na 1337 cm^{-1} odgovara $\nu(C-N^{+\bullet})$ vibraciji delokalizovanih polaronskih struktura [113]. Interesantno je napomenuti da je ova traka, inače karakteristična za visokoprovodne forme PANI, prisutna i prilično jaka i u spektrima neprovodnih uzoraka. Međutim, kod neprovodnih uzoraka ($[H_2O_2]/[ani]$ 10 i 5) intenzitet ove trake uporediv je sa intenzitetom traka atipičnih jedinica (npr. sa trakama na $1646, 1400$ i 576 cm^{-1}), dok je kod provodnih uzoraka ($[H_2O_2]/[ani]$ 2,5 i 1,25) traka na 1337 cm^{-1} znatno jača od traka atipičnih strukturnih jedinica (npr. traka na 1400 cm^{-1} je kod provodnih uzoraka znatno slabija od trake na 1337 cm^{-1} ili se čak javlja kao rame na traci 1337 cm^{-1} kod PANI/Fe₃O₄-I_{1,25}). Još jedna veoma intenzivna traka javlja se u spektrima svih uzoraka na 1167 cm^{-1} , a pripisuje se deformacionim C–H vibracijama u SQ prstenu [105,113]. Jačanje ove trake, zajedno sa trakom na 1337 cm^{-1} potvrđuje formiranje polarona i povećanje električne provodljivosti u uzorcima sa smanjenjem koncentracije H₂O₂. Traka C–N istežućih vibracija različitih benzenoidnih, hinonoidnih ili polaronskih formi prisutna je na $\sim 1242\text{ cm}^{-1}$ [113,115]. U spektru uzorka PANI/Fe₃O₄-II₅ javlja se veoma jaka traka na 1470 cm^{-1} , koja je kod većine ostalih uzoraka prisutna samo kao rame. Ova traka se najčešće pripisuje C=N istežućim vibracijama u hinonoidnim jedinicama [117,243], međutim postoji mogućnost i doprinosa vibracija u strukturi fenazina [113].

U intervalu manjih talasnih brojeva prisutno je i nekoliko traka koje ukazuju na C–H vibracije Q i SQ prstena (807 cm^{-1}) [105,113], deformacije B prstena u ravni (605 cm^{-1}) [113] i deformacije prstena van ravni (519 cm^{-1}) [240].

4.2e Redoks aktivnost PANI/Fe₃O₄-II_{1,25}

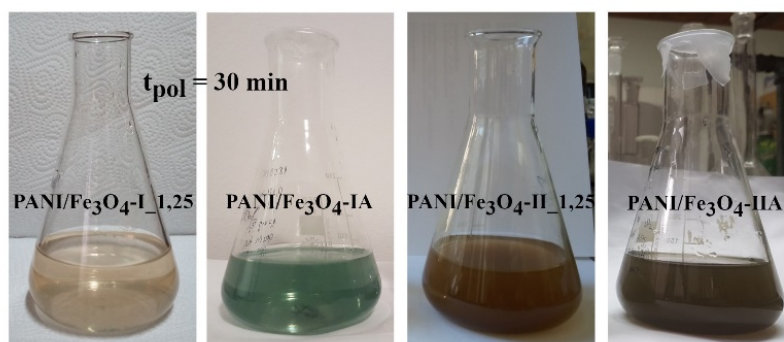
Uzorak PANI/Fe₃O₄-II_{1,25} je prema urađenoj karakterizaciji pokazao najbolja svojstva u pogledu strukture i električne provodljivosti, pa je metodom ciklične voltametrije ispitana i njegova redoks aktivnost. Na **slici 4.9.** prikazan je ciklični voltamogram PANI/Fe₃O₄-II_{1,25} snimljen pri brzini polarizacije od $5\text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ koji je stabilan u opsegu potencijala od $-0,2\text{ V}$ do $0,6\text{ V}$ u odnosu na ZKE. Oksidacioni pik koji se javlja na $+0,17\text{ V}$ u odnosu na ZKE odgovara prelazu leukoemeraldin baze u emeraldin so (označeno na **slici 4.9.** narandžastim strelicama), a odgovarajući redukcionni pik na $+0,08\text{ V}$ u odnosu na ZKE odgovara povratnom procesu (na **slici 4.9.** smjer zelene strelice) [244–246]. Pored ovog, prisutan je i slabo izraženi redoks par na $0,47/0,43\text{ V}$ u odnosu na ZKE, koji potiče od oksidacije/redukcije PANI-ES/pernigranilin soli [247,248]. Generalno, može se reći da uzorak PANI/Fe₃O₄-II_{1,25} pokazuje dobru elektrohemijsku (redoks) aktivnost.



Slika 4.9. Ciklični voltamogram PANI/Fe₃O₄-II_1,25 snimljen u 1 M HCl pri brzini polarizacije 5 mV·s⁻¹ u opsegu potencijala od -0,2 V do 0,6 V u odnosu na ZKE.

4.3. Polimerizacije anilina uz oksidans H₂O₂ u prisustvu tragova APS

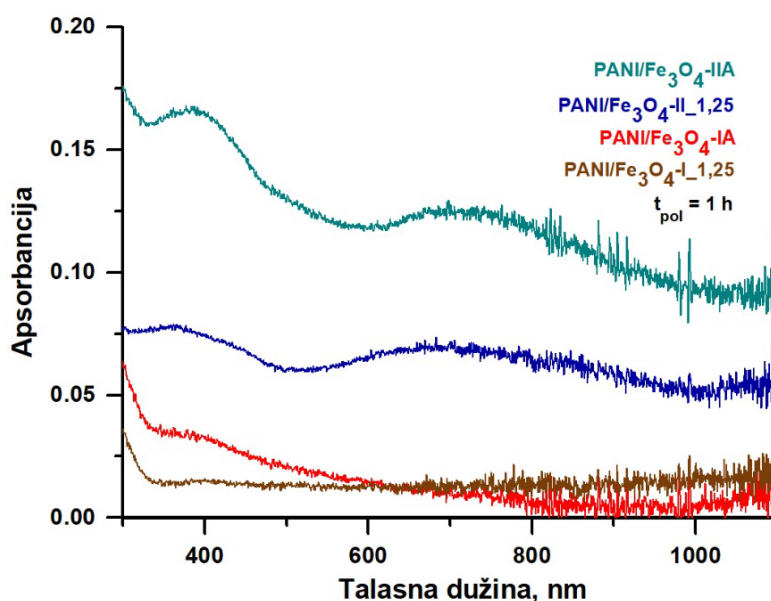
Kako bi se ispitala mogućnost ubrzanja reakcije oksidacije anilina uz korišćenje nanočestica Fe₃O₄, a da pritom proces ostane ekološki prihvatljiv, u sistem je uz glavni oksidans, H₂O₂, dodat APS u veoma maloj koncentraciji. Za ova ispitivanja odabran je molaski odnos [H₂O₂]/[ani] = 1,25, koji je dao najbolje rezultate u pogledu električne provodljivosti i molekulske strukture proizvoda (**poglavlje 4.2.** uzorci PANI/Fe₃O₄-I_1,25 i PANI/Fe₃O₄-II_1,25). Pripremljena su dva reakciona sistema sa 1,7 i 17 mg nanočestica Fe₃O₄, a rastvor oksidansa je sadržao 0,25 M H₂O₂ i 0,1 mM APS.



Slika 4.10. Boja reakcionih sistema sa APS (PANI/Fe₃O₄-IA i PANI/Fe₃O₄-IIA) i bez APS (PANI/Fe₃O₄-I_1,25 i PANI/Fe₃O₄-II_1,25) za t_{pol} = 30 min.

Promene boje reakcione smeše sa vremenom su pokazale da je mala količina APS dodata glavnom oksidansu H₂O₂ (koncentracije 5 · 10⁻⁵ M APS i 0,125 M H₂O₂ u početnoj reakcionoj smeši) ubrzala reakciju polimerizacije u poređenju sa odgovarajućim sistemom sa H₂O₂ kao jedinim oksidansom. Na **slici 4.10.** prikazane su fotografije reakcionih smeša sa APS (uzorci označeni sa PANI/Fe₃O₄-IA za 1,7 mg Fe₃O₄ i PANI/Fe₃O₄-IIA za 17 mg Fe₃O₄) i reakcionih smeša bez APS (PANI/Fe₃O₄-I_1,25 i PANI/Fe₃O₄-II_1,25) za isto vreme reakcije, t_{pol} = 30 min. Može se videti da su reakcioni sistemi kojima je dodata mala količina APS (u tragovima) već nakon 30 min poprimili zelenu boju karakterističnu za PANI-ES, dok u odgovarajućim sistemima bez APS (sa istom količinom magnetita i istom koncentracijom H₂O₂ i anilina) još uvek nije došlo do promene.

UV-Vis-NIR spektri takođe ukazuju na brže odvijanje procesa oksidacije u sistemima sa APS u ranim fazama reakcije. Na **slici 4.11.** prikazani su UV-Vis-NIR spektri suspenzija reakcionih sistema sa i bez APS nakon 1 h od početka reakcije. Sistem PANI/Fe₃O₄-I_1,25 ($m(\text{Fe}_3\text{O}_4)/m(\text{ani}) = 0,0015$; 1,7 mg Fe₃O₄) bez APS nije pokazao karakteristične trake PANI, dok odgovarajući sistem sa APS (PANI/Fe₃O₄-IA) u spektru sadrži slabu traku na oko 400 nm što ukazuje na početak polimerizacije. U spektru reakcionog sistema PANI/Fe₃O₄-II_1,25 ($m(\text{Fe}_3\text{O}_4)/m(\text{ani}) = 0,015$; 17 mg Fe₃O₄) bez APS prisutne su dve trake na oko 360 nm i 700 nm, koje ukazuju da je već došlo do formiranja polimernih proizvoda (**videti poglavlje 4.2a**). Ove trake su intenzivnije i batohromno pomerene na 380 nm i 730 nm, respektivno, u spektru sistema PANI/Fe₃O₄-IIA, što znači da je u ovom slučaju reakcija već napredovala ka formiranju provodnijih PANI-ES lanaca i u većoj količini u odnosu na odgovarajući sistem bez APS, PANI/Fe₃O₄-II_1,25.



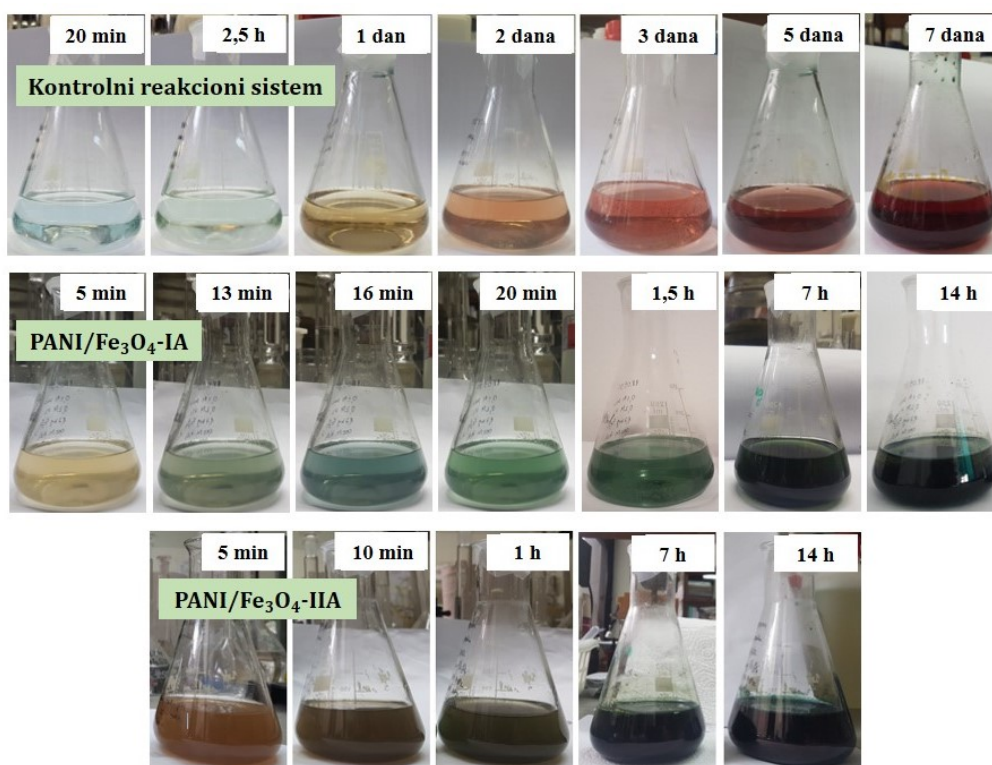
Slika 4.11. UV-VIS-NIR spektri suspenzija reakcionih sistema sa APS (PANI/Fe₃O₄-IA i PANI/Fe₃O₄-IIA) i bez APS (PANI/Fe₃O₄-I_1,25 i PANI/Fe₃O₄-II_1,25) razblaženih u vodi 100 puta za $t_{\text{pol}} = 1$ h.

4.3a Tok polimerizacije – promena boje i UV-Vis-NIR spektri reakcione smeše

U reakcionim sistemima u kojima je korišćen APS u tragovima promene boje tokom reakcije su nešto drugačije u odnosu na sisteme bez APS. Oba sistema u kojima je oksidans H₂O₂/APS, sa različitom količinom nanočestica Fe₃O₄ u ulozi katalizatora, prolaze kroz iste prelaze, od svetlo smeđe (koja potiče od suspendovanih nanočestica Fe₃O₄) preko plave i svetlo zelene, do tamnozelenog PANI-ES nakon ≈ 7 h (**slika 4.12**). Za razliku od ova dva sistema, u odsustvu APS reakciona smeša direktno prelazi u zelenu boju, bez plavih tonova (**slika 4.4.** sistemi PANI/Fe₃O₄-I_1,25 i PANI/Fe₃O₄-II_1,25). Ovo navodi na zaključak da APS započinje oksidaciju (ima ulogu inicijatora), jer je prelaz boje preko plave do zelene karakterističan za oksidaciju anilina sa APS u vodenom rastvoru HCl.

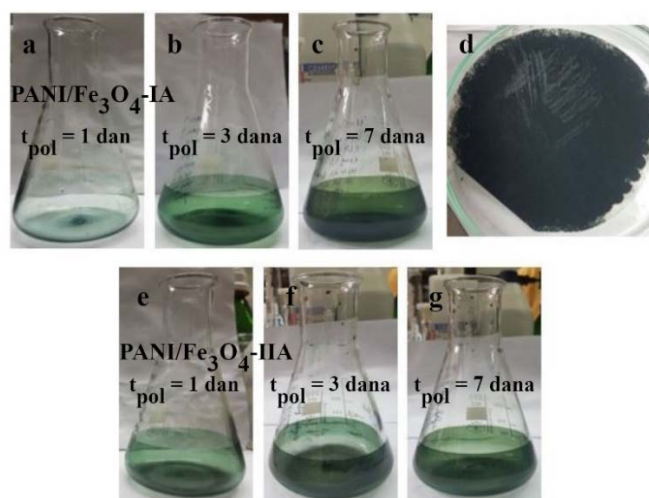
Pored toga, pripremljen je i kontrolni reakcioni sistem (**tabela 3.1.**) pri istim uslovima koji podrazumevaju početne koncentracije anilina i oksidansa (H₂O₂+APS) i ukupno $t_{\text{pol}} = 7$ dana kao kod sistema PANI/Fe₃O₄-IA i PANI/Fe₃O₄-IIA, ali bez dodatka katalizatora – nanočestica Fe₃O₄. Na početku rastvor je bio bezbojan, a sa vremenom je menjao boju u svetlonarandžastu, crvenu i tamno crvenu/braon (**slika 4.12**). Nakon $t_{\text{pol}}=7$ dana (**slika 4.12**), a i nakon dve

nedelje, kontrolni reakcioni sistem i dalje je zadržao tamno crvenu/smeđu boju, što ukazuje da reakcija oksidacije bez nanočestica Fe_3O_4 ne daje provodne PANI-ES proizvode.



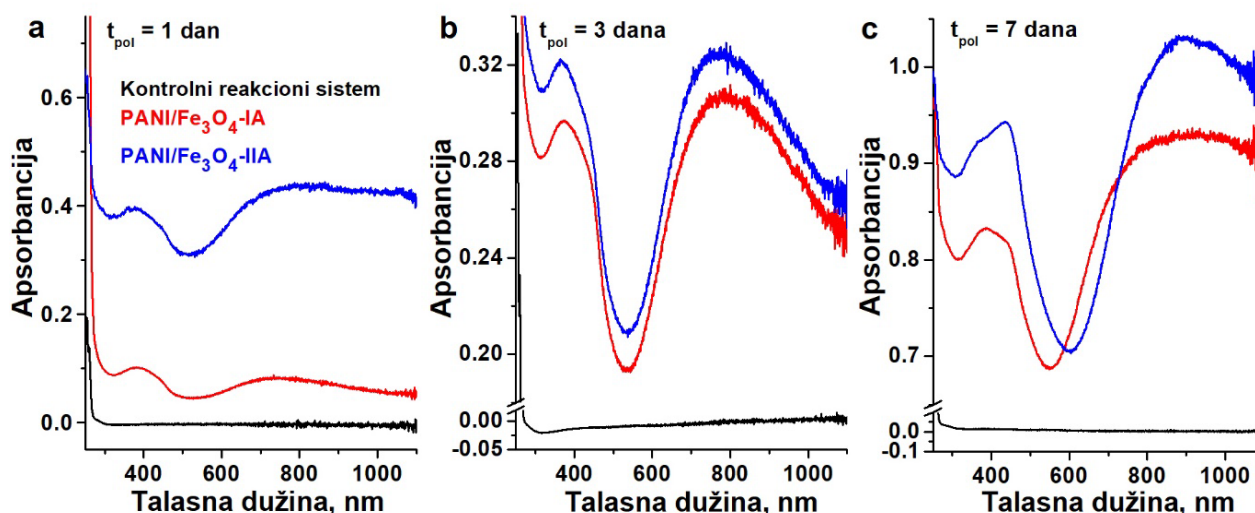
Slika 4.12. Promene boje reakcionih sistema PANI/ Fe_3O_4 u različitim vremenima tokom reakcije.

Na **slici 4.13.** prikazani su prazni sudovi u kojima se odigravala reakcija. Vidi se da u toku reakcije na zidovima suda dolazi do formiranja zelenog filma koji potiče od PANI-ES. Za oba sistema PANI/ Fe_3O_4 -IA i PANI/ Fe_3O_4 -IIA karakteristično je da se pri većim t_{pol} formira deblji sloj proizvoda polimerizacije na zidovima suda. Zbog malog prinosa reakcije oksidacije anilina u prisustvu manje količine Fe_3O_4 (PANI/ Fe_3O_4 -IA) sa $t_{\text{pol}} = 1$ dan nakon filtriranja nije bilo moguće odvojiti proizvode od filter papira (**slika 4.13d**). Stoga je izolovani suvi proizvod ove reakcije analiziran samo ramanskom spektroskopijom, tako što je spektar sniman direktno sa tankog sloja praha na filter papiru (**poglavlje 4.3d**).



Slika 4.13. Reakcioni sudovi nakon filtriranja reakcionih smeša PANI/ Fe_3O_4 -IA (**a-c**) i PANI/ Fe_3O_4 -IIA (**e-g**) sa zelenim filmom od PANI-ES; **d**) zeleni talog PANI/ Fe_3O_4 -IA izdvojen nakon $t_{\text{pol}} = 1$ dan potpuno zalepljen za filter papir.

Kako bi se ispratili promene koje se dešavaju u toku reakcije polimerizacije snimljeni su UV-Vis-NIR spektri reakcionih smeša u reakcionim vremenima 1 dan, 3 dana i 7 dana (**slika 4.14**), koja su takođe vremena u kojima su proizvodi izolovani za dalje analize (t_{pol}). Spektri reakcionih smeša sa nanočesticama Fe_3O_4 za t_{pol} 1 dan već su sadržali sve trake koje ukazuju na prisustvo PANI-ES. Oba sistema, PANI/ Fe_3O_4 -IA ($m(Fe_3O_4)/m(ani) = 0,0015$) i PANI/ Fe_3O_4 -IIA ($m(Fe_3O_4)/m(ani) = 0,015$), imaju trake na oko 380 nm i 750 nm. Široka traka sa maksimumom na 380 nm i ramenom na ~420 nm potiču od preklapanja traka PANI-ES usled $\pi \rightarrow \pi^*$ elektronskog prelaza benzenoidnog prstena (prisutnog na oko 360 nm za „standardni“ PANI-ES) i polaron $\rightarrow \pi^*$ prelaza (obično na oko 420–440 nm kod „standardnog“ PANI-ES), dok traka na ~750 nm odgovara $\pi \rightarrow$ polaron prelazima u lancima PANI-ES koji imaju konformaciju kompaktnog klupka i lokalizovane polarone [90,91,102].



Slika 4.14. UV-vis-NIR spektri suspenzija reakcionih smeša u različitim vremenima tokom oksidacije anilina sa H_2O_2 /APS u prisustvu i bez nanočestica Fe_3O_4 (kontrolni sistem).

Sa produženjem vremena reakcije (3 dana), trake se pomeraju prema većim talasnim dužinama. Spektri snimljeni za t_{pol} 7 dana jasno su pokazali dalju protonaciju lanaca i povećanje električne provodljivosti produkata reakcije. U ovim spektrima traka na 440 nm je bolje definisana, a traka $\pi \rightarrow$ polaron prelaza se dalje batohromno pomera, pokazujući maksimum na ~850 nm i širi se na NIR oblast, što ukazuje na povećanu delokalizaciju i izduženu konformaciju polimernog lanca [90,91]. Traka na 440 nm je relativno jača u spektru sistema PANI/ Fe_3O_4 -II (u poređenju sa trakom na 380 nm), dok se u spektru PANI/ Fe_3O_4 -I i dalje pojavljuje kao rame.

UV-Vis-NIR spektri kontrolne reakcije, bez dodatnih nanočestica Fe_3O_4 , nisu pokazali karakteristične trake PANI, a apsorbancija je vrlo mala čak i nakon 7 dana (**slika 4.14**). Takođe, reakciona smeša nije pokazala plavu ili zelenu boju koja odgovara formiranju PANI proizvoda (**slika 4.12**. Kontrolni reakcioni sistem). Stoga je zaključeno da se PANI ne može dobiti pod ovim uslovima bez katalizatora – nanočestica Fe_3O_4 .

4.3b Električna provodljivost i prinos uzoraka PANI/ Fe_3O_4 -IA i PANI/ Fe_3O_4 -IIA

Električna provodljivost sintetisanih uzoraka i odgovarajući uslovi polimerizacije prikazani su u **tabeli 4.2**. Provodljivost uzoraka PANI/ Fe_3O_4 -IA je za red veličine manja od provodljivosti uzoraka PANI/ Fe_3O_4 -IIA, sintetisanih sa istim vremenima polimerizacije. To znači da veća količina katalizatora u ovim uslovima dovodi do povećanja provodljivosti materijala. Unutar jedne serije uzoraka (PANI/ Fe_3O_4 -IA ili PANI/ Fe_3O_4 -IIA) provodljivost se povećava sa produženjem vremena reakcije (**slika 4.15a**). Na primer, za sistem PANI/ Fe_3O_4 -IIA(1),

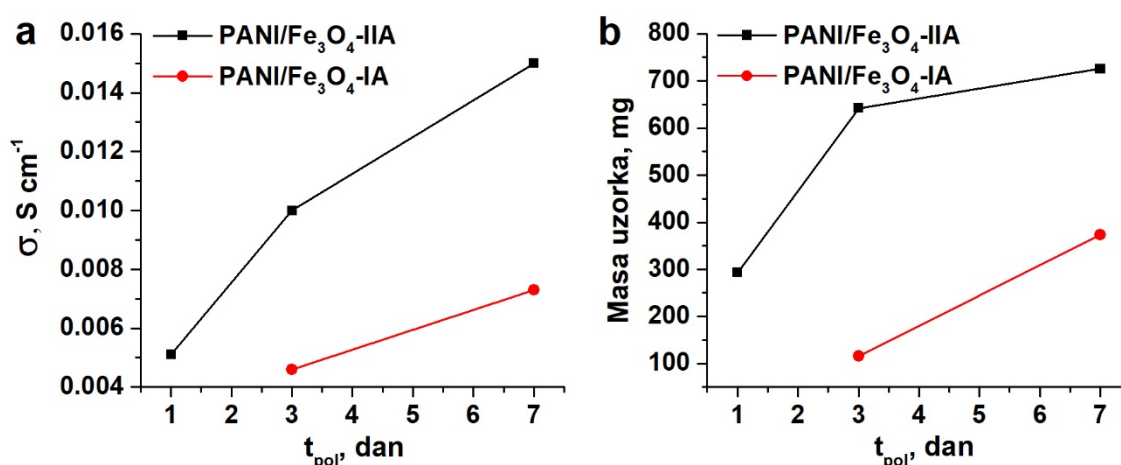
električna provodljivost je $5,1 \cdot 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$, a sa vremenom ona raste do $1,5 \cdot 10^{-2} \text{ S cm}^{-1}$ za PANI/Fe₃O₄-IIA(7). To je u skladu sa razvojem/pomeranjem traka u UV-Vis-NIR spektrima koji ukazuju na povećanje delokalizacije elektrona sa produžetkom vremena reakcije sa 1 na 7 dana.

Kada se porede provodljivosti ovih uzorka sintetisanih pri $t_{\text{pol}} = 7$ dana sa provodljivostima uzoraka PANI/Fe₃O₄-I_1,25 i PANI/Fe₃O₄-II_1,25 sintetisanih bez APS (pri istim ostalim uslovima $t_{\text{pol}} = 7$ dana, $[\text{H}_2\text{O}_2]/[\text{ani}] = 1,25$, $m(\text{Fe}_3\text{O}_4)/m(\text{ani}) = 0,0015$ i $0,015$) prikazanim u **tabeli 4.1**, može se zaključiti da je dodatak male količine APS značajno uticao na provodljivost sistema sa manjim udelom nanočestica Fe₃O₄. Naime, uzorak PANI/Fe₃O₄-IA(7) ima za red veličine manju provodljivost ($7,3 \cdot 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$) od odgovarajućeg uzorka sintetisanog bez APS, PANI/Fe₃O₄-I_1,25 ($1 \cdot 10^{-2} \text{ S cm}^{-1}$). U sistemima sa većim udelom Fe₃O₄ dodatak APS je uticao na veoma malo poboljšanje provodljivosti ($1,5 \cdot 10^{-2} \text{ S cm}^{-1}$ za PANI/Fe₃O₄-IIA(7), $1,3 \cdot 10^{-2} \text{ S cm}^{-1}$ za PANI/Fe₃O₄-II_1,25).

Tabela 4.2. Električne provodljivosti (σ) i mase (m_{uz}) uzoraka PANI/Fe₃O₄-IA i PANI/Fe₃O₄-IIA sa odgovarajućim uslovima reakcije (vreme polimerizacije – t_{pol} , maseni odnos $m(\text{Fe}_3\text{O}_4)/m(\text{ani})$, masa anilina u početnom rastvoru monomera – $m_{\text{poč}}(\text{ani})$).

Uzorak	t_{pol} (dan)	$m(\text{Fe}_3\text{O}_4)/m(\text{ani})$	$m_{\text{poč}}(\text{ani})$, mg	σ , S cm^{-1}	m_{uz} , mg
PANI/Fe ₃ O ₄ -IA(3)	3	0,0015	1116	$4,6 \cdot 10^{-3}$	115,31
PANI/Fe ₃ O ₄ -IA(7)	7	0,0015	1116	$7,3 \cdot 10^{-3}$	373,47
PANI/Fe ₃ O ₄ -IIA(1)	1	0,015	1116	$5,1 \cdot 10^{-3}$	293,44
PANI/Fe ₃ O ₄ -IIA(3)	3	0,015	1116	$1,0 \cdot 10^{-2}$	642,33
PANI/Fe ₃ O ₄ -IIA(7)	7	0,015	1116	$1,5 \cdot 10^{-2}$	725,68

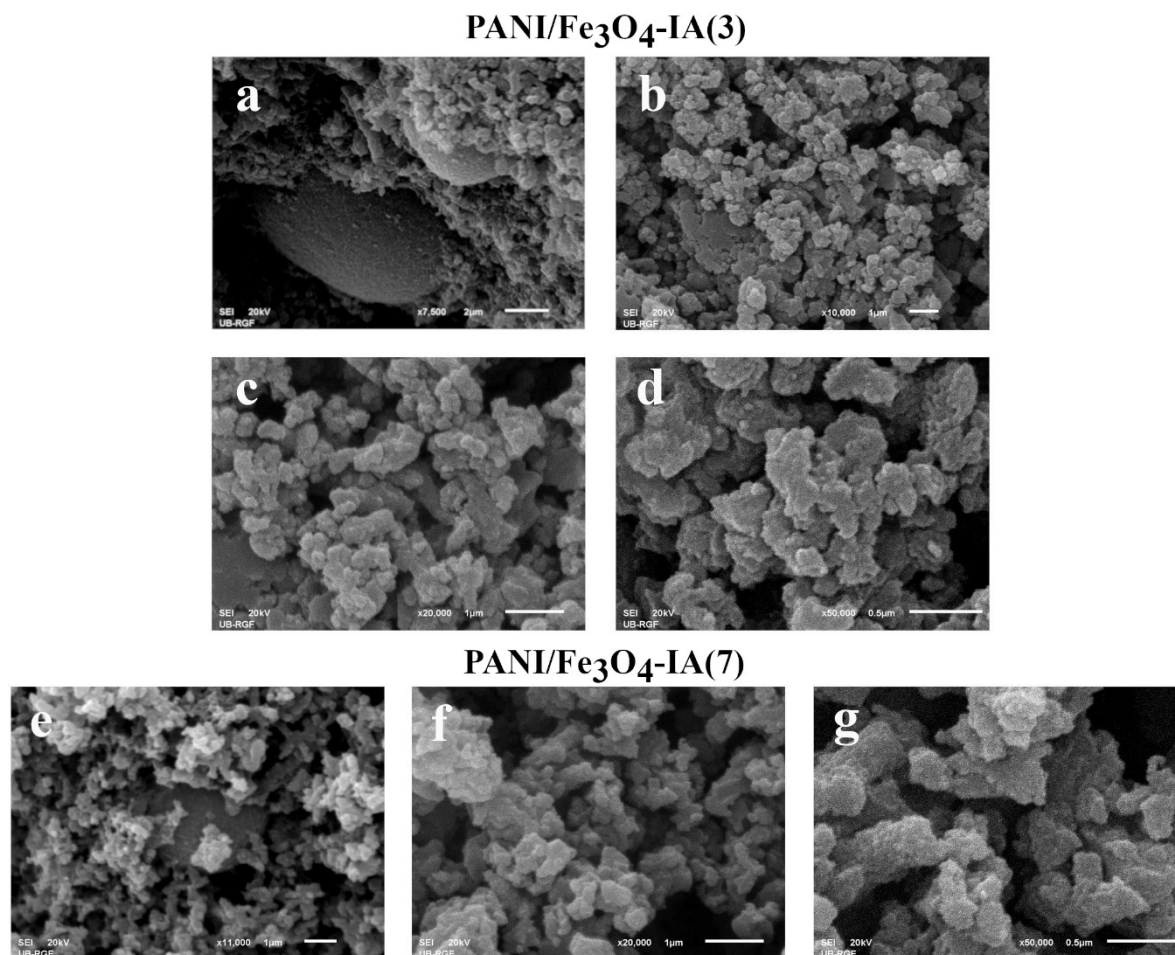
Kada je reč o dobijenim masama uzoraka, iz **tabele 4.2.** i sa **slike 4.15b** vidi se da unutar jedne serije uzoraka masa raste sa vremenom polimerizacije, a da su najveći prinosi dobijeni za sisteme sa većom količinom magnetita. Interesantno je primetiti da uzorak PANI/Fe₃O₄-I_1,25 pripremljen bez dodatka APS ima skoro duplo veću masu (653,61 mg, **tabela 4.1**) od odgovarajućeg PANI/Fe₃O₄-IA(7) (373,47 mg), dok je u sistemima sa većim udelom magnetita (sa i bez APS, pri $t_{\text{pol}} = 7$ dana) dobijena malo veća masa produkta sintetisanog uz dodatak APS (721,02 mg PANI/Fe₃O₄-II_1,25, 725,68 mg PANI/Fe₃O₄-IIA(7)).



Slika 4.15. Uticaj uslova sinteze (t_{pol} i $m(\text{Fe}_3\text{O}_4)/m(\text{ani})$) na **(a)** električnu provodljivost i **(b)** masu uzoraka PANI/Fe₃O₄-IA i PANI/Fe₃O₄-IIA.

4.3c. Morfologija uzoraka PANI/Fe₃O₄-IA i PANI/Fe₃O₄-IIA

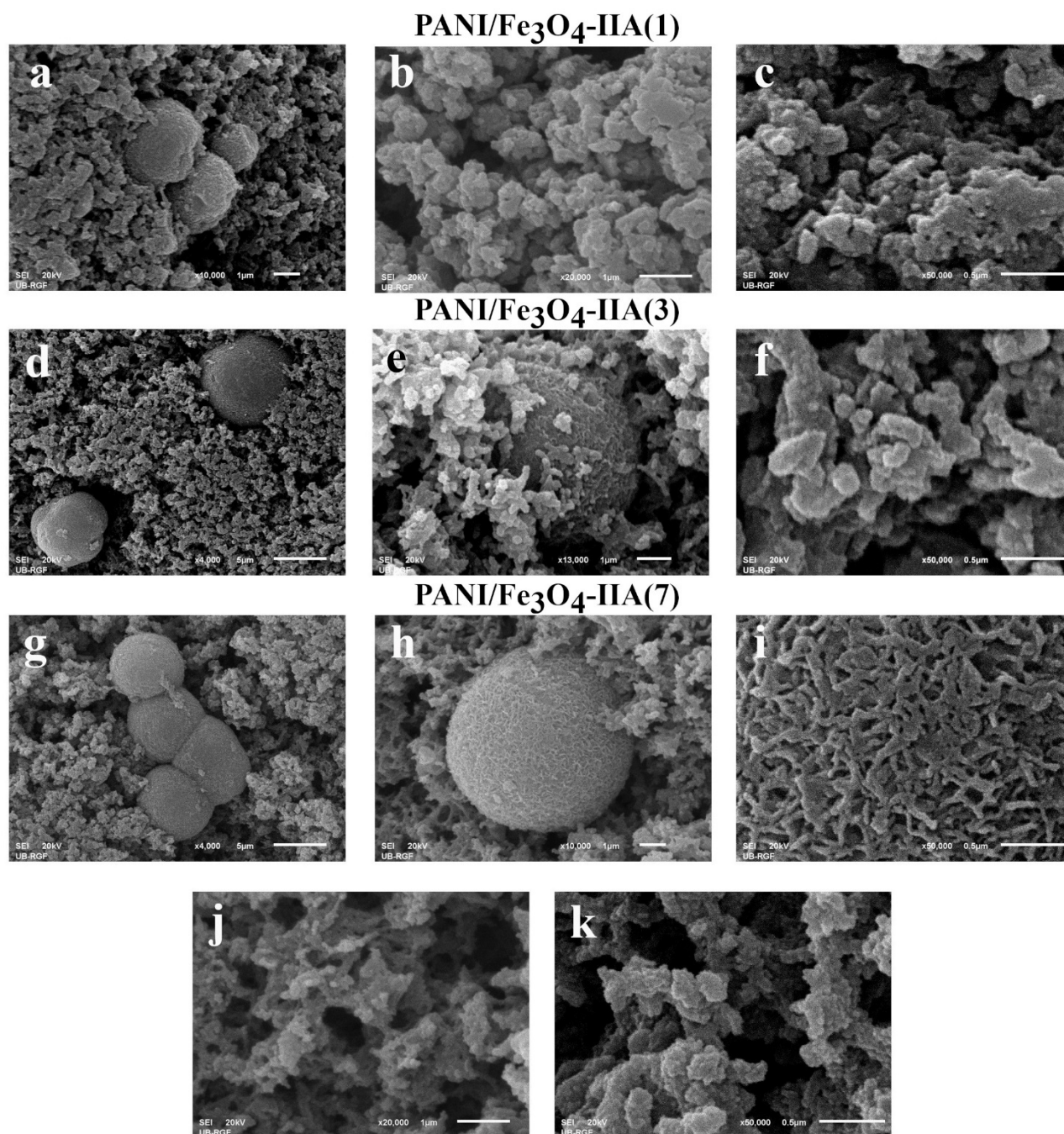
Na **slici 4.16.** može se videti da je morfologiju uzoraka PANI/Fe₃O₄-IA uglavnom granularna i u najvećoj meri kontrolisana oblikom nanočestica Fe₃O₄.



Slika 4.16. SEM mikrografije uzoraka PANI/Fe₃O₄-IA(3) (a-d) i PANI/Fe₃O₄-IA(7) (e-g).

Većinom su prisutne aglomerisane čestice nepravilnog oblika, koje su međusobno povezane i formiraju složenije strukture (**slika 4.16b, c, d, f, g**). Veličina čestica se kreće od oko 500 nm, za aglomerisane strukture, do oko 50 nm za posebne nanočestice. Premda prilično sakrivene ispod sitnijih čestica, mogu se primetiti retke velike sferne strukture prečnika od 3 do 7 µm (**slika 4.16a i e**). Može se reći da se produžavanjem t_{pol} ne utiče značajno na promenu morfologije u ovoj seriji uzoraka.

Uzorci PANI/Fe₃O₄-IIA generalno imaju morfologiju sličnu uzorcima PANI/Fe₃O₄-IA, osim što su mikrosfere prisutne u većoj meri (**slika 4.17.**). Lako su uočljive, dobro definisane i pravilnog oblika. Ove sferne supramolekularne strukture su prečnika oko 2 µm za $t_{pol} = 1$ dan (**slika 4.17a**) i rastu sa povećanjem vremena polimerizacije do prečnika od oko 5 µm (**slika 4.17d, g, e, h**). Prisutne su kao monosfere idealnog sfernog oblika, kao na **slici 4.17h**, ali takođe aglomerišu u veće strukture (nekoliko povezanih sfera) kao što se može videti na **slici 4.17g**. Površina mikrosfera prikazana je pri većem uvećanju na **slici 4.17i**, gde se može videti da su izgrađene od mreže zapletenih nanoštapića dugačkih oko 250 nm. Ostali deo uzorka najviše je nalik morfologiji Fe₃O₄ nanočestica, kao i kod PANI/Fe₃O₄-IA uzoraka.



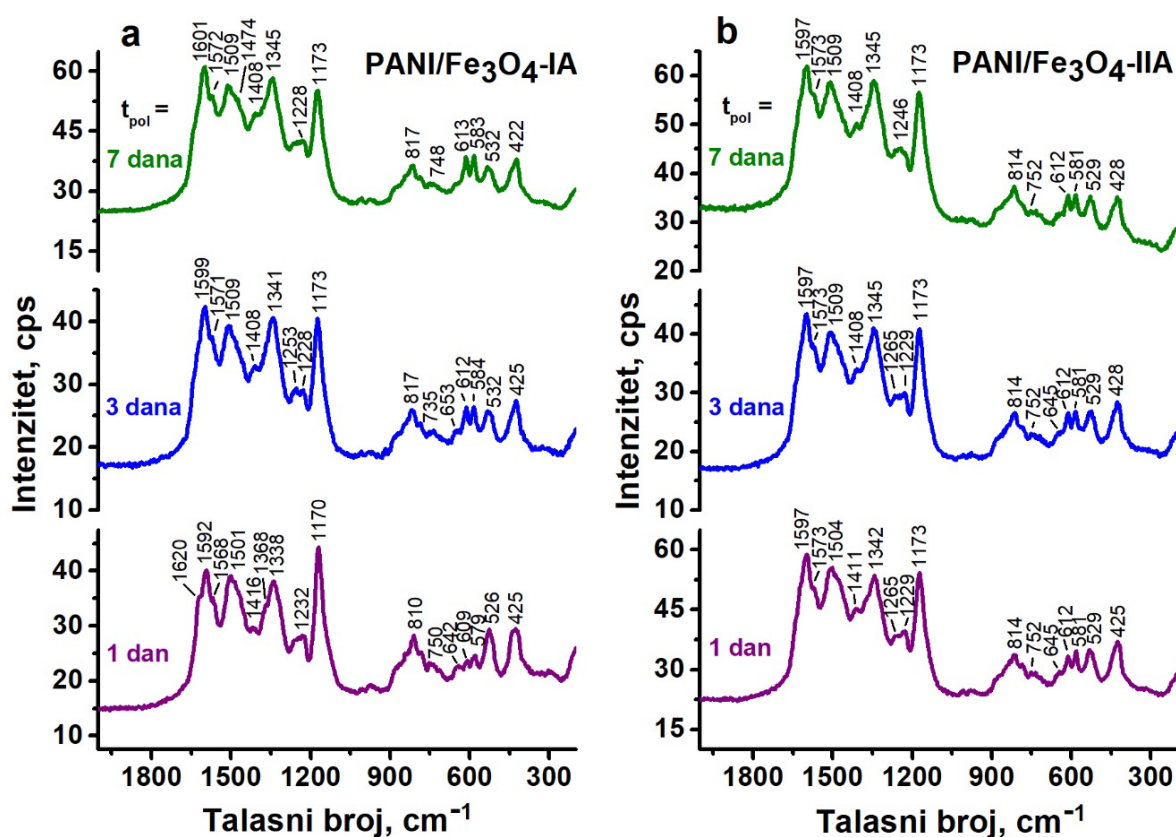
Slika 4.17. SEM mikrografije uzoraka PANI/Fe₃O₄-IIA(1) (a-c), PANI/Fe₃O₄-IIA(3) (d-f) i PANI/Fe₃O₄-IIA(7) (g-k).

4.3d Molekulska struktura uzoraka PANI/Fe₃O₄-IA i PANI/Fe₃O₄-IIA – analiza ramanskih spektara

Ramanski spektri svih dobijenih proizvoda pokazali su karakteristične trake PANI-ES [110–113,118,242,243]. Spektri su vrlo slični, ali pokazuju diskretne razlike u relativnom intenzitetu i položaju taca (slika 4.17.).

Serija uzoraka PANI/Fe₃O₄-IA. U spektru uzorka PANI/Fe₃O₄-IA(1) (slika 4.18a) jaka traka je prisutna na 1592 cm⁻¹, a pripisuje se C=C istežućim vibracijama u Q prstenu i C~C istežućim vibracijama u SQ prstenu [110–113,118,242,243]. Sa produžetkom vremena polimerizacije,

ova traka se pomera prema većim talasnim brojevima 1599 cm^{-1} ($t_{\text{pol}} = 3$ dana) i 1601 cm^{-1} ($t_{\text{pol}} = 7$ dana). Ovo pomeranje povezano je sa protonacijom intermedijera i proizvoda i stvaranjem polaronskih rešetki u PANI lancima [113]. Na ovoj traci se može uočiti i rame na $\sim 1570\text{ cm}^{-1}$, prisutno za sva vremena reakcije, koje se pripisuje supstituisanim strukturnim jedinicama fenazinskog tipa koje su nastale intramolekulskom oksidativnom ciklizacijom razgranatih anilinskih jedinica [113]. U spektru PANI/Fe₃O₄-IA(1) rame na 1620 cm^{-1} se može pripisati C~C istežućim vibracijama B prstena, zajedno sa C~C istežućim vibracijama u jedinicama sličnim fenazinu [112,113,115,243]. Ova traka se gubi u spektrima uzoraka PANI/Fe₃O₄-IA(3) i PANI/Fe₃O₄-IA(7). Veoma jaka i široka traka na $\sim 1509\text{ cm}^{-1}$ u svim spektrima potiče od savijajućih N-H vibracija. U spektru uzorka PANI/Fe₃O₄-IA(7) prisutno je rame na 1474 cm^{-1} povezano sa istežućim C=N vibracijama u Q jedinicama [111,119,120]. Rame na 1408 cm^{-1} prisutno u spektrima svih uzoraka PANI/Fe₃O₄-IA odgovara prisustvu fenazinskih struktura i ukazuje na oksidativnu degradaciju lanaca [115,241].



Slika 4.18. Ramanski spektri uzoraka PANI/Fe₃O₄-IA (a) i PANI/Fe₃O₄-IIA (b).

Jaka i široka traka na 1338 cm^{-1} prisutna u spektru uzorka PANI/Fe₃O₄-IA(1) pripisuje se istežućim C~N⁺ vibracijama, u polaronskim SQ strukturama protonizovane provodne PANI-ES forme [120]. Sa produženjem vremena reakcije, ova traka se pomera ka većim talasnim brojevima, 1341 cm^{-1} ($t_{\text{pol}} = 3$ dana) i 1345 cm^{-1} ($t_{\text{pol}} = 7$ dana). Takođe, relativni intenzitet ove trake raste sa t_{pol} (posebno u odnosu na jaku traku na 1173 cm^{-1}) najverovatnije usled rasta polimernih lanaca i pojačane delokalizacije π -elektrona duž lanaca [105].

Slabe trake koje se primećuju u oblasti $\sim 1250\text{--}1230\text{ cm}^{-1}$ pripisuju se $\nu(\text{C-N})_{\text{B}}$ vibracijama [115]. Traka jakog intenziteta na $\sim 1170\text{ cm}^{-1}$ javlja se usled savijajućih C-H vibracija u ravni SQ prstena i prisustva polaronske rešetke [4]. U spektrima uzoraka PANI/Fe₃O₄-IA(3) i PANI/Fe₃O₄-IA(7) primećuju se dve trake koje su veoma slabe u spektru uzorka sa $t_{\text{pol}} = 1$ dan. Jedna je traka na 612 cm^{-1} koja najverovatnije potiče od deformacije B prstena u ravni i

deformacione vibracije SO_2 grupe [113,249], dok druga na $\sim 583 \text{ cm}^{-1}$ ukazuje na prisustvo supstituisanih segmenata fenazinskog tipa i grananje polimernih lanaca (deformacione vibracije u 1,2,4-trisupstituisanom B prstenu) [100,113].

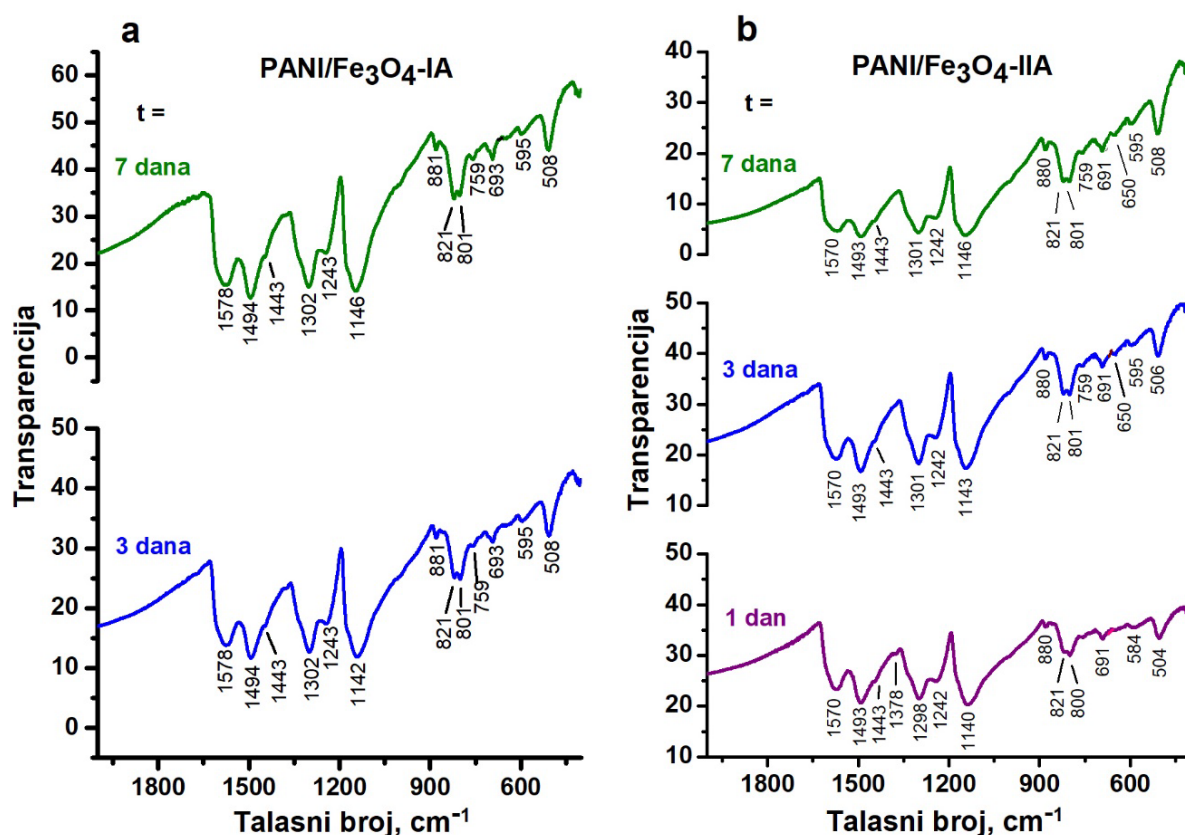
Serijski uzorci PANI/ Fe_3O_4 -IIA. Ramanski spektri svih uzoraka PANI/ Fe_3O_4 -IIA (**slika 4.18.b**) međusobno su veoma slični, što ukazuje da je reakcija bila mnogo brža nego u prisustvu manje količine katalizatora. Takođe su vrlo slični sa spektrom uzorka PANI/ Fe_3O_4 -IA(7). Svi uzorci su pokazali karakteristične trake PANI-ES na 1597, 1509, 1345 i 1173 cm^{-1} koje se pripisuju $\nu(\text{C}=\text{C})_Q$, $\nu(\text{C}=\text{N})_Q$, $\nu(\text{C}\sim\text{N}^{+\bullet})$ i $\delta(\text{C}-\text{H})_{\text{sq}}$ vibracijama, respektivno. Jačanje $\nu(\text{C}\sim\text{N}^{+\bullet})$ trake na 1345 cm^{-1} u spektrima uzoraka PANI/ Fe_3O_4 -IIA(3) i PANI/ Fe_3O_4 -IIA(7) u poređenju sa intenzitetom ove trake u spektru uzorka PANI/ Fe_3O_4 -IIA(1) ukazuje na povećanje provodljivosti sa porastom vremena polimerizacije, što je i potvrđeno merenjem električne provodljivosti uzoraka (**poglavlje 4.3b**). Trake koje ukazuju na prisustvo supstituisanih jedinica nalik fenazinima prisutne su na 1573, 1408 i 581 cm^{-1} .

4.3e Molekulska struktura uzoraka PANI/ Fe_3O_4 -IA i PANI/ Fe_3O_4 -IIA – analiza FTIR spektara

FTIR spektri svih izolovanih, praškastih proizvoda vrlo su slični za obe serije PANI/ Fe_3O_4 -IA (**slika 4.19a**) i PANI/ Fe_3O_4 -IIA (**slika 4.19b**), i takođe potvrđuju da dobijeni uzorci sadrže PANI u provodnoj ES formi.

Trake koje se mogu pripisati istežućim vibracijama Q i B prstenova prisutne su na 1570 cm^{-1} i $\sim 1493 \text{ cm}^{-1}$ [102]. Odnos njihovih intenziteta ukazuje na prisustvo polimera u obliku PANI-ES. U spektrima uzoraka PANI/ Fe_3O_4 -IA „Q traka“ i „B traka“ su pozicionirane na 1578 cm^{-1} i 1494 cm^{-1} , dok su u spektrima uzoraka PANI/ Fe_3O_4 -IIA beleži pomeranje ovih traka ka manjim talasnim brojevima, 1570 cm^{-1} i 1493 cm^{-1} , respektivno. To je povezano sa transformacijom prstena iz hinonoidnog u benzenoidni [98,250], što ukazuje na niži nivo dopiranja PANI/ Fe_3O_4 -IA u poređenju sa PANI/ Fe_3O_4 -IIA uzorcima, a ova karakteristika je u saglasnosti sa nižim vrednostima provodljivosti PANI/ Fe_3O_4 -IA uzoraka. Traka koja potiče od istežućih C–N vibracija, karakteristična za sekundarne aromatične amine, pojavljuje se na $\sim 1300 \text{ cm}^{-1}$ kod svih uzoraka. Na $\sim 1245 \text{ cm}^{-1}$ prisutna je traka koja se pripisuje se $\nu(\text{C}-\text{N}^{+\bullet})$ vibracijama naelektrisanih struktura iz polaronske forme PANI-ES. Veoma jaka i široka traka karakteristična za provodne forme PANI, koja se javlja na 1146 cm^{-1} , pripisuje se istežućim vibracijama u $\text{Q}=\text{NH}^+-\text{B}$ i $\text{B}-\text{NH}^{+\bullet}-\text{B}$ naelektrisanim jedinicama [102,251–253]. Ova traka ukazuje na visok stepen delokalizacije elektrona u lancima PANI.

Još jedna važna traka u FTIR spektrima svih uzoraka nalazi se na talasnim brojevima 820–800 cm^{-1} i potiče od savijajućih $\gamma(\text{C}-\text{H})$ vibracija 1,4-disupstituisanog aromatičnog prstena, koja otkriva da tokom polimerizacije dolazi do *para* povezivanja anilinskih monomera što rezultuje dobrom provodljivošću krajnjeg proizvoda. Dve slabe trake 880 i 759 cm^{-1} ukazuju na grananje lanca, a pripisuju se $\gamma(\text{C}-\text{H})$ vibracijama 1,2,4-trisupstituisanog prstena i $\gamma(\text{C}-\text{H})$ vibracijama monosupstituisanog ili 1,2-disupstituisanog prstena, respektivno [100].



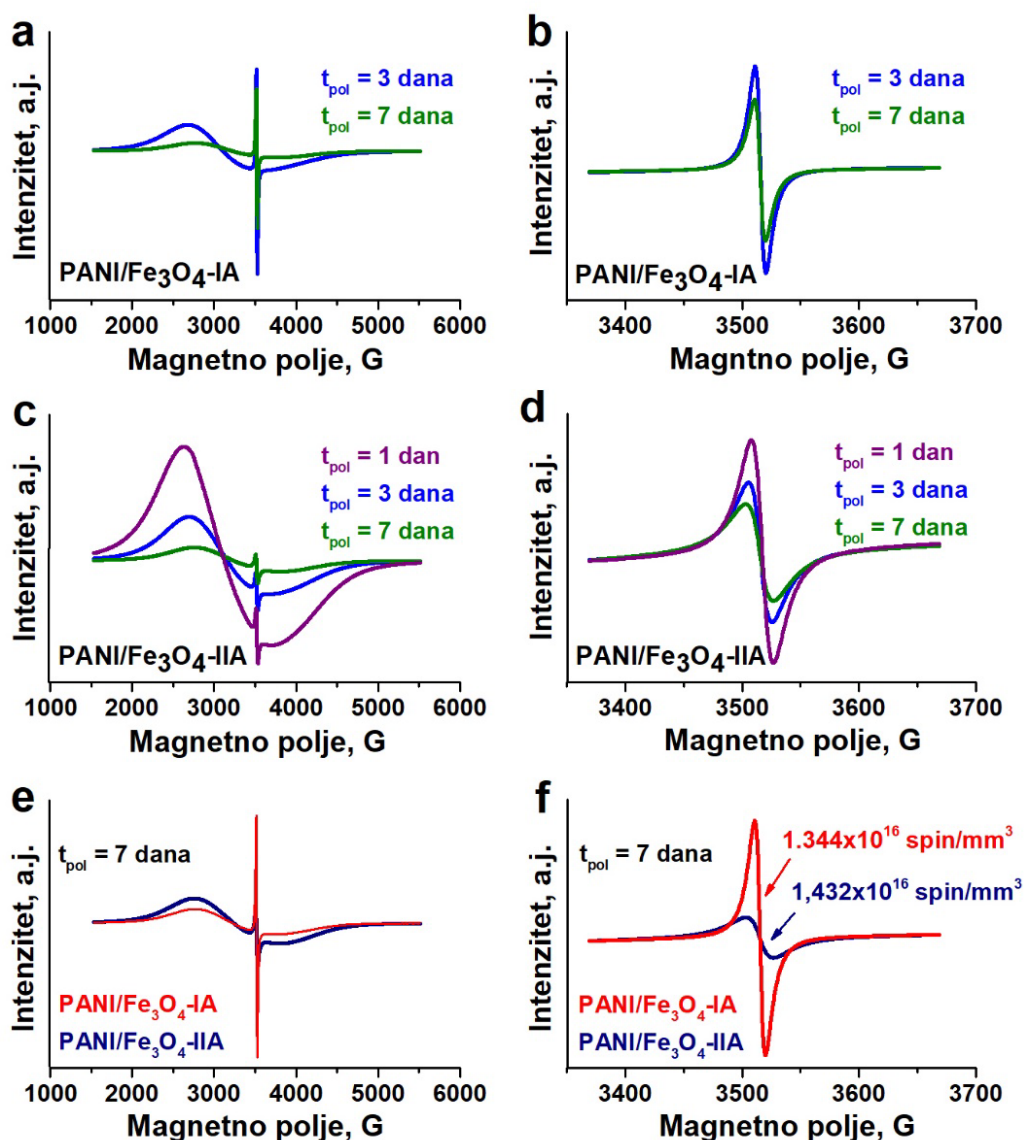
Slika 4.19. FTIR spektri uzoraka PANI/Fe₃O₄-IA (a) i PANI/Fe₃O₄-IIA (b).

4.3f Paramagnetna svojstva uzoraka PANI/Fe₃O₄-IA i PANI/Fe₃O₄-IIA – analiza EPR spektara

EPR spektri svih uzoraka PANI/Fe₃O₄-IA i PANI/Fe₃O₄-IIA (slika 4.20) pokazuju prisustvo nesparenih elektrona koji potiču od radikal katjona (polarona) u provodnom obliku PANI-ES, što se manifestuje karakterističnim ostrim signalom centriranim na oko 3500 G. Prilično jak, širok pozadinski signal potiče od nanočestica Fe₃O₄ (slika 4.20a, c, e). Signal koji se pripisuje PANI odvojeno je prikazan u normalizovanim EPR spektrima u kojima je izvršena i korekcija na baznu liniju za uzorke serija PANI/Fe₃O₄-I i PANI/Fe₃O₄-II, na slici 4.20b i d, odnosno uporedno za uzorke obe serije sa istim $t_{pol} = 7$ dana na slici 4.20f. G-faktor iznosi oko 2.0026 za sve uzorke. Ove vrednosti odgovaraju onima koje su objavljene u literaturi za različite PANI [127].

Intenzitet EPR signala koji potiče od radikal katjona PANI, unutar serija PANI/Fe₃O₄-IA i PANI/Fe₃O₄-IIA slabi sa porastom vremena polimerizacije, što se može videti na slici 4.20b i d. To ukazuje na smanjenje koncentracije polaronskih vrsta u PANI sa vremenom reakcije. Isti trend je primećen i za spinske gustine uzoraka (tabela 4.3) izračunate na osnovu EPR signala koji potiče od PANI. Spinske gustine svih uzoraka su istog reda veličine – 10^{16} spin mm⁻³, ali tačne vrednosti zavise od vremena polimerizacije i prisustva nanočestica Fe₃O₄, kao što je prikazano u tabeli 4.3. Spinska gustina se smanjuje sa porastom količine nanočestica Fe₃O₄, tj. uzorci u seriji PANI/Fe₃O₄-IIA imaju manju spinsku gustinu od uzoraka iz serije PANI/Fe₃O₄-IA. Takođe, spinska gustina PANI u uzorcima opada sa porastom vremena polimerizacije za obe serije uzoraka. Najveću spinsku gustinu daje uzorak PANI/Fe₃O₄-IA(3) sintetisan sa manjom

količinom nanočestica Fe_3O_4 . Zanimljivo je da porast električne provodljivosti prati smanjenje spinske gustine koja se pripisuje polimeru, za obe serije uzoraka (**tabela 4.2. i tabela 4.3**).



Slika 4.20. (a,b) EPR spektri uzoraka PANI/ Fe_3O_4 -IA prikazani u rasponu od 4000 G (a) i 300 G (b); (c,d) EPR spektri uzoraka PANI/ Fe_3O_4 -IIA prikazani u rasponu od 4000 G (c) i 300 G (d); (e,f) Poređenje EPR spektara uzoraka PANI/ Fe_3O_4 -IA(7) i PANI/ Fe_3O_4 -IIA(7) prikazanih u rasponu od 4000 G (e) i 300 G (f).

Ovakvo ponašanje, na prvi pogled neočekivano, može se objasniti činjenicom da na električnu provodljivost PANI ne utiče samo koncentracija nosilaca naelektrisanja (radikal katjoni - polaroni), tj. spinska gustina, već i pokretljivost i distribucija/organizacija polarona. Na mobilnost nosilaca naelektrisanja u PANI (i uopšte svim provodnim polimerima) utiče molekulska struktura, konformacija lanca, kristaliničnost, morfologija i molarna masa polimera [87,91]. Moguće je da se bolja delokalizacija polarona (delokalizovana polaronska rešetka) i njihova poboljšana pokretljivost uspostavljaju sa povećanjem t_{pol} , zbog poboljšanog protonovanja lanca i dopiranja kontra-jonima, produžene konformacije lanca i povećane molarne mase, dok dolazi do smanjenja koncentracije polarona usled različitih mogućih efekata, kao što je delimična interkonverzija polarona u biolarone koji nemaju spin i uticaj nanočestica Fe_3O_4 [254]. Nepovezanost između električne provodljivosti i spinske gustine već je zapažena kod soli PANI [127]. Objašnjenje je pronađeno u činjenici da u solima PANI i

polaroni i bipolaroni postoje kao nosioci naelektrisanja, ali su samo polaroni nosioci spina. Pored toga, moguća je antiferomagnetna razmena između paramagnetnih centara u PANI i Fe_3O_4 , slična onoj koja je primećena za nanokompozit oksida V_2O_5 i provodnog polimera poliotiofena [255].

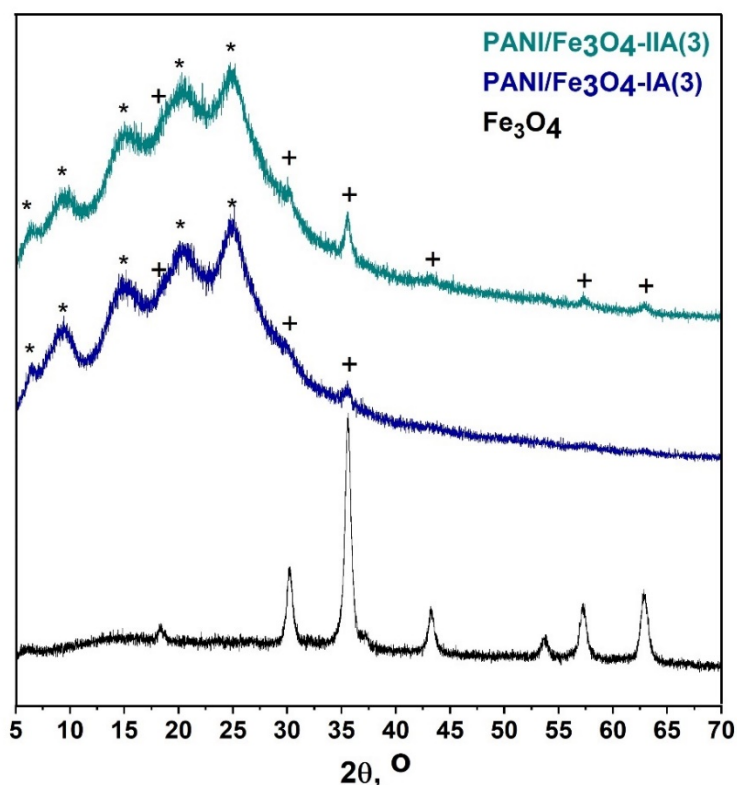
Tabela 4.3. Spinske gustine uzoraka PANI/ Fe_3O_4 -IA i PANI/ Fe_3O_4 -IIA izračunate za EPR signal koji potiče od PANI.

Uzorak	Spinska gustina, spin mm^{-3}
PANI/ Fe_3O_4 -IA (3)	$2,238 \cdot 10^{16}$
PANI/ Fe_3O_4 -IA (7)	$1,981 \cdot 10^{16}$
PANI/ Fe_3O_4 -IIA (1)	$1,589 \cdot 10^{16}$
PANI/ Fe_3O_4 -IIA (3)	$1,418 \cdot 10^{16}$
PANI/ Fe_3O_4 -IIA (7)	$1,349 \cdot 10^{16}$

Poredeći intenzitet signala uzoraka sintetisanih sa istim $t_{\text{pol}} = 7$ dana i različitom količinom katalizatora (**slika 4.20e i f**) može se videti da je signal PANI intenzivniji kod uzorka PANI/ Fe_3O_4 -IA(7) (sintetisan sa manjom količinom nanočestičnog Fe_3O_4 katalizatora) u odnosu na PANI/ Fe_3O_4 -IIA(7). Ovo zapažanje je u skladu sa podacima o spinskoj gustini. Intenzitet pozadinskog signala koji potiče od nanočestica Fe_3O_4 opada sa porastom vremena polimerizacije za obe serije uzoraka. To je najverovatnije posledica smanjenja količine nanočestica Fe_3O_4 u odnosu na količinu PANI u uzorcima sa porastom t_{pol} , jer se prinos PANI povećava tokom reakcije.

4.3g Kristalna struktura - rendgenostrukturalna analiza

Difraktogrami nanočestica Fe_3O_4 i uzoraka PANI/ Fe_3O_4 -IA(3) i PANI/ Fe_3O_4 -IIA(3) prikazani su na **slici 4.21**.



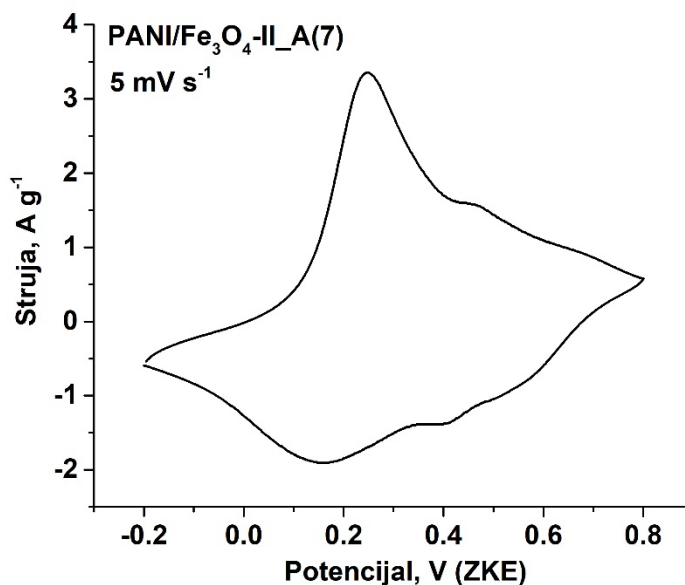
Slika 4.21. Difraktogrami prahova PANI/ Fe_3O_4 -IIA(3), PANI/ Fe_3O_4 -IA(3) i Fe_3O_4 .

Uzorci su pokazali refleksije PANI na uglovima 2θ $6,4^\circ$, $9,4^\circ$, $15,0^\circ$, $20,3^\circ$ i $24,9^\circ$ (na **slici 4.21.** označeno sa '*'). Oštri pikovi ukazuju na prisustvo polimera sa visokim stepenom kristaliničnosti. Prema literaturi [129], pikovi na $9,4^\circ$, $15,0^\circ$, $20,3^\circ$ i $24,9^\circ$ odgovaraju refleksijama (001), (010), (100) i (110), respektivno, u PANI-ES sa pseudoortorombičnom simetrijom. Pikovi su superponirani na širokom maksimumu (amorfni halo) centriranom na oko 25° , koji se pripisuje difrakciji na regionima amornog PANI u uzorcima.

Pored PANI refleksija, difraktogrami PANI/Fe₃O₄ uzoraka sadrže i refleksije kristalne strukture nanočestica magnetita (**slika 4.21.** '+'). Ovo je važan dokaz da nanočestice Fe₃O₄ nesumnjivo imaju ulogu katalizatora u procesu oksidacije anilina, jer tokom reakcije nije došlo do promena u njihovoj strukturi.

4.3h Redoks aktivnost PANI/Fe₃O₄-II_A(7)

Na **slici 4.22.** prikazan je ciklični voltamogram najprovodnijeg uzorka u ovoj seriji – PANI/Fe₃O₄-II_A(7). Elektrohemijski odgovor materijala je stabilan u oblasti potencijala od -0,2 V do 0,8 V, a voltamogram je snimljen pri brzini polarizacije od $5 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ pri kojoj su pikovi najbolje izraženi.



Slika 4.22. Ciklični voltamogram PANI/Fe₃O₄-II_A(7) snimljen u 1 M HCl pri brzini polarizacije $5 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ u opsegu potencijala od -0,2 V do 0,8 V u odnosu na ZKE.

Snimljeni ciklovoltamogram sadrži tri redoks para. Prvi, koji se javlja na 0,24/0,16 V je tipični redoks par PANI koji odgovara interkonverziji između neprovodne, potpuno redukovane forme leukoemeraldina i provodne, poluoksidovane forme PANI-ES. Dva redoks para na višim potencijalima (0,46/0,4 V i mnogo slabiji, širi pikovi na oko 0,67/0,56 V) mogu se pripisati interkonverziji između PANI-ES i potpuno oksidovanog oblika pernigranilin soli [247,248].

U poređenju sa cikličnim voltamogramom PANI/Fe₃O₄-II_1,25 (**poglavlje 4.2e, slika 4.9**) može se primetiti da je kod uzorka PANI/Fe₃O₄-II_A(7) više izražen redoks par na većim potencijalima tj. prelaz PANI-ES/pernigranilin so.

4.3i Mehanizam polimerizacije anilina

U primenjenim reakcionim uslovima oksidacija anilina započinje malom količinom APS (jaki oksidans), a reakcija se dalje nastavlja formiranjem oligoanilina male molekulske mase, koji su mnogo skloniji daljoj katalitičkoj oksidaciji sa H_2O_2 (slabi oksidans), nego anilin [151]. Tako formirani oligoanilini u oksidacionom stanju nigranilin/pernigranilin su oksidansi koji propagiraju rast lanca PANI [50], što je heterogeni proces zbog nerastvorljivosti oligoanilina i PANI u vodenim rastvorima. Nanočestice Fe_3O_4 zarobljene u istaloženim česticama oligoanilina i/ili adsorbovane na njihovoj površini služe kao glavni katalizator oksidativne polimerizacije anilina sa H_2O_2 . Delimično rastvaranje nanočestica Fe_3O_4 u kiselom vodenom medijumu i formiranje Fe^{2+}/Fe^{3+} katalitičkog sistema, kao i formiranje nanočestica Fe_3O_4 sa adsorbovanim Fe^{2+}/Fe^{3+} jonima na njihovoj površini, je takođe moguće. To dovodi do vrlo složenog katalitičkog sistema, pa je mehanizam polimerizacije teško prikazati jednostavnom reakcionom šemom [254].

4.4. Polimerizacije anilina u prisustvu arilamina

U uvodnom delu bilo je reči o tome da različiti aromatični molekuli, radikal katjoni, oligomeri, pa čak i sam PANI prisutni u veoma malom procentu u postupcima hemijske ili elektrohemijske oksidacije anilina mogu poslužiti kao inicijatori koji značajno ubrzavaju proces polimerizacije [256,257]. Stoga je u ovom poglavlju ispitan uticaj nekoliko arilamina na brzinu reakcije oksidacije anilina, kao i na molekulsku strukturu, prinos i električnu provodljivost sintetisanih proizvoda. Reakcioni sistemi i odgovarajući proizvodi upoređeni su sa referentnim sistemom PANI/ Fe_3O_4 -IA(7) iz **poglavlja 4.3.** sintetisanim oksidacijom anilina kao jedinog monomera ($c(ani-HCl) = 0,1$ M, $[H_2O_2]/[ani] = 1,25$, $c(APS) = 5 \cdot 10^{-5}$ M, $m(Fe_3O_4)/m(ani) = 0,0015$, $t_{pol} = 7$ dana).

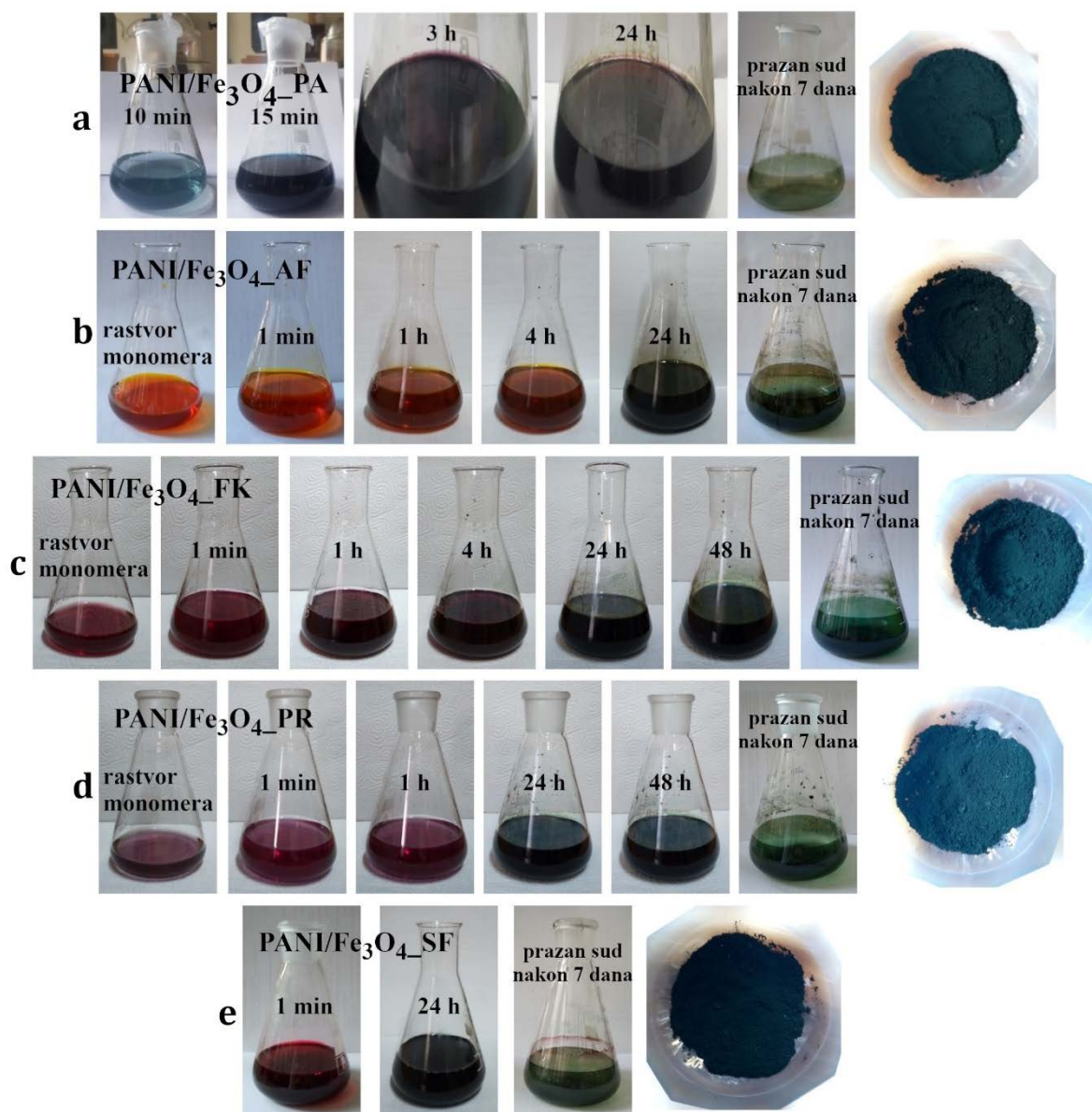
4.4a Tok polimerizacije – promena boje i UV-Vis-NIR spektri reakcione smeše

Na **slici 4.23.** prikazane su promene boja reakcionih smeša tokom oksidacije anilina u prisustvu p-ADPA, fuksina baznog, akriflavin hidrohlorida, pararozanilin hidrohlorida i safranina O (skraćenice korišćene pri obeležavanju odgovarajućih uzoraka: PA, FK, AF, PR i SF, respektivno). Kada se uporede sa promenama boje kod reakcionog sistema PANI/ Fe_3O_4 -IA(7) (**slika 4.12**) koji je pripremljen pri istim uslovima bez dodatka arilamina, može se zaključiti da je reakcija oksidacije anilina sa H_2O_2 /APS značajnije ubrzana jedino u prisustvu p-ADPA (1 mol%). Reakciona smeša PANI/ Fe_3O_4 -PA (**slika 4.23a**) je na samom početku reakcije bezbojna i veoma brzo prelazi u plavu boju, nakon 15 min postaje neprozirna i tamnoplava, a posle par sati prisutan je tamnozeleni talog dok je rastvor iznad njega tamnoljubičast. Nakon $t_{pol} = 1$ dan i do kraja reakcije sistem je karakteristične PANI-ES tamnozelene boje.

Akriflavin hidrohlorid je fluorescentna boja koja rastvor monomera pri koncentraciji od 1 mol% boji u narandžasto. Po dodatku oksidansa reakciona smeša za nijansu potamni tek nakon 1 h i tokom prvog dana reakcije sistem je uglavnom tamnonarandžast i braon. Tek je nakon 24h prisutna tamnozeleno boja koja potiče od PANI u provodnoj formi (**slika 4.23b**).

Fuksin bazni, pararozanilin hidrohlorid i safranin O su takođe boje, a za razliku od akriflavina njihovo prisustvo u rastvoru monomera anilina izaziva crveno obojenje (**slika 4.23c, d i e**). Promene boje u ovim sistemima su teže uočljive zbog tamnocrvenog obojenja početnog

rastvora, ali značajna promena u tamnozelenu se u svim sistemima dogodila tek nakon 24 h od početka reakcije.

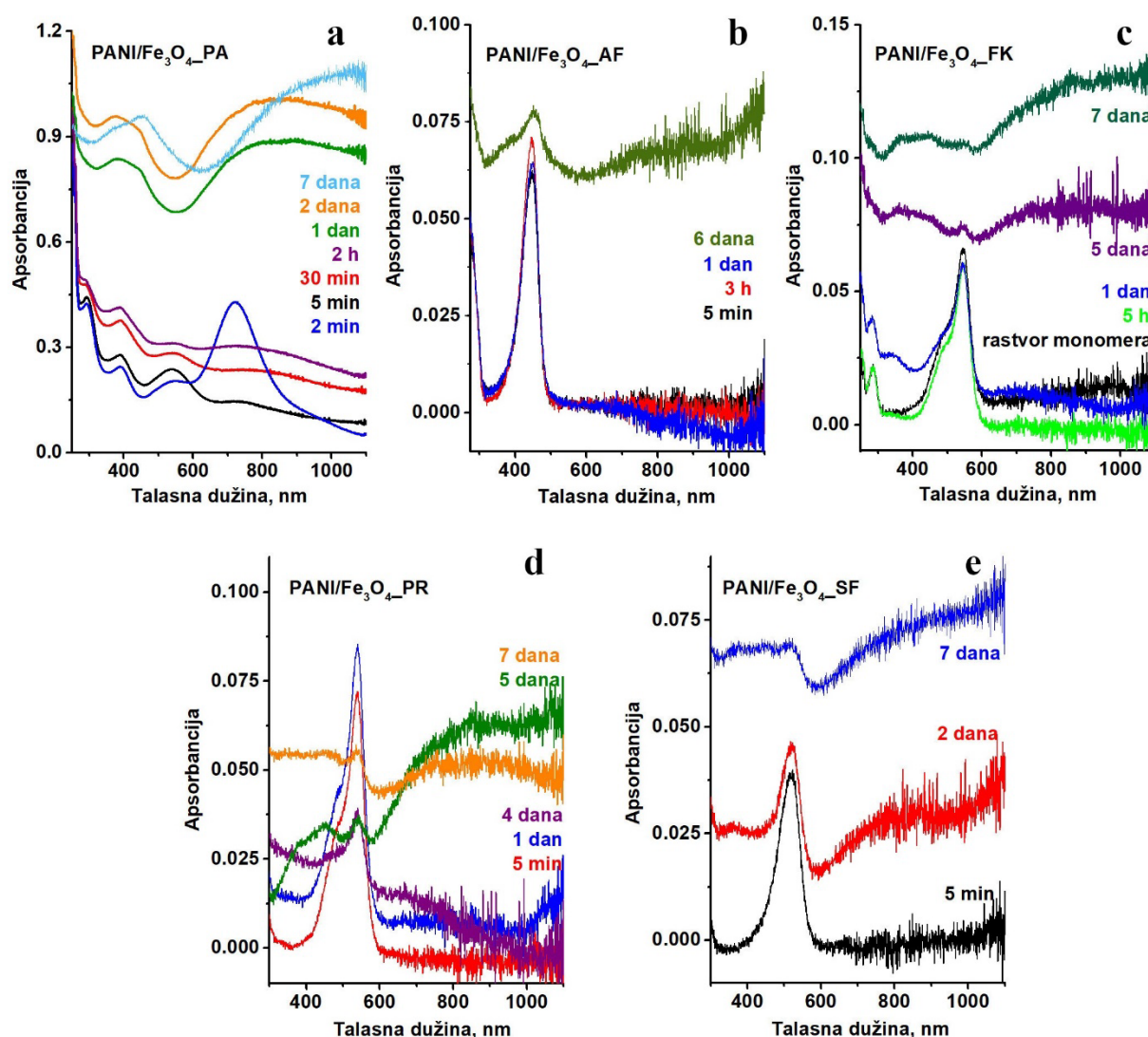


Slika 4.23. Promene boje reakcionih smeša tokom oksidacije anilina u prisustvu različitih arilamina (1mol%): **a)** p-ADPA, **b)** akriflavin hidrohlorida, **c)** fuksina baznog, **d)** pararozanilin hidrohlorida, **e)** safranina O, sa odgovarajućim finalnim proizvodima u prahu.

Na osnovu prisustva tamnozelenog filma na zidovima praznih sudova nakon $t_{pol} = 7$ dana, i tamnozeleno boje prahova, što je takođe prikazano na **slici 4.23.** za odgovarajuće reakcione sisteme, može se zaključiti da je i u prisustvu korišćenih arilamina došlo do formiranja provodnog PANI.

UV-Vis-NIR spektri suspenzije reakcione smeše PANI/Fe₃O₄-PA snimljeni u prvim minutima reakcije (**slika 4.24a**) pokazuju više traka, koje ukazuju na njeno brzo odvijanje i formiranje različitih intermedijera, za razliku od odgovarajućeg sistema samo sa anilinom kao monomerom PANI/Fe₃O₄-I_A (**slika 4.11**) koji ni nakon $t_{pol} = 1$ h nema karakteristične trake polimernih vrsta. Već nakon 24 h spektri sistema PANI/Fe₃O₄-PA sadrže karakteristične trake PANI-ES, a do 7. dana vidi se njihovo pomeranje ka većim talasnim brojevima karakteristično za veoma provodne sisteme sa visokim stepenom delokalizacije elektrona. Detaljnija diskusija

in situ UV-Vis-NIR spektara snimljenih tokom reakcije oksidacije anilina u prisustvu p-ADPA data je u **poglavlju 4.5a**.



Slika 4.24. UV-Vis-NIR spektri razblaženih suspenzija reakcionih smeša tokom oksidacije anilina sa $\text{H}_2\text{O}_2/\text{APS}$ u prisustvu različitih arilamina. Suspenzije razblažene u vodi 100 puta.

Ostali arilamini nisu pokazali ubrzanje reakcije u poređenju sa sistemom PANI/ Fe_3O_4 -I_A(7). Tokom prva dva dana reakcije u spektrima reakcionog sistema PANI/ Fe_3O_4 -AF (**slika 4.24b**) javlja se jaka apsorbanca na ~ 450 nm koja potiče od $n \rightarrow \pi^*$ prelaza u iminskoj vezi kod akrilavina [209]. U spektru snimljenom sedmog dana reakcije prisutne su i trake koje ukazuju na prisustvo provodnog PANI na 393 nm i široka traka na >800 nm. UV-Vis-NIR spektri reakcionog sistema PANI/ Fe_3O_4 -FK (**slika 4.24c**), pored traka koje potiču od fuksina (282, 486 i 544 nm) [258], tokom prvih 24 h ne ukazuju na prisustvo intermedijera, odnosno na odvijanje reakcije. Tek nakon $t_{\text{pol}} = 1$ dan primećuju se nove trake na 340 nm i 720 nm koje znače prisustvo polimernih proizvoda. Od petog dana dolazi do pojave široke apsorpcije na talasnim brojevima iznad 800 nm koja potiče od visokoprovodnih vrsta, a uz to prisutne su i trake na 361 nm ($\pi \rightarrow \pi^*$ prelaz) i 454 nm ($\pi \rightarrow \text{polaron}$ prelaz). Sistem sa 1 mol% pararozanilin hidrohlorida prolazi kroz slične promene. Nakon 24 h od početka reakcije UV-Vis-NIR spektar još uvek sadrži veoma jake apsorpcione trake koje potiču od pararozanilin hidrohlorida i slabu traku na 740 nm (**slika 4.24d**). Tek nakon $t_{\text{pol}} = 5$ dana u spektrima su prisutne karakteristične trake provodnog PANI-ES. U spektrima PANI/ Fe_3O_4 -SF (**slika 4.24e**) prve trake koje potiču od elektronskih prelaza u PANI javljaju se nakon 2 dana.

4.4b Električna provodljivost i prinos uzoraka PANI/Fe₃O₄ sintetisanih oksidacijom anilina u prisustvu arilamina

U **tabeli 4.4.** dat je pregled vrednosti električnih provodljivosti i masa uzoraka sintetisanih u prisustvu različitih arilamina i referentnog uzorka u ovoj seriji, PANI/Fe₃O₄-I_A.

Uopšteno, najveće poboljšanje u pogledu električne provodljivosti i prinosa pokazao je sistem sa 1 mol% p-ADPA. Značajno ubrzanje reakcije, registrovano na osnovu promene boje reakcione smeše, kao i UV-Vis-NIR spektroskopijom, rezultovalo je i skoro dva puta većom masom proizvoda (706,20 mg) u odnosu na referentni sistem PANI/Fe₃O₄-I_A(7) (373,47 mg) za isto t_{pol} . Takođe, provodljivost uzorka PANI/Fe₃O₄_PA ($9,7 \cdot 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$) je malo veća od provodljivosti uzorka PANI/Fe₃O₄-I_A ($7,3 \cdot 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$).

Tabela 4.4. Električne provodljivosti (σ) i mase (m_{uz}) uzoraka sintetisanih oksidacijom anilina u prisustvu različitih arilamina i referentnog uzorka PANI/Fe₃O₄-I_A.

Uzorak	$m_{poč}(ani)$, mg	σ , S cm^{-1}	m_{uz} , mg
PANI/Fe ₃ O ₄ -PA	1116	$9,7 \cdot 10^{-3}$	706,20
PANI/Fe ₃ O ₄ _AF	1116	$4,3 \cdot 10^{-3}$	449,86
PANI/Fe ₃ O ₄ _FK	1116	$1,0 \cdot 10^{-2}$	495,53
PANI/Fe ₃ O ₄ _PR	1116	$4,0 \cdot 10^{-3}$	659,45
PANI/Fe ₃ O ₄ _SF	1116	$4,6 \cdot 10^{-3}$	388,61
PANI/Fe ₃ O ₄ -I_A(7)	1116	$7,3 \cdot 10^{-3}$	373,47

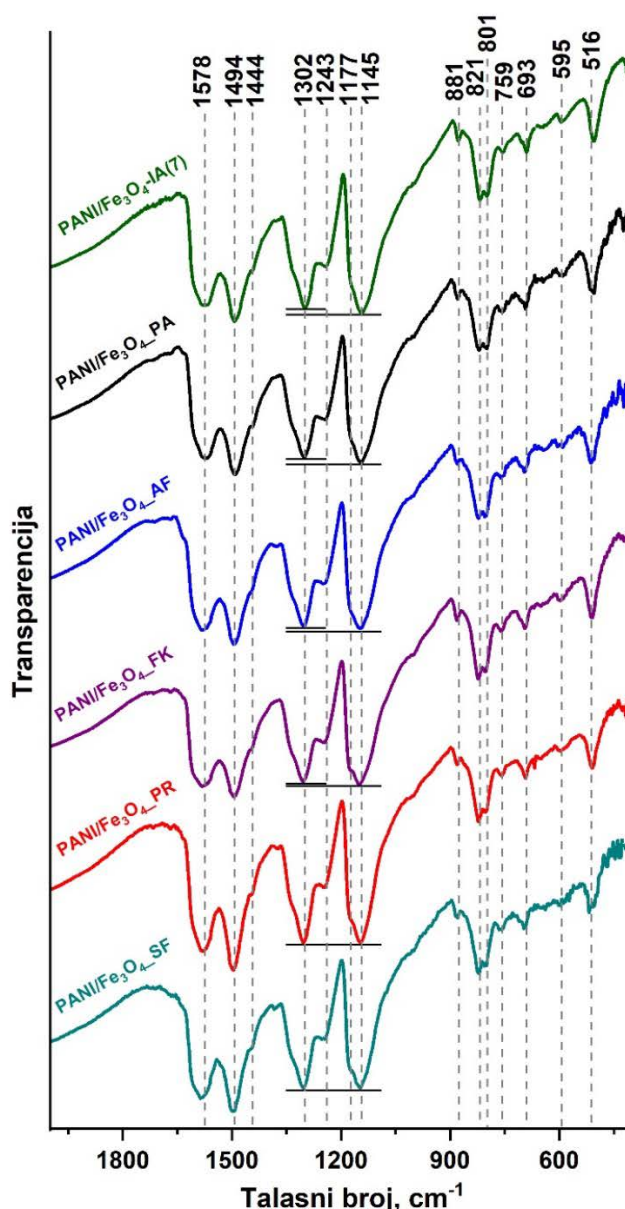
Pored p-ADPA, dodatak 1 mol% fuksina baznog u sistem je takođe pozitivno uticao na provodljivost i prinos uzorka. Najveća provodljivost u ovoj seriji, $1,0 \cdot 10^{-2} \text{ S cm}^{-1}$, je zabeležena upravo za uzorak PANI/Fe₃O₄_FK.

Prisustvo ostalih arilamina je negativno uticalo na provodljivost proizvoda, pa su tako provodljivosti uzoraka PANI/Fe₃O₄_AF, PANI/Fe₃O₄_PR i PANI/Fe₃O₄_SF približno istih vrednosti, $\sim 4,3 \cdot 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$, što je manje u odnosu na provodljivost referentnog uzorka. Uprkos manjim vrednostima σ , interesantno je da su mase ovih uzoraka veće od mase PANI/Fe₃O₄-I_A(7) (373,47 mg). Posebno veći prinos u poređenju sa referentnim uzorkom pokazuje uzorak PANI/Fe₃O₄_PR (659,45 mg).

4.4c Molekulska struktura uzoraka PANI/Fe₃O₄ sintetisanih u prisustvu arilamina – analiza FTIR spektara

Na osnovu rezultata FTIR spektroskopije (**slika 4.25**) utvrđeno je da prisustvo primenjenih arilamina tokom sinteze ne utiče značajno na promenu traka u FTIR spektrima, odnosno na molekulsku strukturu proizvoda. Spektri svih uzoraka u ovoj seriji su međusobno veoma slični i odgovaraju spektru referentnog uzorka, koji ukazuje na prisustvo PANI u provodnoj formi ES.

Karakteristične PANI-ES trake se u svim spektrima uočavaju na $\sim 1580 \text{ cm}^{-1}$ ($\nu(\text{C}=\text{C})_O$) i $\sim 1493 \text{ cm}^{-1}$ ($\nu(\text{C}=\text{C})_B$), $\sim 1302 \text{ cm}^{-1}$ ($\nu(\text{C}-\text{N})$ sekundarnog aromatičnog amina), $\sim 1245 \text{ cm}^{-1}$ ($\nu(\text{C}-\text{N}^{+\bullet})$ u polaronima), $\sim 1145 \text{ cm}^{-1}$ (istežuće vibracije $\text{Q}=\text{NH}^+-\text{B}$ ili $\text{B}-\text{NH}^{+\bullet}-\text{B}$ naelektrisanih jedinica), $801/821 \text{ cm}^{-1}$ ($\gamma(\text{C}-\text{H})$ 1,4-disupstituisanog prstena) [98,100,102,103,118].



Slika 4.25. FTIR spektri produkata oksidacije anilina sa $\text{H}_2\text{O}_2/\text{APS}$ u prisustvu različitih arilamina.

Ipak, može se primetiti osetljivost pojedinih traka na prisustvo različitih arilamina u reakcionoj smeši. Kod referentnog uzorka PANI/ Fe_3O_4 -IA(7) sve trake u oblasti većih talasnih brojeva su približno istog intenziteta, dok su kod skoro svih uzoraka sa arilaminima Q i B traka intenzivnije od ostalih. Takođe, primenjeni arilamini u manjoj meri utiču i na relativni odnos intenziteta traka C–N istežuće vibracije sekundarnog aromatičnog amina (1302 cm^{-1}) i vibracija u naelektrisanim jedinicama (1148 cm^{-1}), što je istaknuto na **slici 4.25**. Radi preciznijeg ispitivanja, izračunati su odnosi intenziteta ovih dveju traka za sve uzorke. Odnosi $I_{(1367-1200\text{ cm}^{-1})}/I_{(1200-901\text{ cm}^{-1})}$ dobijeni su korišćenjem površina ispod pikova dobijenih integracijom u oblastima $1367-1200\text{ cm}^{-1}$ i $1200-901\text{ cm}^{-1}$. Pritom je ustanovljeno da uzorci sintetisani u prisustvu akriflavina i fuksina imaju skoro isti odnos intenziteta pomenutih traka kao referentni uzorak, i to PANI/ Fe_3O_4 -AF – 0,565, PANI/ Fe_3O_4 -FK – 0,562 i PANI/ Fe_3O_4 -IA(7) – 0,564. Nešto manji odnos dobijen je u prisustvu p-ADPA (0,551), dok su veće vrednosti u odnosu na referentni uzorak izračunate za PANI/ Fe_3O_4 -SF – 0,589 i PANI/ Fe_3O_4 -PR – 0,619.

Dublet na $821/801\text{ cm}^{-1}$ je najintenzivnija traka u intervalu manjih talasnih brojeva u spektrima svih uzoraka koja ukazuje na dominantno *para* povezivanje monomernih jedinica u

polimernom lancu i na njegovu, u najvećoj meri, linearnu strukturu. Intenzitet ove trake, izražen kao površina ispod pika najveći je kod referentnog uzorka PANI/Fe₃O₄-I_A(7) i iznosi 469,02. Kod uzoraka sintetisanih u prisustvu fuksina i akriflavina ova vrednost iznosi 454,41 i 443,45 respektivno, dok su intenziteti još manji u prisustvu safranina, p-ADPA i pararozanilina (403,19, 386,09 i 380,15, respektivno). Razdvajanje ove trake na dva oštra pika na 821 cm⁻¹ i 801 cm⁻¹ je posebno naglašeno u prisustvu arilamina. U spektrima uzoraka PANI/Fe₃O₄_FK, PANI/Fe₃O₄_PR i PANI/Fe₃O₄_SF pik na 821 cm⁻¹ je oštiji i bolje izražen u odnosu na pik na 801 cm⁻¹, za razliku od referentnog uzorka gde je najintenzivnija tačka u ovom delu spektra na 801 cm⁻¹.

Detaljnijom FTIR analizom potvrđeno je da prisustvo primenjenih arilamina u koncentraciji 1 mol% u reakcionoj smeši nema značajan uticaj na strukturu dobijenih proizvoda.

4.4d Molekulska struktura uzoraka PANI/Fe₃O₄ sintetisanih u prisustvu arilamina – analiza ramanskih spektara

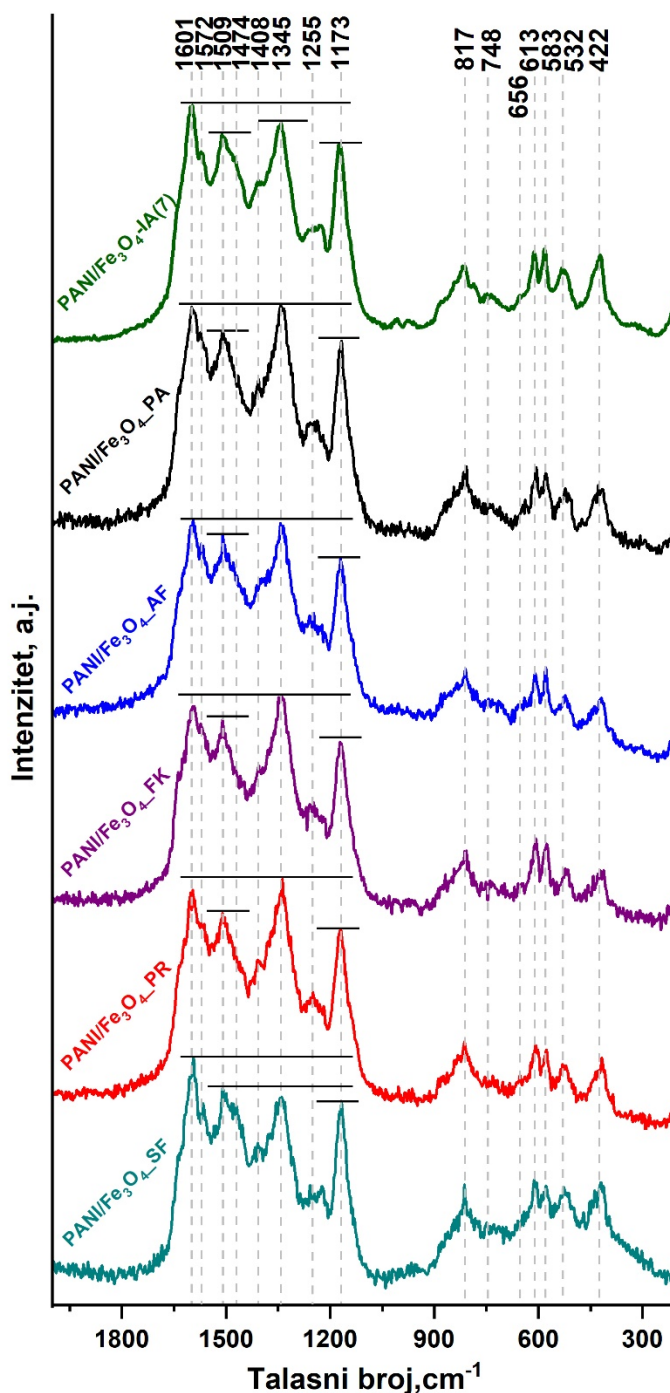
Ramanska spektroskopija je takođe pokazala da su svi sintetisani uzorci dominantno u formi PANI-ES. U svim spektrima većina glavnih traka se nalazi na istim položajima, ali se njihovi relativni intenziteti razlikuju u zavisnosti od primenjenih arilamina (istaknuto vodoravnim crtama na **slici 4.26**). Opširnija analiza svih traka data je u **poglavlju 4.3d** za referentni uzorak.

Glavne razlike među uzorcima se uočavaju u relativnim intenzitetima traka koje ukazuju na oksidaciono stanje i stepen protonovanja polimera, a nalaze se u sledećim spektralnim oblastima:

- 1650 – 1520 cm⁻¹ gde se javljaju istežuće vibracije C–C i C=C veza u B i Q prstenovima,
- 1520 – 1210 cm⁻¹ sa C–N, C=N i C~N istežućim vibracijama i
- 1210 – 1100 cm⁻¹ u kojoj su prisutne C–H savijajuće vibracije u B ili Q prstenovima.

Traka istežućih C=C i C~C vibracija u Q i SQ prstenu najintenzivnija je u spektru referentnog uzorka i nalazi se na 1601 cm⁻¹ [112,113,118,242], dok je kod ostalih uzoraka blago pomerena ka manjim talasnim brojevima. Ovo je najjača traka i u spektru uzorka sintetisanog u prisustvu safranina gde beleži plavi pomeraj do 1594 cm⁻¹. Kod uzoraka sintetisanih u prisustvu p-ADPA i akriflavina trake na ~1600 cm⁻¹ i ~1345 cm⁻¹ su jednakih intenziteta, dok je u spektrima uzoraka pripremljenih sa fuksinom i pararozanilin hidrohloridom najjača traka na ~1345 cm⁻¹ koja se pripisuje neelektrisanim C~N⁺ strukturama u polaronskim SQ protonizovanim formama PANI [113,120]. Jedino uzorak PANI/Fe₃O₄_SF pokazuje manji intenzitet ove trake od δ(N–H) istezanja indikativnog za protonaciju lanca i prisustvo SQ prstenova na 1509 cm⁻¹ [240]. Manji relativni intenzitet ν(C~N⁺) trake ukazuje na manji sadržaj polaronskih struktura u ovom uzorku u odnosu na uzorke sintetisane u prisustvu ostalih arilamina.

U spektrima uzoraka sintetisanih u prisustvu arilamina mogu se primetiti i trake koje nisu prisutne kod referentnog uzorka, PANI/Fe₃O₄-IA(7). Tako na primer uzorak sintetisan u prisustvu p-ADPA pokazuje rame na 1637 cm⁻¹, dok se u spektrima uzoraka PANI/Fe₃O₄_AF, PANI/Fe₃O₄_FK, PANI/Fe₃O₄_PR i PANI/Fe₃O₄_SF pored toga primećuje i rame na 1621 cm⁻¹. Ovo ukazuje na prisustvo C~C istezanja u fenazinskom, safraninskom i fenoksazinskom tipu prstena u najvećoj meri kod PANI/Fe₃O₄_PA, dok su kod ostalih uzoraka pored toga prisutne i C~C vibracije iz B prstena koje se javljaju na ~1620 cm⁻¹ [113,240].



Slika 4.26. Ramanski spektri produkata oksidacije anilina sa H_2O_2 /APS u prisustvu različitih arilamina.

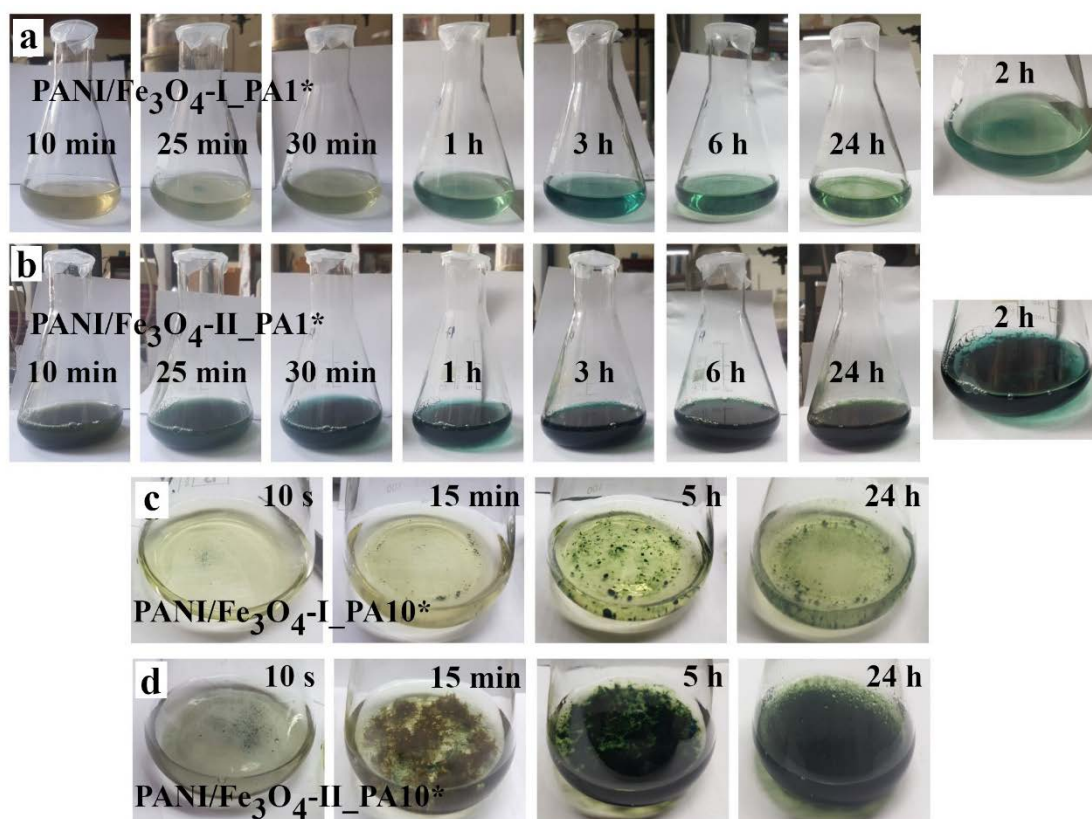
Ramanski spektar uzorka PANI/ Fe_3O_4 _SF najbolje odgovara spektru referentnog uzorka u pogledu relativnih intenziteta traka, a takođe sadrži rame na 1481 cm^{-1} pripisano C=N istežućim vibracijama u Q prstenu [113,240] koje je prisutno i kod referentnog uzorka na 1474 cm^{-1} , dok ga u spektrima ostalih uzoraka nema. Evidentan je i uticaj prisustva različitih arilamina na deo spektra u oblasti $1260\text{--}1220\text{ cm}^{-1}$ gde se javljaju C–N istežuće vibracije različitih benzenoidnih, hinonoidnih i polaronskih formi [240]. U spektrima uzoraka PANI/ Fe_3O_4 _PA, PANI/ Fe_3O_4 _AF, PANI/ Fe_3O_4 _FK i PANI/ Fe_3O_4 _PR prisutna je traka na 1255 cm^{-1} , dok je kod referentnog uzorka i PANI/ Fe_3O_4 _SF najintenzivniji pik u ovoj oblasti na 1221 cm^{-1} .

4.5. Polimerizacije anilina u prisustvu *para*-aminodifenilamina

4.5a Tok polimerizacije – promena boje i UV-Vis-NIR spektri reakcione smeše

U prethodnom poglavlju prikazano je da mala količina p-ADPA dodata u osnovni rastvor anilina kao monomera značajno utiče na ubrzanje reakcije polimerizacije u datim uslovima. Zato je ovde detaljnije razmotren proces polimerizacije anilina u prisustvu p-ADPA pri različitim reakcionim uslovima. Ispitivani su sistemi sa koncentracijama p-ADPA od 1 mol% i 10 mol% u prisustvu 1,7 mg i 17 mg nanočestica Fe_3O_4 i pri različitim vremenima polimerizacije.

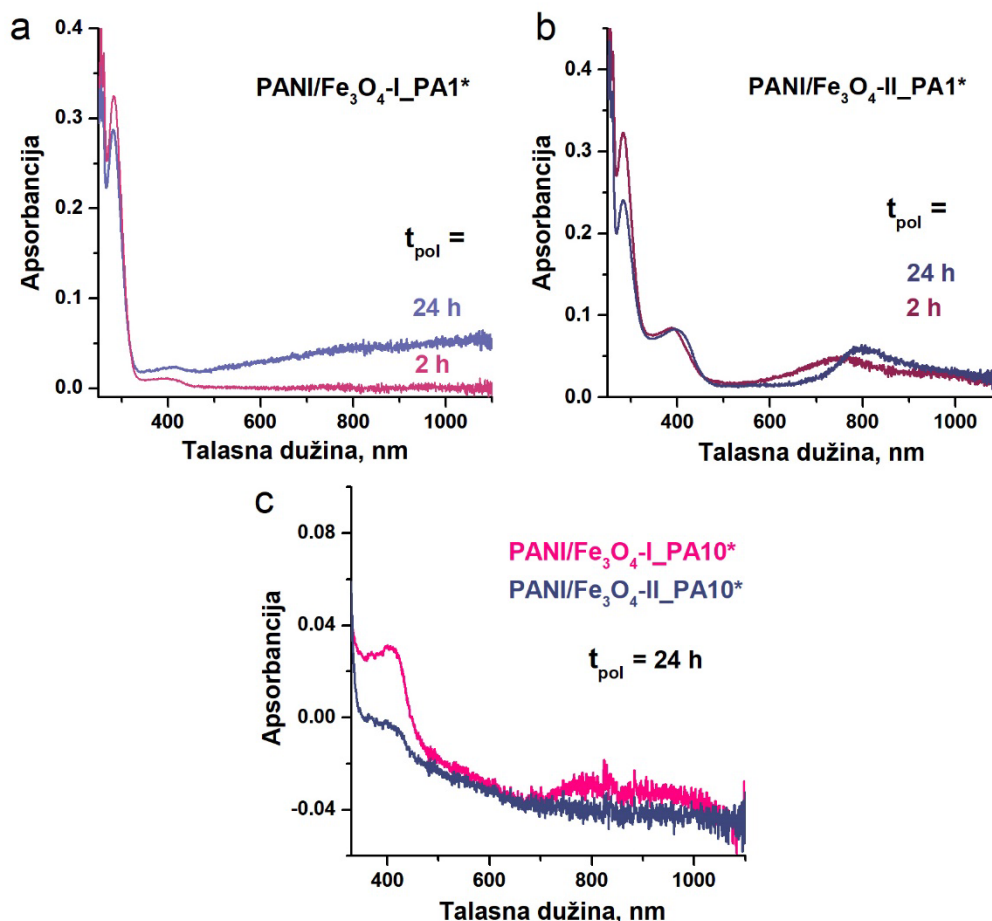
Zanimljivo je istaći da je u svim sistemima primećeno da reakcija oksidacije anilina počinje odmah po dodatku nanočestica Fe_3O_4 , pre nego što se doda rastvor oksidansa. Na slici 4.27. je prikazana promena boje u ovim sistemima bez dodatog oksidansa (PANI/ Fe_3O_4 -I_PA1* i PANI/ Fe_3O_4 -II_PA1*, PANI/ Fe_3O_4 -I_PA10* i PANI/ Fe_3O_4 -II_PA10*) tokom 24 h. U sistemu sa 1 mol% p-ADPA se nakon 25 min od dodavanja 1,7 mg Fe_3O_4 primećuje prvo zelenkasto obojenje u neposrednoj blizini nanočestica koje su se istaložile na dnu suda (slika 4.27a, $t_{\text{pol}} = 25$ min). Sa vremenom suspenzija postaje u potpunosti zelena, a nakon 24 h pada talog tamnozelenih čestica (karakteristična boja PANI-ES). UV-Vis-NIR spektar suspenzije snimljen nakon 2 h od početka reakcije (slika 4.28a) pored trake na 282 nm koja potiče od $\pi \rightarrow \pi^*$ prelaza u benzenovim prstenovima monomera p-ADPA sadrži i traku na ~ 400 nm karakterističnu za polaron $\rightarrow \pi^*$ prelaze što ukazuje na to da su nastali polimerni proizvodi [90,91].



Slika 4.27. Promene boje reakcionih smeša tokom oksidacije anilina u prisustvu p-ADPA bez dodatog oksidansa.

Nakon 24 h UV-Vis-NIR spektroskopija svedoči napredovanje reakcije ka provodnijim proizvodima – već se nazire široka traka na talasnim dužinama većim od 700 nm (apsorbancija je veoma slaba zbog male količine proizvoda) karakteristična za $\pi \rightarrow \text{polaron}$ prelaze kod PANI-ES [90,91]. Očekivano brža reakcija dogodila se u sistemu sa većom količinom nanočestica Fe_3O_4 (PANI/ Fe_3O_4 -II_PA1*). Odmah po dodatku katalizatora reakciona smeša je počela da

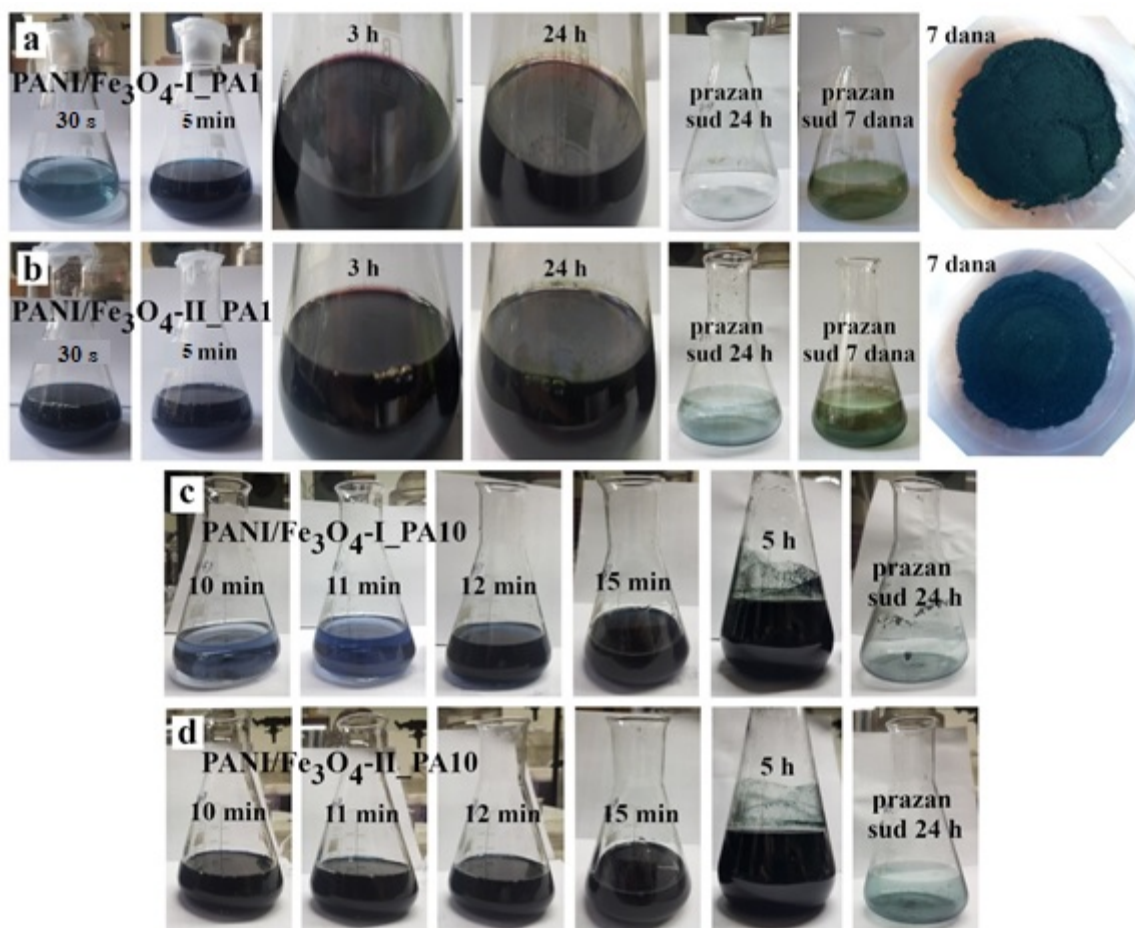
menja boju u plavu. Dejstvo ultrazvuka je dodatno ubrzalo reakciju, pa se nakon 10 min tretiranja suspenzije ultrazvukom izdvojio tamnoplavi talog (**slika 4.27b**, $t_{\text{pol}} = 10$ min) koji brzo postaje tamnozeleno boje, indikativne za prisustvo provodne forme PANI-ES. UV-Vis-NIR merenja su to i potvrdila. Naime, nakon 2 h od početka reakcije razblažena suspenzija pokazuje karakteristične trake PANI-ES na 391 nm i 750 nm, koje se nakon 24 h batohromno pomeraju do 400 nm i 800 nm što ukazuje na povećanje provodljivosti i rast lanaca PANI [90,91].



Slika 4.28. UV-Vis-NIR spektri suspenzija reakcionih smeša snimjeni tokom oksidacije anilina u prisustvu p-ADPA bez dodatog oksidansa. Suspenzije PANI/Fe₃O₄-I_PA1* i PANI/Fe₃O₄-II_PA1* (**a i b**) su neposredno pre merenja razblažene u vodi 10 puta, dok su suspenzije PANI/Fe₃O₄-I_PA10* i PANI/Fe₃O₄-II_PA10* (**c**) razblažene 45 puta.

Kod reakcionih sistema sa 10 mol% p-ADPA a bez dodatog oksidansa (PANI/Fe₃O₄-I_PA10* i PANI/Fe₃O₄-II_PA10*) je takođe primećeno odvijanje reakcije nakon dodatka katalizatora u rastvor monomera. U sistemu sa 1,7 mg nanočestica Fe₃O₄ je nakon 24 h prisutna manja količina tamnozelenih čestica (**slika 4.27c**), a UV-Vis-NIR spektar suspenzije (**slika 4.28c**) pokazuje samo traku na ~400 nm koja ukazuje na prisustvo polaronskih polimernih struktura. Sa druge strane, kada se u rastvor monomera koji pored anilina sadrži i 10 mol% p-ADPA doda 17 mg nanočestica Fe₃O₄ nakon 10 min tretiranja ultrazvukom izdvaja se braon vlaknasti talog koji sa vremenom postaje tamnozeleno boje (**slika 4.27d**). Nakon 24 h UV-Vis-NIR spektar prikazan na **slici 4.28c** sadrži nešto jaču traku na ~400 nm i široku apsorbanciju na >750 nm koje upućuju na prisustvo PANI-ES u reakcionoj smeši. Iako je veoma zanimljivo da su u ovim uslovima reakcije polimerizacije započele i pre dodatka rastvora oksidansa, usled veoma malih prinosa, ali i zbog uporedivosti rezultata sa ostalim koji su prikazani u okviru ove teze, proizvodi ovih reakcija nisu bili predmet daljeg istraživanja.

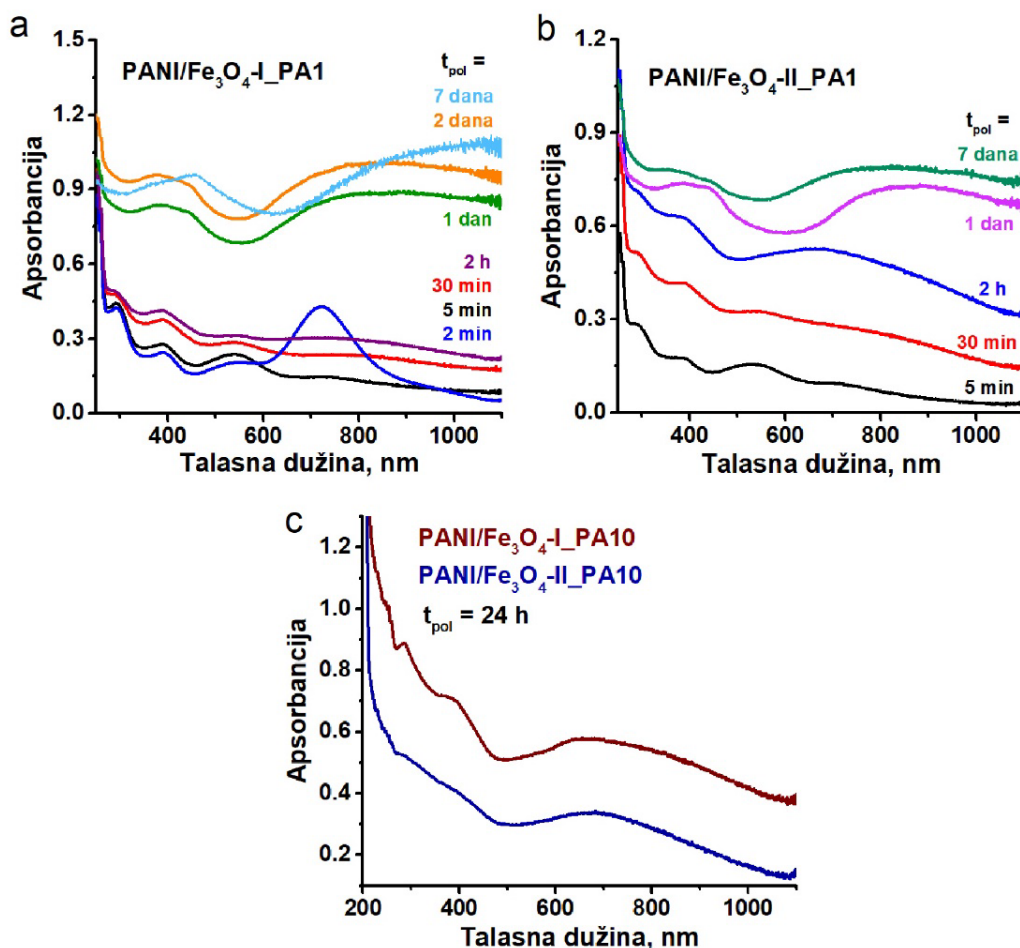
Sa druge strane, kada se u suspenzije (rastvor monomera + nanočestice Fe_3O_4) nakon 10 min tretiranja ultrazvukom doda rastvor oksidansa H_2O_2 /APS reakcije su veoma brze i vizuelno se razlike uočavaju najviše među sistemima sa različitom količinom nanočestica Fe_3O_4 (slika 4.29). Sistemi sa manjom količinom magnetita sporije menjaju boju iz svetloplave u tamnu, za vreme od nekoliko minuta nakon dodatka oksidansa (slika 4.29a i c), dok u prisustvu deset puta više nanočestica Fe_3O_4 sistemi trenutno prelaze u tamnoplavu boju (slika 4.29b i d). U reakcionim smešama sa 1 mol% p-ADPA tokom prvih 24 h prisutan je taman talog uz tamnocrveni rastvor iznad njega. Na zidovima reakcionih sudova u kojima su reakcije tekle 24 h nakon filtriranja reakcione smeše ostaje tanak film zeleno-plave boje, dok je sa produžetkom reakcionog vremena na 7 dana primetno formiranje debljeg tamnozelenog filma (slika 4.29a i b). Proizvodi izolovani nakon 7 dana su prahovi takođe karakteristične tamnozeleno boje PANI-ES. Slične promene se dešavaju i u reakcionim sistemima sa 10 mol% p-ADPA (slika 4.29c i d), osim što nije primećena pojava crvenog obojenja rastvora, već sistem iz tamnoplave direktno prelazi u tamnozelenu boju. Za razliku od sistema sa 1 mol% p-ADPA, ovde se izdvaja veća količina tamnozelenog taloga već za $t_{\text{pol}} = 5$ h, a na zidovima sudova nakon 24 h kada se izdvoji reakciona smeša zaostaje tanak film zeleno-plave boje.



Slika 4.29. Promene boje reakcionih smeša tokom oksidacije anilina u prisustvu p-ADPA sa oksidansom H_2O_2 /APS.

Promene u *in situ* UV-Vis-NIR spektrima suspenzija reakcionih smeša ukazuju na formiranje različitih intermedijera tokom reakcija. U reakcionom sistemu sa 1 mol% p-ADPA (slika 4.30a) na samom početku reakcije javlja se traka na 720 nm koja je najintenzivnija za $t_{\text{pol}} = 2$ min, a nakon toga njen intenzitet naglo opada već pri $t_{\text{pol}} = 5$ min. Zhang i saradnici su takođe primetili prisustvo ove trake u početnim fazama polimerizacije smeše anilna i p-ADPA sa katalitičkim sistemom HRP/ H_2O_2 [8]. Ovako jaka apsorpcija na 720 nm potiče od kraćih konjugovanih lanaca uvijenih konformacija (kompaktno klupko). Naime, traka na ~ 700 nm zajedno sa nešto

slabijom trakom na 390 nm (takođe prisutnom u prvim minutima reakcije) karakteristična je za paramagnetni radikal katjon dimera anilina sa terminalnom fenil grupom ($B3^{++}$ forma) [105]. To ukazuje na prisustvo kraćih oligomera sa izolovanim radikal katjonima na samom početku reakcije. Nakon slabljenja intenziteta trake na 720 nm, sa vremenom dolazi i do njenog pomeranja ka većim talasnim dužinama preko 750 nm već nakon $t_{pol} = 30$ min. Tada dolazi do formiranja dužih konjugovanih lanaca sa lokalizovanim polaronima i porasta provodljivosti proizvoda [91]. Traka na 290 nm koja potiče od $\pi \rightarrow \pi^*$ prelaza u benzenovom prstenu p-ADPA nestaje nakon 24 h ukazujući na to da se sav p-ADPA, usled manjeg oksidacionog potencijala u odnosu na anilin, potroši u početnoj fazi reakcije i tako utiče na njeno ubrzanje. Na osnovu UV-Vis-NIR spektara utvrđeno je i da su na početku reakcije kao intermedijeri prisutne supstituisane fenazinske strukture koje pokazuju apsorpciju na ~ 550 nm [259]. Ova traka je najintenzivnija oko $t_{pol} = 5$ min, a sa vremenom polako blede i nakon 1 dana spektar sadrži samo karakteristične trake PANI-ES na 376 nm, 447 nm i >750 nm, sa minimumom na ~ 550 nm. Do $t_{pol} = 7$ dana beleži se pomeranje široke polaronske trake ka većim talasnim dužinama sa maksimumom na ~ 1100 nm što ukazuje na formiranje delokalizovanih polarona u dužim konjugovanim lancima polimera i promenu konformacije iz kompaktnog u izduženo klupko sa poboljšanom koplanarnošću prstenova [91]. Ovakav izgled spektra ukazuje na visoku električnu provodljivost proizvoda.



Slika 4.30. UV-Vis-NIR spektri suspenzija reakcionih smeša snimjeni tokom oksidacije anilina u prisustvu p-ADPA. Uoči merenja suspenzije PANI/Fe₃O₄-I_PA1 i PANI/Fe₃O₄-II_PA1 (a i b) su razblažene u vodi 10 puta, dok su suspenzije PANI/Fe₃O₄-I_PA10 i PANI/Fe₃O₄-II_PA10 (c) razblažene 45 puta.

U odgovarajućem sistemu sa većom količinom nanočestica Fe₃O₄ (PANI/Fe₃O₄-II_PA1, **slika 4.30b**) se u početnoj fazi reakcije dešavaju slične promene u *in situ* UV-Vis-NIR spektrima kao

i kod PANI/Fe₃O₄-I_PA1. Međutim, usled veće količine katalizatora ovde reakcija teče brže, pa već nakon 2 h spektar razblažene suspenzije pored traka prisutnih od početka reakcije, na 290 nm i 390 nm, sadrži i široku apsorpciju na 670 nm koja potiče od elektronskih prelaza benzenoidnog u hinonoidni prsten (B → Q) [90,260,261]. Nakon $t_{pol} = 1$ dan traka na 670 nm se pomera ka većim talasnim dužinama, pa su sada u spektru prisutne trake na 445 nm karakteristična za polaron→ π^* prelaze i traka na ~870 nm koja se pripisuje π →polaron prelazima u PANI-ES. Nakon 7 dana reakcije minimum apsorpcije se pomera sa 600 nm na 550 nm usled čega dolazi do proširenja apsorpcione trake na talasnim brojevima >700nm. Ovo svedoči prisustvu delokalizovanih polarona i izdužene konformacije što doprinosi povećanju provodljivosti proizvoda [91].

Na osnovu rezultata UV-Vis-NIR spektroskopije i prisustva širokog apsorpcionog repa daleko u NIR oblasti, može se proceniti da proizvod u reakcionoj smeši PANI/Fe₃O₄-I_PA1 nakon $t_{pol} = 7$ dana ima veću provodljivost u odnosu na odgovarajući proizvod u smeši sa većom količinom katalizatora, PANI/Fe₃O₄-II_PA1, što je u skladu sa rezultatima merenja električne provodljivosti prahova (**poglavlje 4.5b**).

Reakcioni sistemi sa 10 mol% p-ADPA ispitani su UV-Vis-NIR spektroskopijom nakon 24 h od početka reakcije (**slika 4.30**), kada su i izolovani proizvodi reakcija. U spektru razblažene suspenzije PANI/Fe₃O₄-I_PA prisutna je traka na ~280 nm koja potiče od π → π^* prelaza u benzenovom prstenu monomera. Traka na ~380 nm je batohromno pomerena u odnosu na traku π → π^* elektronskog prelaza u benzenovom prstenu kod „standardnog“ PANI-ES (360 nm), najverovatnije usled preklapanja sa polaron→ π^* elektronskim prelazom koji se kod „standardnog“ PANI-ES javlja na oko 420-440 nm. U oblasti većih talasnih dužina prisutna je široka traka sa maksimumom na ~650 nm karakteristična za B → Q ekscitonski prelaz [90–93,102]. U spektru suspenzije PANI/Fe₃O₄-II_PA mogu se takođe primetiti trake na ~280 i ~380 nm iako slabije izražene u odnosu na spektar uzorka sa manjom količinom nanočestica Fe₃O₄. Traka ekscitonskog prelaza ovde je batohromno pomerena na ~680 nm što ukazuje na produženje π konjugacije benzenovog prstena u suspenziji PANI/Fe₃O₄-II_PA u poređenju sa PANI/Fe₃O₄-I_PA.

4.5b Električna provodljivost i prinos uzoraka sintetisanih oksidacijom anilina u prisustvu p-ADPA

Vrednosti električnih provodljivosti i masa uzoraka sintetisanih oksidacijom anilina u prisustvu p-ADPA pri različitim reakcionim uslovima prikazane su u **tabeli 4.5**. Zbog male mase prahova PANI/Fe₃O₄-I_PA1 sintetisanih pri $t_{pol} = 2$ h i 24 h i PANI/Fe₃O₄-II_PA1 sa $t_{pol} = 2$ h, ovim uzorcima nije izmerena električna provodljivost.

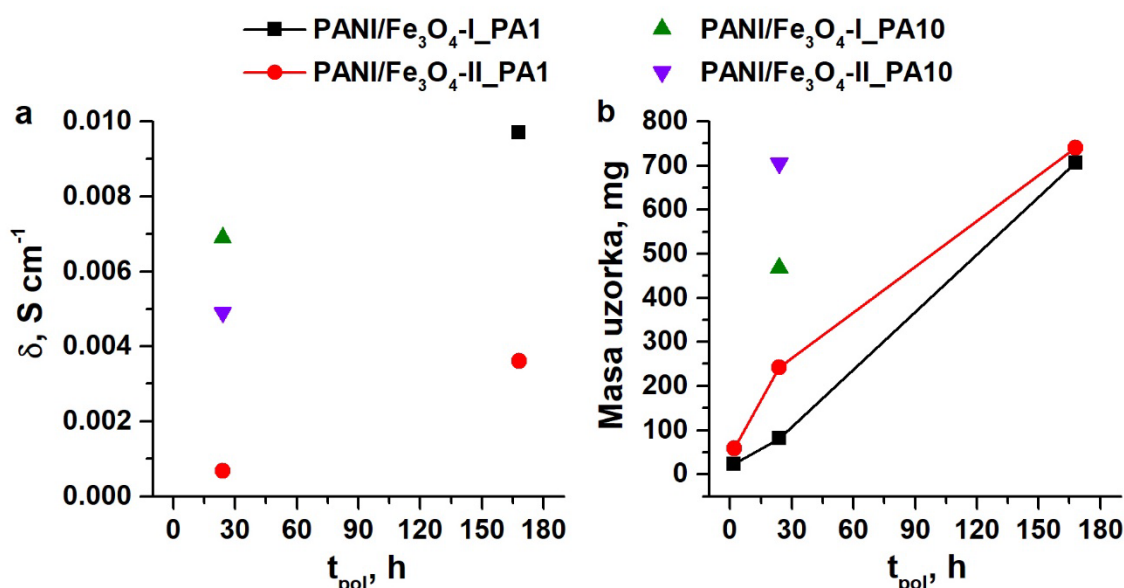
Iako nije izmerena električna provodljivost uzoraka PANI/Fe₃O₄-I_PA1 izolovanih nakon 2 h i 24 h, u prethodnom poglavlju je prikazano kako se na osnovu UV-Vis-NIR spektara reakcionih suspenzija može proceniti zavisnost električne provodljivosti uzoraka od vremena reakcije. Najveća provodljivost za uzorake sintetisane u prisustvu p-ADPA iznosi $9,7 \cdot 10^{-3} \text{ Scm}^{-1}$ (na **slici 4.31a** označeno sa ■), a zabeležena je upravo za uzorak PANI/Fe₃O₄-I_PA1 sa $t_{pol} = 7$ dana, što je u saglasnosti sa UV-Vis-NIR merenjima. Izmerene vrednosti provodljivosti za dva uzorka iz serije PANI/Fe₃O₄-II_PA1 takođe potvrđuju da sa produžetkom vremena reakcije, u konkretnom slučaju od 24 h do 7 dana, dolazi do povećanja provodljivosti proizvoda i to za red veličine (na **slici 4.31a** označeno sa ●). Ukoliko se uzmu u obzir i UV-Vis-NIR merenja ali i rezultati FTIR i ramanske spektroskopije (videti **poglavlja 4.5c i d**), jasno je da do povećanja provodljivosti uzoraka u tom periodu dolazi zbog formiranja dužih lanaca polimera, produžetka

π konjugacije i formiranja polaronske rešetke. Ipak, u poređenju sa PANI/Fe₃O₄-I_PA1 uzorkom sa $t_{\text{pol}} = 7$ dana ($9,7 \cdot 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$), primena veće količine nanočestica Fe₃O₄ nije dala veću provodljivost uzorka, ali su vrednosti istog reda veličine ($3,6 \cdot 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$).

Tabela 4.5. Električne provodljivosti (σ) i mase (m_{uz}) uzoraka sintetisanih oksidacijom anilina u prisustvu p-ADPA, uz korišćenje oksidansa H₂O₂/APS.

Uzorak	t_{pol}	$m(\text{Fe}_3\text{O}_4)/m(\text{ani})$	mol% p-ADPA	$\sigma, \text{ S cm}^{-1}$	$m_{\text{uz}}, \text{ mg}$
PANI/Fe ₃ O ₄ -I_PA1	2 h	0,0015	1	-	23,76
PANI/Fe ₃ O ₄ -I_PA1	24 h	0,0015	1	-	81
PANI/Fe ₃ O ₄ -I_PA1	7 dana	0,0015	1	$9,7 \cdot 10^{-3}$	706,2
PANI/Fe ₃ O ₄ -II_PA1	2 h	0,015	1	-	58,78
PANI/Fe ₃ O ₄ -II_PA1	24 h	0,015	1	$6,8 \cdot 10^{-4}$	242,6
PANI/Fe ₃ O ₄ -II_PA1	7 dana	0,015	1	$3,6 \cdot 10^{-3}$	740,7
PANI/Fe ₃ O ₄ -I_PA10	24 h	0,0015	10	$6,9 \cdot 10^{-3}$	467,67
PANI/Fe ₃ O ₄ -II_PA10	24 h	0,015	10	$4,9 \cdot 10^{-3}$	704,56

Povećanje koncentracije p-ADPA u reakcionoj smeši pozitivno je uticalo na provodljivost produkata, barem kada je reč o uzorcima sa većom količinom katalizatora koji mogu biti upoređeni, jer provodljivost sistema PANI/Fe₃O₄-I_PA1 sa $t_{\text{pol}} = 24 \text{ h}$ nije izmerena. Tako uzorak PANI/Fe₃O₄-II_PA10 izolovan nakon 24 h ima 10 puta veću provodljivost od odgovarajućeg uzorka sa manjom koncentracijom p-ADPA, PANI/Fe₃O₄-II_PA1. Kada se poredе uzorci sa različitim sadržajem nanočestica Fe₃O₄, i u ovim uslovima (sa 10 mol% p-ADPA) manja količina katalizatora daje nešto bolju provodljivost konačnog proizvoda.



Slika 4.31. Uticaj uslova sinteze (koncentracije p-ADPA, t_{pol} i $m(\text{Fe}_3\text{O}_4)/m(\text{ani})$) na električnu provodljivost (a) i masu uzorka (b).

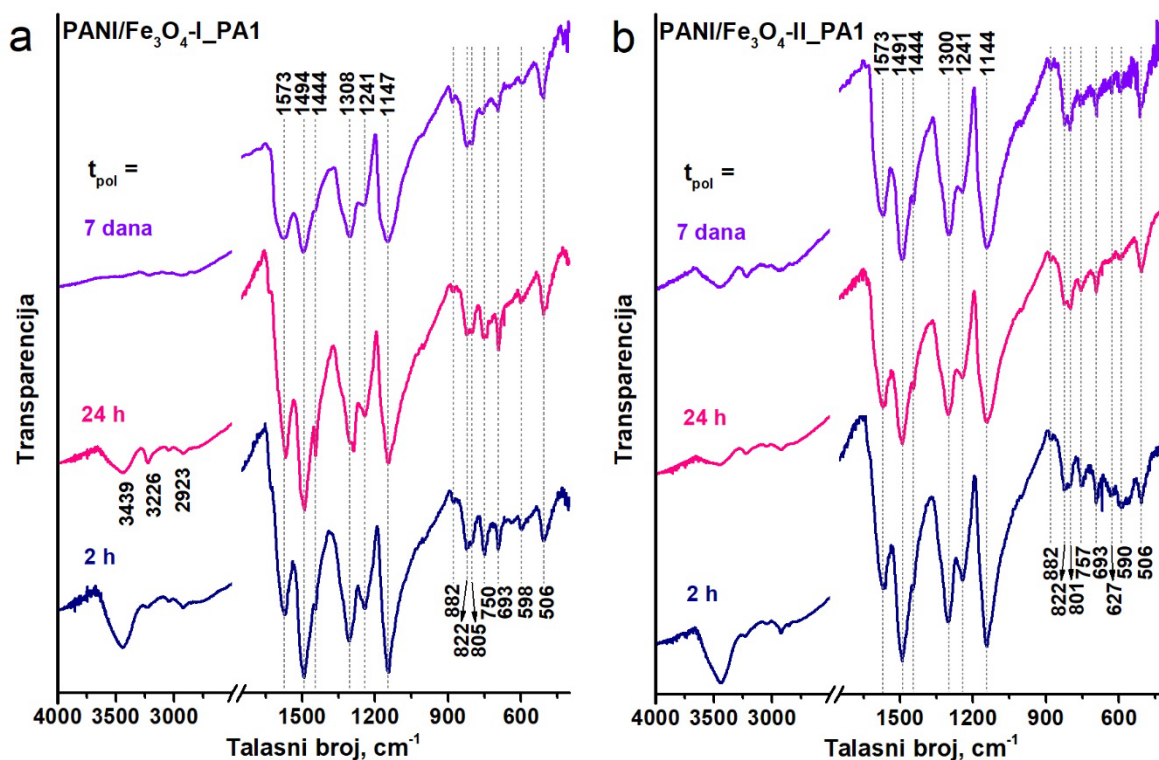
U okviru serija reakcionih sistema sa 1 mol% p-ADPA zabeležen je porast mase uzorka sa produžetkom vremena polimerizacije, a veći prinos dobijen je za proizvode PANI/Fe₃O₄-II_PA1 – serija uzoraka sa većom količinom katalizatora. Za manja vremena polimerizacije od 2 h i 24 h uzorci PANI/Fe₃O₄-II_PA1 imaju i do tri puta veću masu (58,78 mg i 242,6 mg) od odgovarajućih uzoraka PANI/Fe₃O₄-I_PA1 (23,76 mg i 81 mg), dok su proizvodi izolovani nakon

7 dana približno istih masa (740,7 mg za PANI/Fe₃O₄-II_PA1 i 706,2 mg za PANI/Fe₃O₄-I_PA1). Na **slici 4.31b** grafički je prikazano kako vreme polimerizacije i količina katalizatora utiču na prinos produkata reakcije. Pored toga, dodatak p-ADPA u koncentraciji od 10 mol% u osnovni rastvor monomera anilina pozitivno utiče na masu proizvoda reakcije izolovanih nakon 24 h. Tako je, na primer, masa PANI/Fe₃O₄-II_PA10 sa $t_{pol} = 24$ h približno jednaka masi uzorka sa istom količinom katalizatora sintetisanog sa 1 mol% p-ADPA (PANI/Fe₃O₄-II_PA1) za vreme od 7 dana.

4.5c Molekulska struktura uzoraka sintetisanih oksidacijom anilina u prisustvu p-ADPA – analiza FTIR spektara

FTIR spektroskopijom proučena je molekulska struktura izolovanih proizvoda oksidacije anilina katalitičkim sistemom nanočestice Fe₃O₄/oksidans H₂O₂+APS u prisustvu p-ADPA.

Seriya uzoraka PANI/Fe₃O₄-I_PA1. U oblasti većih talasnih brojeva u spektrima uzoraka izolovanih nakon 2 i 24 h prisutno je nekoliko traka koje se pripisuju N–H vibracijama u sekundarnim (~ 3440 cm⁻¹) i primarnim aminima (~ 3226 cm⁻¹) ali i C–H vibracijama aromatičnog prstena (~ 2923 cm⁻¹) [100,103]. Sa produžetkom vremena polimerizacije traka na ~ 3440 cm⁻¹ ima sve slabiji intenzitet, a kod uzorka PANI/Fe₃O₄-I_PA1 izolovanog nakon 7 dana trake u ovoj oblasti su prekrivene jakom apsorpcijom poznatom kao „apsorpcioni rep“ koji je karakterističan za visokoprovodne uzorke (**slika 4.32a**).



Slika 4.32. FTIR spektri uzoraka PANI/Fe₃O₄-I_PA1 (**a**) i PANI/Fe₃O₄-II_PA1 (**b**).

Uopšte posmatrano, može se istaći da su spektri PANI/Fe₃O₄-I_PA1 sa $t_{pol} = 2$ h i 24 h međusobno prilično slični, dok se spektar uzorka PANI/Fe₃O₄-I_PA1 sa $t_{pol} = 7$ dana u određenoj meri razlikuje od njih. U spektralnoj oblasti 1650-900 cm⁻¹ kod uzoraka sa $t_{pol} = 2$ i 24 h trake su veoma intenzivne sa ostrim i naglašenim pikovima što ukazuje na visoku kristaliničnost proizvoda, dok su kod uzorka sa najdužim vremenom polimerizacije trake i dalje na istim

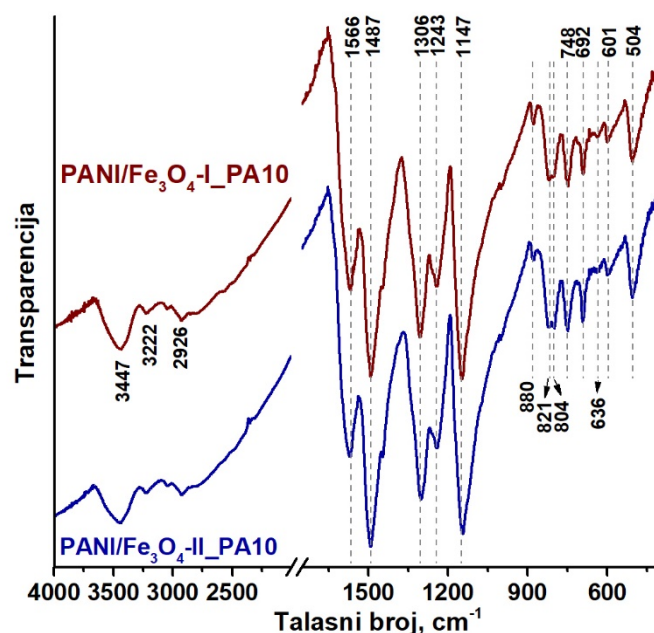
položajima ali sa nešto zaobljenijim pikovima. U spektrima uzoraka izolovanih nakon 2 i 24 h prisutno je rame na 1630 cm^{-1} koje je indikativno za prisustvo fenazinskih segmenata i pripisuje se istežućim $\text{C}=\text{C}$ vibracijama u strukturama nastalim intramolekulskom oksidativnom ciklizacijom razgranatih oligomera [103]. Kod uzorka sa najvećim vremenom polimerizacije ova traka nije prisutna. Na 1573 cm^{-1} i 1494 cm^{-1} prisutne su karakteristične trake PANI koje se pripisuju $\nu(\text{C}=\text{C})$ vibracijama u Q i B prstenu, respektivno [102,103]. Uzorak izolovan nakon 24 h sadrži oštru traku na 1444 cm^{-1} koja je kod ostala dva uzorka prisutna kao slabo izraženo rame. Poreklo ove trake nije jednoznačno određeno, međutim najčešće se pripisuje istežućim $\text{C}=\text{C}$ vibracijama u aromatičnom prstenu [98,103]. Široka traka na 1308 cm^{-1} sa ramenom na 1241 cm^{-1} još jedna je od karakterističnih traka u spektru provodnog PANI-ES. Ona potiče od istežućih $\text{C}-\text{N}$ vibracija u uzorcima sa visokim stepenom protonacije lanca, kod kojih je prisutna velika delokalizacija π -elektrona, dok se na 1241 cm^{-1} registruju istežuće vibracije $\text{C}-\text{N}^{+\bullet}$ u polaronskoj rešetki [98]. Poslednja traka u ovoj oblasti, na 1147 cm^{-1} je jedna od dominantnih u svakom spektru a pripisuje se vibracionom modu $-\text{NH}^+=$ u naelektrisanim polimernim jedinicama $\text{Q}=\text{NH}^+-\text{B}$ ili $\text{Q}=\text{NH}^{+\bullet}-\text{B}$ [98,100,102,105]. Ona se takođe povezuje sa visokim stepenom delokalizacije elektrona u PANI-ES, kao i sa jakim vodoničnim vezama ($\text{NH}^+\cdots\text{H}$) među lancima [98].

Najkrupnije razlike među spektrima uzoraka sa kraćim i dužim vremenom polimerizacije javljaju se u oblasti $900\text{--}650\text{ cm}^{-1}$ u kojoj su polazaji traka osetljivi na tip supstitucije $900\text{--}650\text{ cm}^{-1}$. Kod uzoraka sa $t_{\text{pol}} = 2\text{ h}$ i 24 h u ovom delu spektra prisutno je nekoliko traka jednakog intenziteta, i to široka dublet traka na $822/805\text{ cm}^{-1}$ koji potiče od $\gamma(\text{C}-\text{H})$ vibracija u 1,4-disupstituisanom prstenu i dve oštrije trake na 750 cm^{-1} i 693 cm^{-1} koje potiču od $\gamma(\text{C}-\text{H})$ vibracija u monosupstituisanom ili 1,2-disupstituisanom prstenu i savijanja monosupstituisanog prstena van ravni [98,100,103,118]. U spektru uzorka sa $t_{\text{pol}} = 7$ dana poslednje dve trake značajno gube na intenzitetu pa u ovoj oblasti ostaje dominantna traka koja ukazuje na *para* povezivanje monomernih jedinica i visoku linearnost lanca. Najveća provodljivost uzorka sa najdužim vremenom polimerizacije je u saglasnosti sa tumačenjem FTIR spektara. Iako su sve karakteristične trake PANI-ES prisutne još od $t_{\text{pol}} = 2\text{ h}$, spektar uzorka izolovanog nakon 7 dana najbolje odgovara visokoprovodnom PANI uz veoma mali udio struktura koje utiču na smanjenje provodljivosti u lancu.

Serija uzoraka PANI/Fe₃O₄-II_PA1. Prema rezultatima FTIR spektroskopije (slika 4.32b), povećanje količine katalizatora nije značajno uticalo na molekulsku strukturu proizvoda. Međutim, ovde se može primetiti da se spektar uzorka izolovanog nakon 2 h u određenoj meri razlikuje od spektara snimljenih za uzorke sa dužim vremenima polimerizacije. Veće podudaranje spektara uzoraka izolovanih nakon $t_{\text{pol}} = 24\text{ h}$ i 7 dana ukazuje na brže odigravanje reakcije u ovim usovima usled povećane količine nanočestica Fe₃O₄.

Iznad 2000 cm^{-1} javljaju se istežuće $\text{N}-\text{H}$ i $\text{C}-\text{H}$ vibracije koje su, kao i kod prethodne serije uzoraka, najizraženije u spektru uzorka sa najmanjim vremenom polimerizacije. Za razliku od PANI/Fe₃O₄-I_PA1 sistema, one su i dalje vidljive kod uzorka PANI/Fe₃O₄-II_PA1 sa $t_{\text{pol}} = 7$ dana. U oblasti $1650\text{--}900\text{ cm}^{-1}$ svi spektri sadrže karakteristične trake PANI-ES na 1573 cm^{-1} ($\nu(\text{C}=\text{C})_{\text{Q}}$) i 1491 cm^{-1} ($\nu(\text{C}=\text{C})_{\text{B}}$), 1300 cm^{-1} ($\nu(\text{C}-\text{N})$ sekundarnog aromatičnog amina), 1241 cm^{-1} ($\nu(\text{C}-\text{N}^{+\bullet})$ u polaronskoj formi) i 1144 cm^{-1} (istežuće vibracije $\text{Q}=\text{NH}^+-\text{B}$ ili $\text{B}-\text{NH}^{+\bullet}-\text{B}$ naelektrisanih jedinica) [98,100,102,103,105]. U oblasti manjih talasnih brojeva, $900\text{--}650\text{ cm}^{-1}$, pored široke trake na $822/801\text{ cm}^{-1}$, kod uzorka izolovanog nakon samo 2 h posebno su naglašene i dve oštre trake koje ukazuju na $\gamma(\text{C}-\text{H})$ vibracije u monosupstituisanom ili 1,2-disupstituisanom prstenu i savijanje monosupstituisanog prstena van ravni [98,100,103,118]. Već u spektru uzorka sa $t_{\text{pol}} = 24\text{ h}$ (ali i kod uzorka sa $t_{\text{pol}} = 7$ dana) ove trake su znatno slabijeg intenziteta u odnosu na dublet traku koja se povezuje sa $\text{C}-\text{H}$ vibracijama u 1,4-disupstituisanom prstenu, odnosno ukazuje na dominantno *para* povezivanje jedinica u lancu polimera.

PANI/Fe₃O₄-I_PA10 i PANI/Fe₃O₄-II_PA10. Spektri uzoraka pripremljenih iz rastvora monomera koji je sadržao 10 mol% p-ADPA pri polimerizacionom vremenu 24 h, se odlikuju veoma oštrim i intenzivnim trakama koje ukazuju na visoku kristaliničnost proizvoda u provodnoj formi PANI-ES. U poređenju sa uzorcima sintetisanim u uslovima manje koncentracije p-ADPA može se zaključiti da je povećanje koncentracije sa 1 na 10 mol% neznatno uticalo na strukturu konačnog proizvoda (za $t_{pol} = 24$ h). Kod ovih uzoraka beleže se plavi pomeraji Q i B traka do 1566 cm⁻¹ i 1487 cm⁻¹, respektivno, što se povezuje sa transformacijom prstenova iz hinonoidnog u benzenoidni [98,250]. Trake na 1306, 1243 i 1147 cm⁻¹ svedoče o prisustvu polaronske rešetke i visokom stepenu delokalizacije elektrona u ovim uzorcima, što je u skladu sa relativno visokim vrednostima njihove električne provodljivosti. U oblasti manjih talasnih brojeva, oba uzorka sadrže traku koja ukazuje na *para* povezivanje anilinskih jedinica u lancu polimera (821/804 cm⁻¹), ali i trake koje se pripisuju vibracijama u monosupstituisanom prstenu (748 i 692 cm⁻¹) podjednako jakog intenziteta [98,100,103,118].



Slika 4.33. FTIR spektri uzoraka PANI/Fe₃O₄-I_PA10 i PANI/Fe₃O₄-II_PA10.

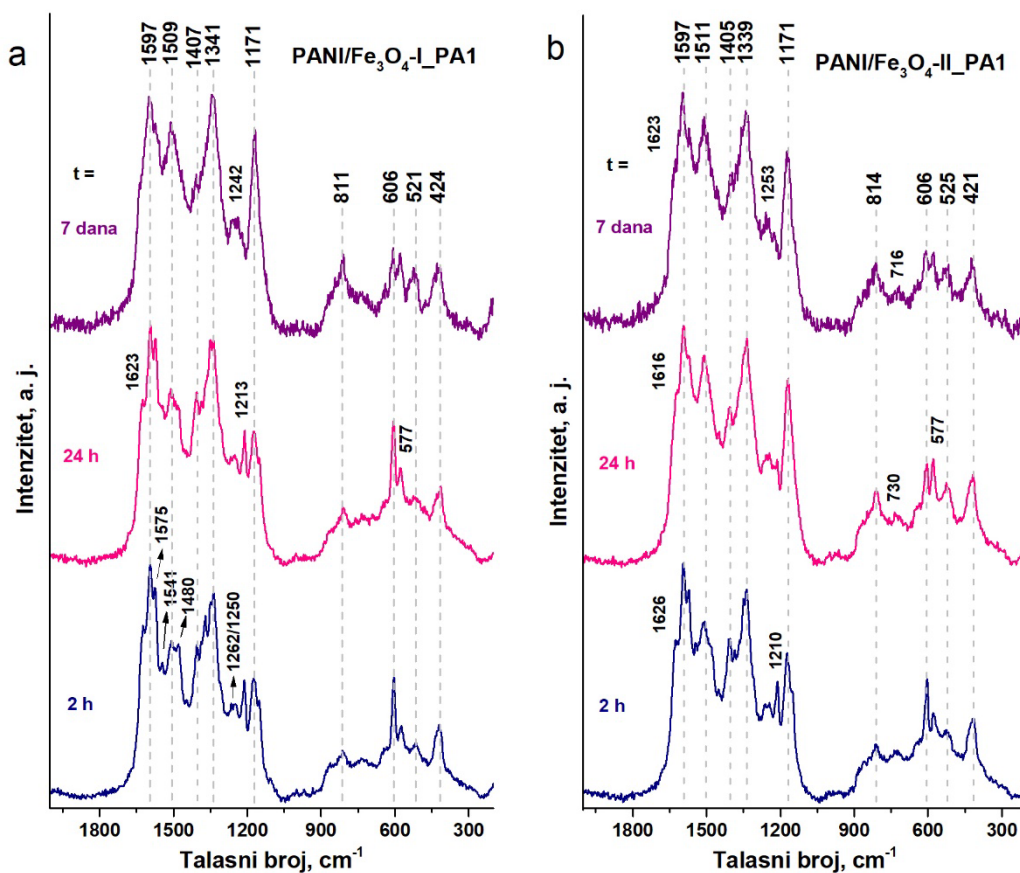
4.5d Molekulska struktura uzoraka sintetisanih oksidacijom anilina u prisustvu p-ADPA – analiza ramanskih spektara

Kao komplementarna metoda FTIR spektroskopiji, ramanska spektroskopija primenjena je radi detaljnijeg ispitivanja molekulske strukture proizvoda, posebno za identifikaciju struktura koje nisu karakteristične za „standardni“ PANI-ES i mogu uticati na smanjenje provodljivosti materijala.

Seriya uzoraka PANI/Fe₃O₄-I_PA1. Na prvi pogled može se primetiti da su rezultati ramanske spektroskopije u saglasnosti sa FTIR spektroskopijom potvrđujući tako da je molekulska struktura proizvoda sa kraćim vremenima polimerizacije (2 i 24 h) veoma slična, dok proizvod sa $t_{pol} = 7$ dana ima nešto drugačiju strukturu.

U spektrima uzoraka sa $t_{pol} = 2$ i 24 h postoji više traka koje se povezuju sa fenazinskim strukturama, grananjem lanca i njegovom oksidacijom koje su kod uzoraka sa najvećim vremenom polimerizacije znatno slabije ili uopšte nisu prisutne. Tako je traka koja se javlja na 1623 cm⁻¹ indikativna za strukturne segmente nalik na fenazin, safranin ili fenoksazin [112–

115,240] prisutna kod dva uzorka sa kraćim vremenima polimerizacije. Dalje je u oblasti 1615-1530 cm^{-1} prisutno nekoliko traka na 1596 cm^{-1} , 1575 cm^{-1} i nešto slabija traka na 1541 cm^{-1} . Na 1596 cm^{-1} registruju se $\nu(\text{C}=\text{C})_Q$ i $\nu(\text{C}=\text{C})_{SQ}$ vibracije karakteristične za PANI-ES, dok trake na 1575 cm^{-1} i 1541 cm^{-1} potiču od istežućih vibracija tetrasubstituisanih pirazina [262] i ν_3 moda fenazina [113]. Sa druge strane, u spektru uzorka izolovanog nakon 7 dana u ovoj oblasti prisutna je jaka široka traka na 1597 cm^{-1} iz PANI-ES, dok su ostale nestale (1541 cm^{-1}) ili su prisutne kao slabo izraženo rame (1623 i 1575 cm^{-1}). Uzorak sa $t_{\text{pol}} = 2$ h pokazuje široku traku sa dva pika jednakog intenziteta na 1509 cm^{-1} ($\delta(\text{N}-\text{H})$ [112,113,115]) i na 1480 cm^{-1} (posledica $\nu(\text{C}=\text{N})_Q$ vibracija, ali je ovde moguć i doprinos ν_4 moda jedinica fenazina koji se inače javlja na ~ 1479 cm^{-1} [116]). Sa povećanjem vremena polimerizacije primećuje se promena odnosa relativnih intenziteta ove dve trake u korist trake na 1509 cm^{-1} . U ovom delu spektra, kod uzorka sa $t_{\text{pol}} = 7$ dana prisutna je samo jedna široka intenzivna traka pozicionirana na 1509 cm^{-1} , dok trake koje se pripisuju fenazinu u potpunosti nestaju.



Slika 4.34. Ramanski spektri uzoraka PANI/Fe₃O₄-I_PA1 (a) i PANI/Fe₃O₄-II_PA1 (b).

Još nekoliko traka koje nisu tipične za „standardni“ provodni PANI a pripisuju se razgranatim strukturama nalik fenazinu prisutno je kod uzoraka sa $t_{\text{pol}} = 2$ h i 24 h na 1445 cm^{-1} , 1407 cm^{-1} i 1370 cm^{-1} . Na 1445 cm^{-1} javlja se traka znatno slabija od ostale dve koja potiče od skeletnih C=C vibracija, najverovatnije u kraćim i/ili razgranatim lancima u supstituisanim strukturama tipa fenazina i N-fenilfenazina [10]. Sa produžetkom reakcionog vremena na 7 dana ova traka se gubi. Traka na 1407 cm^{-1} prisutna je kod svih uzoraka, premda je u spektru uzorka sa najdužim vremenom polimerizacije znatno slabijeg relativnog intenziteta u odnosu na spektre ostala dva uzorka. I ova traka se pripisuje fenazinskim segmentima, tačnije istežućim vibracijama prstena fenazina [113,116]. Oštra traka na 1370 cm^{-1} jasno definisana u spektru PANI/Fe₃O₄-I_PA1, $t_{\text{pol}} = 2$ h, slabi sa vremenom polimerizacije. Kod uzorka izolovanog nakon 24 h prisutna je kao slabo rame, dok u spektru PANI/Fe₃O₄-I_PA1, $t_{\text{pol}} = 7$ dana, u potpunosti biva prekrivena jakom širokom trakom na 1341 cm^{-1} . Poreklo trake na 1370 cm^{-1} još uvek ima

različita tumačenja. Neki istraživači ovu traku povezuju sa $\nu(\text{C}\sim\text{N}^{+\bullet})$ vibracijama u lokalizovanim polaronima i kraćim konjugovanim lancima [263,264], dok su Ćirić-Marjanović i saradnici na osnovu paralelnog proučavanja teorijskih proračuna mehanizma oksidacije anilina u vodi i eksperimentalno dobijenih podataka zaključili da traka na 1370 cm^{-1} zapravo potiče od $\nu(\text{C}\sim\text{N}^{+})$ vibracija supstituisanih N-fenilfenazinskih jedinica [113,176,177]. Međutim ovde je važnije primetiti razvoj trake na 1341 cm^{-1} koja potiče od $\nu(\text{C}\sim\text{N}^{+\bullet})$ vibracija u delokalizovanim polaronskim strukturama [263,264]. Naime, ova traka je prisutna i u spektrima uzoraka sa kraćim t_{pol} , ali sa vremenom polimerizacije raste njen relativni intenzitet u odnosu na traku na 1597 cm^{-1} i ona postaje najjača u spektru. Ovo je još jedan dokaz da do porasta provodljivosti proizvoda reakcije dolazi sa produženjem vremena polimerizacije. Kod uzoraka sa $t_{\text{pol}} = 2$ i 24 h moguć je doprinos vibracija supstituisanih jedinica nalik na fenazin, safranin i fenoksazin traci na 1341 cm^{-1} , na šta ukazuje njeno cepanje na dva pika na 1348 i 1338 cm^{-1} u ovim spektrima.

U spektrima uzoraka sa $t_{\text{pol}} = 2$ i 24 h prisutna je i dublet traka na $1260/1250\text{ cm}^{-1}$ koja se može pripisati C–C istežućim vibracijama p-benzohinona i C–N istežućim vibracijama fenazinskih jedinica [240,265,266]. Takođe, kod ovih uzoraka javlja se i vrlo oštra, srednje jaka traka na 1213 cm^{-1} koja potiče od $\nu(\text{C}\sim\text{N})_{\text{B}}$ ali i vibracija u fenazinskim segmentima [113,116,120]. Umesto spomenutih traka, uzorak sintetisan pri $t_{\text{pol}} = 7$ dana pokazuje u ovoj oblasti jednu širu traku sa maksimumom na $\sim 1242\text{ cm}^{-1}$ koja se pripisuje $\nu(\text{C}\sim\text{N})_{\text{B}}$ vibracijama [113].

Još jedna važna traka koja je karakteristična za provodnu formu PANI javlja se na 1171 cm^{-1} . Ona potiče od $\delta(\text{C}\sim\text{H})$ vibracija u semihinonoidnim prstenovima koji se nalaze u okviru segmenata katjon radikala i zajedno sa trakom na $\sim 1340\text{ cm}^{-1}$ ukazuje na prisustvo polaronске rešetke u strukturi sintetisanih polimera [105,113]. U spektrima uzoraka sa $t_{\text{pol}} = 2$ i 24 h ova traka je srednjeg intenziteta i sadrži rame na 1150 cm^{-1} koje se pripisuje $\delta(\text{C}\sim\text{H})_{\text{Q}}$ vibracijama [113]. Sa produžetkom vremena polimerizacije raste intenzitet trake na 1171 cm^{-1} , pa je u spektru uzorka izolovanog nakon 7 dana ova jedna od najjačih traka, dok rame na 1150 cm^{-1} nestaje.

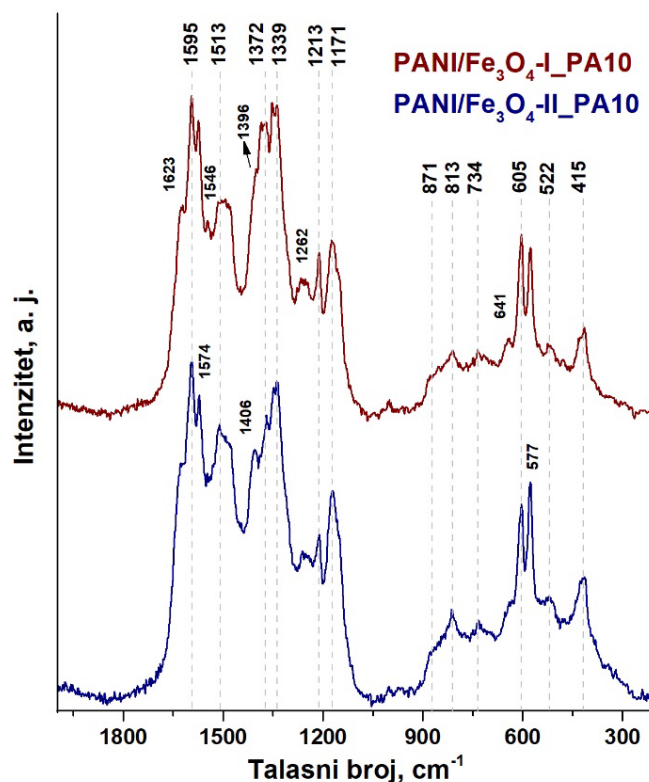
U oblasti manjih talasnih brojeva primećuje se jačanje trake na 811 cm^{-1} (C–H savijajuća vibracija u Q prstenu) sa povećavanjem vremena polimerizacije, dok trake na 862 cm^{-1} (C–H savijajuća vibracija) i 737 cm^{-1} (deformacija Q prstena, ali se javlja i u spektru fenazina [116]) postaju slabije vidljive [113]. Ipak glavne razlike u ovom delu spektara uočavaju se u intenzitetima traka na 606 i 577 cm^{-1} . Interesantno je istaći da je traka na 606 cm^{-1} , koja se pripisuje deformacijama u ravni B/SQ prstena polaronskih PANI-ES struktura [8,105], najintenzivnija u ovoj oblasti u spektrima uzoraka sa $t_{\text{pol}} = 2$ i 24 h. Međutim, dok sa vremenom polimerizacije dolazi do jačanja polaronске trake na 1171 cm^{-1} , traka na 606 cm^{-1} slabi. Kod uzorka sa $t_{\text{pol}} = 7$ dana dolazi do izjednačavanja relativnog intenziteta trake na 606 cm^{-1} sa trakom na 577 cm^{-1} koja se pripisuje segmentima nalik na fenoksazin i deformacijama u 1,2,4-trisupstituisanom B prstenu [100,113].

Serijski uzorci PANI/Fe₃O₄-II_PA1. Ramanski spektri serije uzoraka sa većom količinom nanočestica Fe₃O₄ (slika 4.32b) ukazuju na brže odigravanje reakcije u ovim uslovima u odnosu na prethodnu seriju. Na slici 4.34. može se primetiti da spektar uzorka PANI/Fe₃O₄-II_PA1, $t_{\text{pol}} = 2$ h, skoro u potpunosti odgovara spektru uzorka PANI/Fe₃O₄-I_PA1 sa $t_{\text{pol}} = 24$ h. Jedina razlika je nešto intenzivnija traka na 1171 cm^{-1} kod uzorka PANI/Fe₃O₄-II_PA1, što ukazuje na to da je već nakon 2 h postignuta veća koncentracija radikal-katjona u uzorku nego što je to slučaj kod PANI/Fe₃O₄-I_PA1 izolovanog nakon 24 h.

Glavne promene u ramanskom spektru koje se javljaju prilikom produžetka vremena polimerizacije u reakcionim smešama PANI/Fe₃O₄-II_PA1 sa 2 na 24 h podrazumevaju jačanje traka na 1511 cm^{-1} i 1711 cm^{-1} a slabljenje vibracija prisutnih na 1405 cm^{-1} , 1210 cm^{-1} i 606 cm^{-1} . Sve to ukazuje da se sa produžetkom vremena polimerizacije formiraju duži linearni lanci,

izgrađuje stabilnija polaroniska rešetka, dok se smanjuje udeo oksidovanih i razgranatih segmenata. Može se reći da spektar uzorka PANI/Fe₃O₄-II_PA1, $t_{pol} = 24$ h, u velikoj meri odgovara spektru iz serije PANI/Fe₃O₄-I_PA1 za $t_{pol} = 7$ dana. Do 7. dana molekulska struktura uzorka PANI/Fe₃O₄-II_PA1 se, sudeći prema ramanskim spektrima, nije značajno promenila, što je u potpunosti saglasno rezultatima FTIR spektroskopije (**poglavlje 4.5c**).

PANI/Fe₃O₄-I_PA10 i PANI/Fe₃O₄-II_PA10. Uzorci sintetisani u prisustvu 10 mol% p-ADPA imaju sličnu strukturu odgovarajućim uzorcima sa manjom koncentracijom p-ADPA. Ramanski spektri ovih uzoraka sadrže više traka koje ukazuju na prisustvo supstituisanih fenazinskih, safraninskih i fenoksazinskih jedinica, grananje i oksidativnu degradaciju lanca. To su trake prisutne na 1623 cm⁻¹, 1574 cm⁻¹, 1546 cm⁻¹, 1406 cm⁻¹, 1370 cm⁻¹, 1213 cm⁻¹, 577 cm⁻¹ i 415 cm⁻¹. Pored toga prisutne su i trake karakteristične za provodni PANI-ES. Na 1595 cm⁻¹ kod oba uzorka registrovana je jaka traka koja se pripisuje $\nu(C=C)_Q$ i $\nu(C=C)_{SQ}$ vibracijama [113]. Traka na 1510 cm⁻¹ sa ramenom na ~1494 cm⁻¹ prisutna je u spektru uzorka PANI/Fe₃O₄-II_PA10, dok je kod uzorka sa manjom količinom katalizatora (PANI/Fe₃O₄-I_PA10) ova traka manjeg relativnog intenziteta u odnosu na traku na 1595 cm⁻¹ i centrirana je na ~1497 cm⁻¹.



Slika 4.35. Ramanski spektri uzoraka PANI/Fe₃O₄-I_PA10 i PANI/Fe₃O₄-II_PA10.

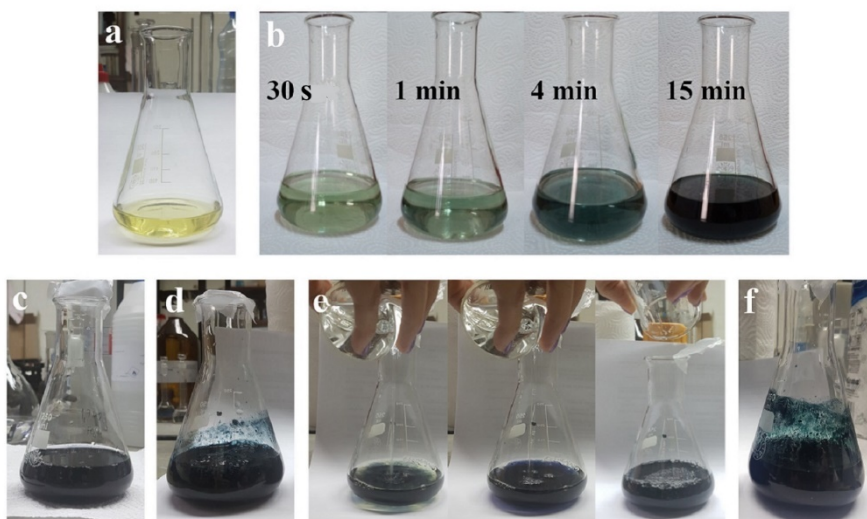
Veća provodljivost PANI/Fe₃O₄-I_PA10 može se povezati sa veoma intenzivnom dublet trakom na 1350/1339 cm⁻¹, koja je u spektru PANI/Fe₃O₄-II_PA10 nešto slabijeg relativnog intenziteta u odnosu na traku na 1595 cm⁻¹. U ovoj oblasti javlja se $\nu(C\sim N^{+})$ vibracija delokalizovanih polaronskih struktura [263,264] i karakteristična je za polaronsku rešetku PANI. Još jedna traka karakteristična za „standardni“ PANI prisutna je kod oba uzorka na 1171 cm⁻¹, ali je kod PANI/Fe₃O₄-II_PA10 većeg relativnog intenziteta u odnosu na PANI/Fe₃O₄-I_PA10.

U spektralnoj oblasti 900-300 cm⁻¹ najintenzivnije su trake na 605 cm⁻¹ i 577 cm⁻¹. Na osnovu odnosa relativnih intenziteta ove dve trake može se reći da je kod PANI/Fe₃O₄-I_PA10 nešto veći udeo polaronskih struktura u odnosu na PANI/Fe₃O₄-II_PA10 gde je intenzivnija traka koja ukazuje na grananje lanca i prisustvo struktura nalik na fenoksazin [8,100,105,113].

4.6. Polimerizacije *para*-aminodifenilamina

4.6a Tok polimerizacije – promena boje i UV-Vis-NIR spektri reakcione smeše

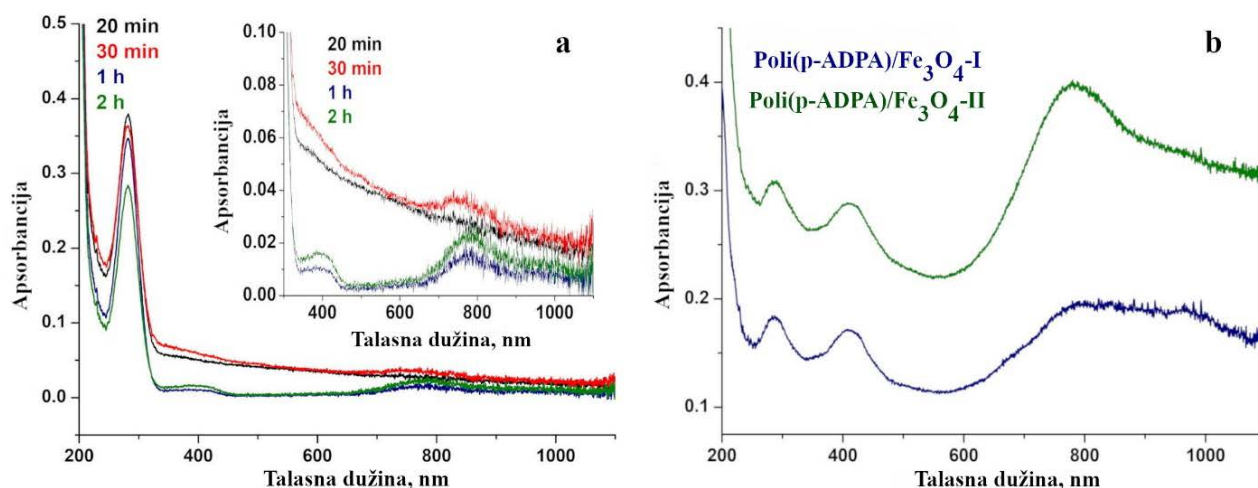
Promene boje tokom oksidacije p-ADPA sa nanočesticama Fe_3O_4 kao katalizatorom (**slika 4.36c, d, e i f**) ukazuju da je reč o veoma brzom procesu, posebno u poređenju sa oksidacijom monomera anilina pri sličnim uslovima polimerizacije (**poglavlje 4.3**). Odmah po dodatku oksidansa, reakcione smeše postaju tamnoplave (na **slici 4.36e** prikazano za reakcioni sistem Poli(p-ADPA)/ Fe_3O_4 -II) i u roku od nekoliko minuta formira se tamnozeleni, gusti gel (**slika 4.36f**). Dalje se reakcija odvija u gel fazi. Kada je reč o proceni brzine reakcije na osnovu promene boje reakcione smeše, nema značajne razlike među sistemima sa različitim količinama nanočestica Fe_3O_4 . Posle samo 2 h polimerizacije, prinos reakcije je bio oko 90% za obe katalizovane reakcije, sa 1,7 mg i 17 mg nanočestica Fe_3O_4 , što je mnogo kraće od vremena potrebnog za postizanje približno istog prinosa prilikom oksidacije anilina u sličnim uslovima (**poglavlje 4.3**). U kontrolnom reakcionom sistemu, bez nanočestica Fe_3O_4 , reakcija je tekla mnogo sporije. Promena boje reakcione smeše u neprozirnu tamnoplavu zabeležena je 15 minuta nakon dodatka oksidansa (**slika 4.36b**). Ovde nije primećeno formiranje gela, za razliku od katalizovanih reakcija, a ukupan prinos nakon $t_{\text{pol}} = 2$ h bio je znatno niži od prinosa u sistemima sa nanočesticama Fe_3O_4 . Iako su svi sistemi razblaženi sa 0,1 M HCl pre izdvajanja taloga, postupak filtracije je bio veoma spor za sva tri reakcije.



Slika 4.36. Boja rastvora monomera (0,04 M p-ADPA hidrohlorida, 0,2 M HCl) (**a**) i reakcionih smeša: kontrolni reakcioni sistem bez nanočestica Fe_3O_4 (sinteza uzorka Poli(p-ADPA), reakciona vremena su označena na fotografijama) (**b**); reakciona smeša Poli(p-ADPA)/ Fe_3O_4 -I nekoliko sekundi nakon dodavanja rastvora oksidansa u rastvor monomera (**c**); reakciona smeša Poli(p-ADPA)/ Fe_3O_4 -I 5 min nakon početka reakcije (u gel fazi) (**d**); Reakciona smeša Poli(p-ADPA)/ Fe_3O_4 -II koja postaje tamnoplava tokom dodavanja rastvora oksidansa u rastvor monomera (**e**); Reakciona smeša Poli(p-ADPA)/ Fe_3O_4 -II 5 min nakon početka reakcije (u gel fazi) (**f**) [267].

Zbog sporijeg odvijanja reakcije u odsustvu nanočestica Fe_3O_4 , bilo je moguće uspešno *in situ* pratiti tok reakcije za kontrolni reakcioni sistem pomoću UV-Vis-NIR spektroskopije (**slika 4.37a**). Prvih 20 minuta u spektrima je prisutna samo traka na 280 nm, karakteristična za $\pi \rightarrow \pi^*$ prelaze u benzenoidnim prstenovima monomera p-ADPA. Tokom reakcije može se uočiti konstantno slabljenje ove trake, što se objašnjava potrošnjom p-ADPA. Ipak, ovo je dominantna traka u spektrima i nakon $t_{\text{pol}} = 2$ h. Posle 30 min pojavila se nova traka na 740 nm, koja se

pripisuje $\pi \rightarrow$ polaron prelazima u lokalizovanim polaronima struktura sličnih PANI-ES. Na $t_{\text{pol}} = 1$ h dolazi do batohromnog pomeranja ove trake do većih talasnih dužina (784 nm), usled protonacije lanaca. Istovremeno se javlja i traka na ~ 400 nm koja potiče od polaron $\rightarrow \pi^*$ prelaza. Široke trake na ~ 400 nm i ~ 780 nm su nakon 2 h od početka reakcije i dalje prisutne, sa nešto jačim intenzitetima. Ove dve trake su karakteristične za PANI-ES sa lokalizovanim polaronskim strukturama i ukazuju na stvaranje elektroprovodnih proizvoda reakcije [9,90,91].



Slika 4.37. UV-Vis-NIR spektri **(a)** suspenzija kontrolne reakcije (bez nanočestica Fe_3O_4) razblaženih u vodi 100 puta (umetnuta slika prikazuje deo spektra u oblasti 300-1100 nm); **(b)** suspenzija praškastih uzoraka Poli(p-ADPA)/ Fe_3O_4 -I i Poli(p-ADPA)/ Fe_3O_4 -II u 0,1 M HCl (uzorci sintetisani za $t_{\text{pol}} = 2$ h) [267].

Dva reakciona sistema sa nanočesticama Fe_3O_4 karakterišu veoma brzi procesi oksidacije/polimerizacije i trenutna proizvodnja tamnoplavih polimernih proizvoda (**slika 4.36e**) koji postaju tamnozeleni nakon nekoliko minuta (**slika 4.36f**). Shodno tome, *in situ* praćenje UV-Vis-NIR spektra tokom takvih brzih reakcija nije bilo moguće, pa su na **slici 4.37b** prikazani spektri finalnih proizvoda, Poli(p-ADPA)/ Fe_3O_4 -I i Poli(p-ADPA)/ Fe_3O_4 -II, izolovanih pri $t_{\text{pol}} = 2$ h suspendovanih u 0,1 M HCl. Oni se prilično razlikuju od spektara snimljenih tokom kontrolne reakcije, i ukazuju na dobijene proizvode u formi PANI-ES sa delokalizovanim polaronskim strukturama i samim tim sa dobrom provodljivošću. Suprotno onome što je primećeno za kontrolni sistem, traka koja potiče od monomera na 288 nm u ovim spektrima je slabijeg relativnog intenziteta. U spektrima oba uzorka Poli(p-ADPA)/ Fe_3O_4 prisutna je traka na 410 nm, usled polaron $\rightarrow \pi^*$ elektronskog prelaza kod PANI-ES struktura [90,91,102]. U spektru Poli(p-ADPA)/ Fe_3O_4 -II traka na 780 nm prisutna je široka traka koja se pripisuje lokalizovanim polaronima, a indikativna je za konformaciju kompaktnog klupka [90]. Ova traka je mnogo većeg relativnog intenziteta u odnosu na odgovarajuću traku u spektru kontrolnog Poli(p-ADPA) uzorka za isto t_{pol} (2 h), ali i u odnosu na ostale dve trake na 288 nm i 410 nm, što ukazuje na veću provodljivost uzorka Poli(p-ADPA)/ Fe_3O_4 -II u poređenju sa uzorkom pripremljenim bez katalizatora. Štaviše, Poli(p-ADPA)/ Fe_3O_4 -II pokazuje novu spektralnu karakteristiku jake široke apsorpcije u NIR regionu, na talasnim dužinama većim od 900 nm („apsorpcioni rep“), što je povezano sa prisustvom delokalizovanih polarona u visokoprovodnim polimerima tipa PANI, i ukazuje na prisustvo konformacije produženog klupka [90]. Spektar uzorka Poli(p-ADPA)/ Fe_3O_4 -I sadrži iste trake kao Poli(p-ADPA)/ Fe_3O_4 -II, ali su relativni intenziteti traka na 780 nm i „apsorpcioni rep“ veći za Poli(p-ADPA)/ Fe_3O_4 -II u poređenju sa Poli(p-ADPA)/ Fe_3O_4 -I, što ukazuje na veću električnu provodljivost Poli(p-ADPA)/ Fe_3O_4 -II.

Kada se uporede ovi rezultati sa polimerizacijama anilina u prisustvu nanočestica Fe_3O_4 sa H_2O_2 kao glavnim oksidansom pri sličnim reakcionim uslovima (prikazano u **poglavlju 4.3a**), jasno je da je reakcija mnogo brža kada oksiduje p-ADPA (dimer anilina) umesto anilina. Karakteristične PANI-ES trake (i tipična PANI-ES boja) primećuju se od samog početka reakcije, za razliku od sistema sa anilinskim monomerom kojima je bilo potrebno više od nekoliko sati (**slika 4.12**).

4.6b Električna provodljivost i prinos uzoraka sintetisanih oksidacijom p-ADPA

Električna provodljivost i masa sintetisanih uzoraka prikazani su u **tabeli 4.6**. Zbog vrlo malog prinosa Poli(p-ADPA) sintetisanog bez nanočestica Fe_3O_4 , talog se nije mogao odvojiti od filter papira, pa nije bilo dovoljno praha za merenje njegove provodljivosti. Iz tog razloga, ovaj uzorak je okarakterisan samo pomoću UV-Vis-NIR i FTIR spektroskopije (**poglavlja 4.6a i 4.6d**), dok je detaljnija karakterizacija urađena za uzorke Poli(p-ADPA)/ Fe_3O_4 . Uzorak Poli(p-ADPA)/ Fe_3O_4 -II ima za red veličine veću električnu provodljivost ($1,8 \cdot 10^{-2} \text{ S cm}^{-1}$) od Poli(p-ADPA)/ Fe_3O_4 -I ($8,7 \cdot 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$), u skladu sa indikacijama dobijenim iz UV-Vis-NIR spektara. Ovaj rezultat ukazuje na to da veća količina katalizatora povećava provodljivost konačnog proizvoda, a takođe blago povećava prinos. Imajući u vidu istraživanja u kojima je hemijskom oksidativnom polimerizacijom uz APS kao oksidans sintetisan Poli(p-ADPA) mnogo manje električne provodljivosti, reda $10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$ [4], važno je istaći da je na ovaj način ostvaren veliki napredak.

Tabela 4.6. Električna provodljivost (σ) i masa (m_{uz}) sintetisanih uzoraka Poli(p-ADPA) i odgovarajući uslovi polimerizacije (vreme polimerizacije – t_{pol} i maseni odnos katalizatora i monomera, $m(\text{Fe}_3\text{O}_4)/m(\text{p-ADPA})$).

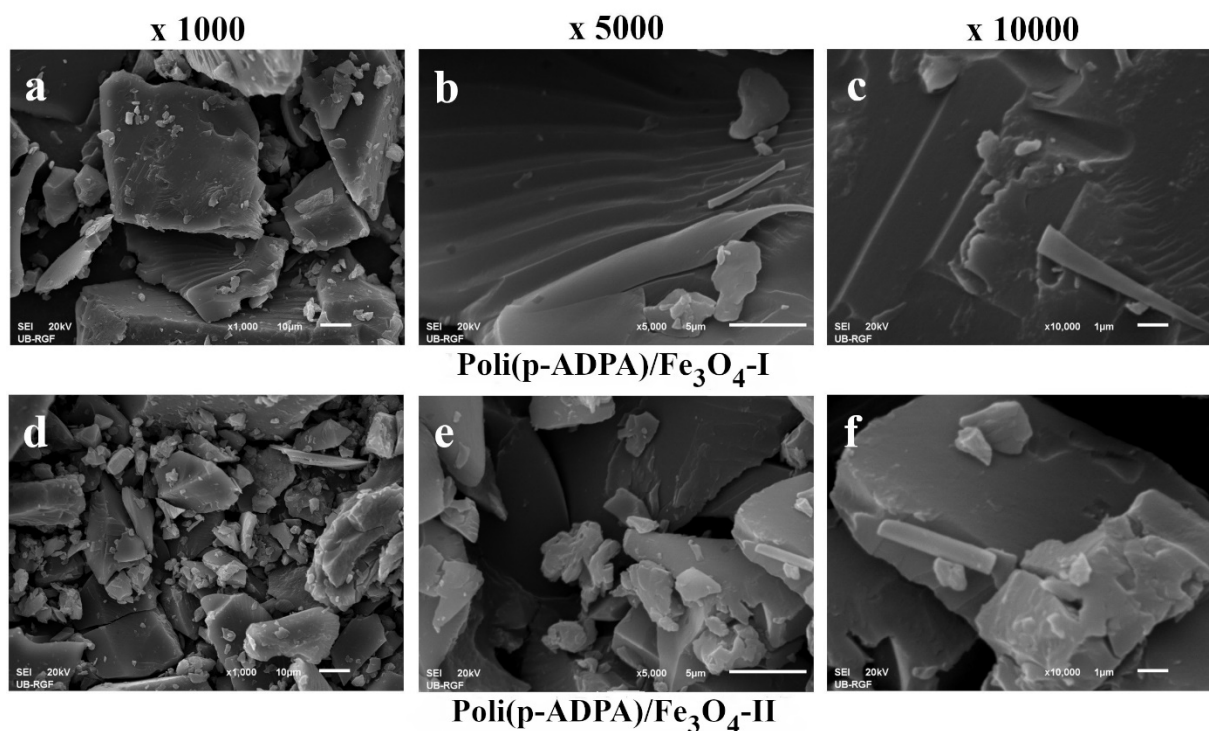
Uzorak	t_{pol}	$m(\text{Fe}_3\text{O}_4)/m(\text{p-ADPA})$	$\sigma, \text{ S cm}^{-1}$	$m_{\text{uz}}, \text{ mg}$
Poli(p-ADPA)	2 h	0	-	73,39
Poli(p-ADPA)/ Fe_3O_4 -I	2 h	0,0046	$8,7 \cdot 10^{-3}$	325,77
Poli(p-ADPA)/ Fe_3O_4 -II	2 h	0,046	$1,8 \cdot 10^{-2}$	351,07

U poređenju sa uzorcima PANI/ Fe_3O_4 (**poglavlje 4.3b**), primećeno je da uzorci sintetisani sa manjom količinom nanočestica Fe_3O_4 (PANI/ Fe_3O_4 -I) imaju električnu provodljivost istog reda veličine kao Poli(p-ADPA)/ Fe_3O_4 -I. To je slučaj i sa uzorcima PANI/ Fe_3O_4 -II, koji imaju provodljivost istog reda veličine kao Poli(p-ADPA)/ Fe_3O_4 -II. Zanimljivo je da ju, iako istog reda veličine, električna provodljivost u oba slučaja nešto veća za Poli(p-ADPA)/ Fe_3O_4 nego za uzorke PANI/ Fe_3O_4 , što se verovatno može pripisati nešto većem masenom odnosu katalizatora i monomera, $m(\text{Fe}_3\text{O}_4)/m(\text{p-ADPA})$, što dodatno favorizuje reakciju polimerizacije.

4.6c Morfologija uzoraka Poli(p-ADPA)/ Fe_3O_4 -I i Poli(p-ADPA)/ Fe_3O_4 -II

SEM snimci uzoraka Poli(p-ADPA)/ Fe_3O_4 -I i Poli(p-ADPA)/ Fe_3O_4 -II predstavljeni su na **slici 4.38**. Morfologija je uglavnom fragmentarna, tipična za Poli(p-ADPA) materijale [4] i znatno se razlikuje od morfologije uzoraka PANI/ Fe_3O_4 dobijenih pri sličnim reakcionim uslovima koji su uglavnom granularne morfologije (**slike 4.16. i 4.17**). Oba uzorka Poli(p-ADPA)/ Fe_3O_4 grade slojevite i prizmatične čestice, ali takođe imaju primetan sadržaj različitih čestica nepravilnog

oblika, sa vrlo širokom raspodelom veličina, od najmanjih, veličine oko 0,5 μm , do nekoliko stotina μm velikih čestica. Takođe prisutan je i manji udeo štapića dužine 4-7 μm .



Slika 4.38. SEM mikrofografije uzoraka Poly(p-ADPA)/Fe₃O₄-I i Poly(p-ADPA)/Fe₃O₄-II.

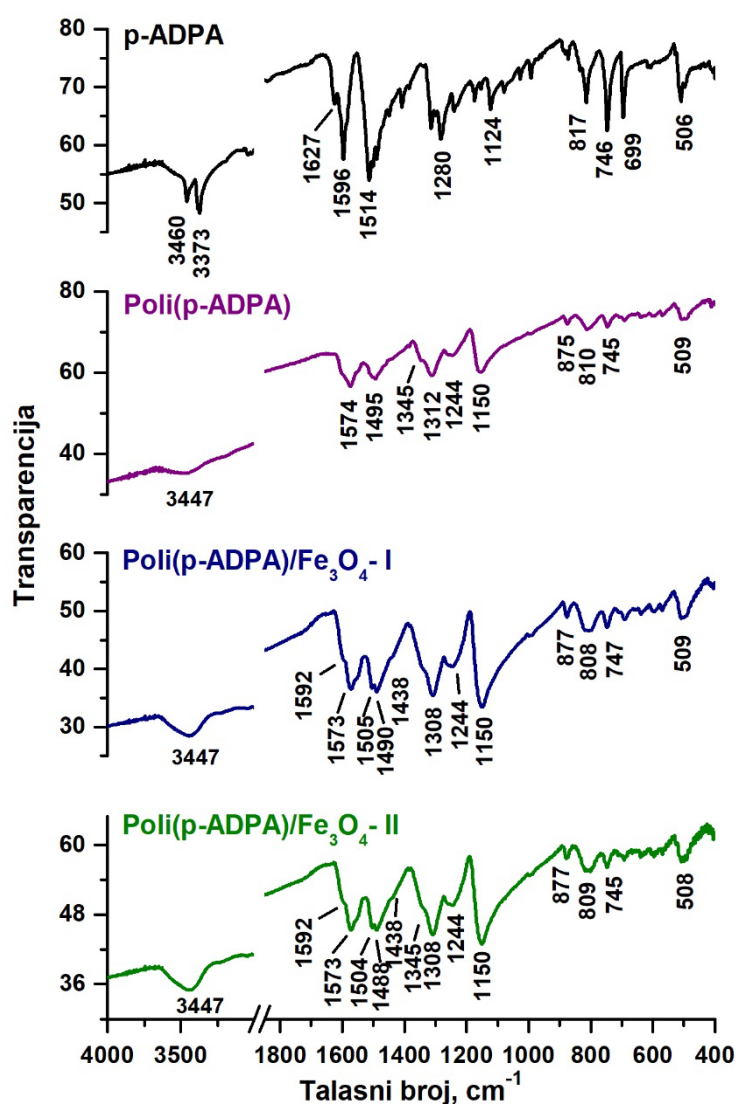
4.6d Molekulska struktura uzoraka sintetisanih oksidacijom p-ADPA – analiza FTIR spektara

FTIR spektri svih sintetisanih proizvoda Poly(p-ADPA)/Fe₃O₄ i Poly(p-ADPA), kao i spektar p-ADPA monomera, predstavljeni su na **slici 4.39**. Na prvi pogled može se uočiti da uzorci Poly(p-ADPA)/Fe₃O₄ imaju znatno drugačiju strukturu od monomera p-ADPA.

U oblasti većih talasnih brojeva, monomer p-ADPA sadrži dve oštre trake na 3460 cm^{-1} i 3373 cm^{-1} što se može pripisati N-H istežućim vibracijama primarnih i sekundarnih amino grupa [100]. Sa druge strane, u spektrima uzoraka polimera prisutna je samo jedna široka traka na 3447 cm^{-1} usled istežanja sekundarnih aromatičnih amina [100,103]. U poređenju sa Poly(p-ADPA), ovaj traka je jača u spektrima uzoraka Poly(p-ADPA)/Fe₃O₄.

Sva tri polimerna uzorka, Poly(p-ADPA)/Fe₃O₄-I, Poly(p-ADPA)/Fe₃O₄-II i Poly(p-ADPA), sadrže u FTIR spektrima karakteristične PANI trake koje ukazuju na njihovu relativno visoku električnu provodljivost, što je i potvrđeno merenjem provodljivosti za Poly(p-ADPA)/Fe₃O₄-I i Poly(p-ADPA)/Fe₃O₄-II (**tabela 4.6**). Dve jake trake uočene u spektru p-ADPA na 1596 cm^{-1} i 1514 cm^{-1} , u spektrima polimernih proizvoda transformišu se u trake na ~1574 cm^{-1} i ~1490 cm^{-1} (dublet traka na 1490/1505 cm^{-1} prisutna je kod uzorka pripremljenih sa nanočesticama Fe₃O₄) koje se pripisuju istežućim vibracijama Q i B prstenova u polimernim lancima, respektivno [14,26]. Njihov položaj u spektrima je karakterističan za polimere nalik na PANI u provodnoj ES formi [4,102]. Još jedna jaka i karakteristična PANI traka u spektrima polimernih proizvoda prisutna je na ~1310 cm^{-1} , sa ramenom na 1345 cm^{-1} , a indikativna je za C-N istežanje u sekundarnim aromatičnim aminima [100,268]. U ovoj spektralnoj oblasti, spektar monomera sadrži traku na 1280 cm^{-1} , što se pripisuje C-N istežanju u primarnoj amino grupi

[269]. Ovo je jasan dokaz transformacije primarnih amino grupa u sekundarne amino grupe tokom reakcije polimerizacije, zajedno sa nestankom trake monomera na 1627 cm^{-1} (N–H deformaciona vibracija primarne amino grupe [4]) u spektrima uzoraka Poli(p-ADPA)/Fe₃O₄-I, Poli(p-ADPA)/Fe₃O₄-II i Poli(p-ADPA). Veoma važna traka, koja nije prisutna u spektru monomera, javlja se na 1244 cm^{-1} kod uzoraka Poli(p-ADPA)/Fe₃O₄ i Poli(p-ADPA), a pripisuje se C–N⁺ istežućim vibracijama u polaronskoj rešetki (forma delokalizovanih polarona) lanaca nalik na PANI-ES. Najistaknutija traka u spektrima svih polimernih uzoraka javlja se na 1150 cm^{-1} . Karakteristična je za visokoprovodni PANI-ES, ukazuje na prisustvo naelektrisanih jedinica Q=NH⁺–B i B–NH⁺–B [102,251–253] i još jedno je objašnjenje za visoku provodljivost uzoraka. Relativni intenzitet ove trake je veći za uzorke sintetisane sa nanočesticama Fe₃O₄ u odnosu na uzorak Poli(p-ADPA), što ukazuje na veću provodljivost Poli(p-ADPA)/Fe₃O₄-I i Poli(p-ADPA)/Fe₃O₄-II.



Slika 4.39. FTIR spektri monomera p-ADPA i uzoraka Poli(p-ADPA), Poli(p-ADPA)/Fe₃O₄-I i Poli(p-ADPA)/Fe₃O₄-II.

U spektru p-ADPA dve jake trake na 746 cm^{-1} i 699 cm^{-1} pripisuju se vibracijama C–H izvan ravni, $\gamma(\text{C–H})$, i savijanju izvan ravni u monosupstituisanim benzenovim prstenovima, respektivno [4,100]. Nešto slabija traka, na 817 cm^{-1} , ukazuje na $\gamma(\text{C–H})$ vibraciju 1,4-disupstituisanog aromatičnog prstena. S druge strane, u ovoj spektralnoj oblasti (osetljivoj na tip supstitucije, $900\text{--}650\text{ cm}^{-1}$), uzorci polimera imaju dominantnu, široku dublet traku na $800/820\text{ cm}^{-1}$ kao važan dokaz *para*-povezivanja monomera, koje dovodi do linearnih

polimernih proizvoda, dok su trake na oko 745 cm^{-1} i 690 cm^{-1} mnogo slabije. Budući da je pokazano da uzorak Poli(p-ADPA) pripremljen bez nanočestica Fe_3O_4 pokazuje ekvivalentne trake u FTIR spektru kao uzorci Poli(p-ADPA)/ Fe_3O_4 , ova karakteristika ukazuje da nanočestice Fe_3O_4 deluju zaista kao katalizator u polimeraciji p-ADPA. Međutim, uzorci polimera sintetisani sa Fe_3O_4 pokazali su jače trake u FTIR spektru, koje su pripisane delokalizovanim polaronima i povezane sa visokom električnom provodljivošću, u poređenju sa Poli(p-ADPA) sintetisanim bez katalizatora, što ukazuje da je prisustvo nanočestica Fe_3O_4 omogućilo bržu proizvodnju dužih i provodljivijih polimernih lanaca.

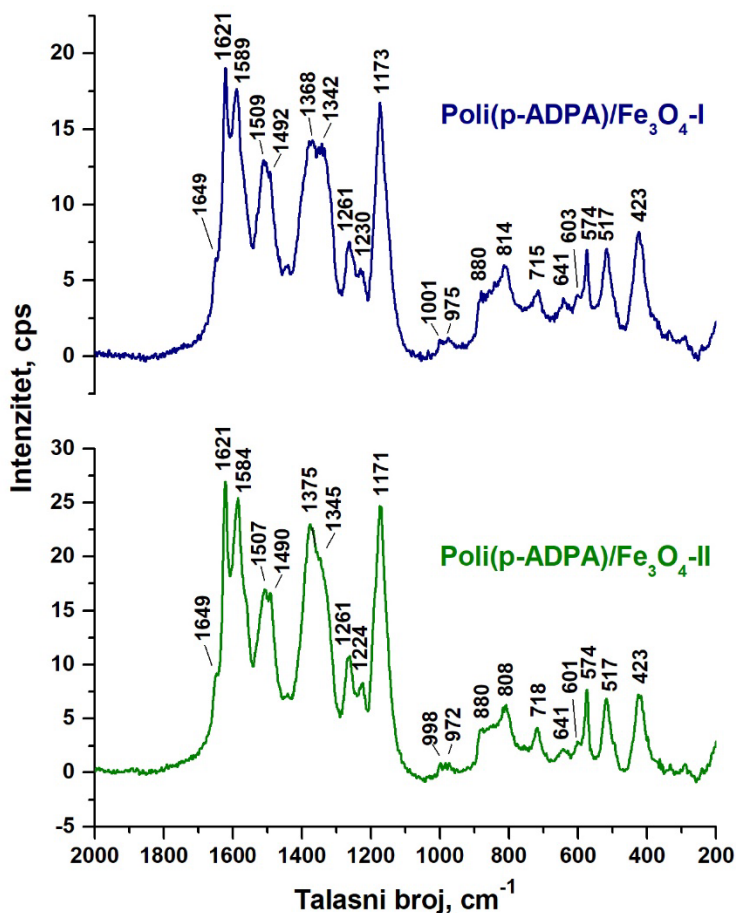
4.6e Molekulska struktura uzoraka Poli(p-ADPA)/ Fe_3O_4 -I i Poli(p-ADPA)/ Fe_3O_4 -II – analiza ramanskih spektara

U skladu sa rezultatima FTIR spektroskopije i ramanski spektri uzoraka Poli(p-ADPA)/ Fe_3O_4 (**slika 4.40**) su veoma slični ali se može uočiti i nekoliko razlika.

Oštra jaka traka na 1621 cm^{-1} sa ramenom na 1649 cm^{-1} može se uočiti u oba spektra Poli(p-ADPA)/ Fe_3O_4 -I i Poli(p-ADPA)/ Fe_3O_4 -II. Rame na 1649 cm^{-1} može se pripisati istežućim C~C vibracijama u prstenu u jedinicama sličnim fenazinu, safraninu i fenoksazinu, dok traka na 1621 cm^{-1} odgovara istežućim C~C vibracijama B prstena [4,113,226,240,270]. Traka koja se pripisuje C=C istežućim vibracijama u Q prstenovima i C~C istežućim vibracijama u SQ prstenovima prisutna je na $\sim 1585\text{ cm}^{-1}$ [4,110–113,118,243]. Traka na $\sim 1509\text{ cm}^{-1}$ i rame na $\sim 1490\text{ cm}^{-1}$ pripisuju se savijajućim N–H vibracijama i C=N istezanju u Q jedinicama [4,111,119,120].

Trake koje ukazuju na prisustvo naelektrisanih segmenata koji sadrže azot i koje daju važan uvid u raspodelu naelektrisanja u polimernim lancima nalik na PANI javljaju se u oblasti talasnih brojeva $1400\text{--}1300\text{ cm}^{-1}$ [113]. Spektar Poli(p-ADPA)/ Fe_3O_4 -II sadrži jaku i oštru traku na 1375 cm^{-1} i rame na 1345 cm^{-1} . Prva traka se najčešće pripisuje $\nu(\text{C}\sim\text{N}^+)$ vibracijama u prstenu supstituisanih N-fenilfenazinskih jedinica [113,226]. Međutim, neke istraživačke grupe ovu traku pripisuju prisustvu lokalizovanih polarona [264]. Rame prisutno na 1345 cm^{-1} odgovara $\nu(\text{C}\sim\text{N}^{++})$ vibracijama u SQ delokalizovanim polaronskim strukturama protonovane provodne forme PANI-ES [4,113,120]. Pozicionirano je na nešto višim talasnim brojevima od $\nu(\text{C}\sim\text{N}^{++})$ trake kod „standardni“ PANI (oko 1330 cm^{-1}) [105] što zajedno sa jakom trakom na 1375 cm^{-1} ukazuje da uzorak Poli(p-ADPA)/ Fe_3O_4 -II ima manju delokalizaciju polarona i veći sadržaj strukturnih „defekata“ od „standardnog“ PANI. Ovo je najverovatnije jedno od glavnih objašnjenja manje električne provodljivosti uzoraka Poli(p-ADPA)/ Fe_3O_4 u odnosu na „standardni“ PANI-ES ($\sim 10\text{ S cm}^{-1}$). Ipak, važno je istaći da su dobijene provodljivosti i dalje mnogo veće od do sada zabeleženih vrednosti za uzorke Poli(p-ADPA) (npr. $\sim 10^{-4}\text{ S cm}^{-1}$ [4]). U spektru uzorka Poli(p-ADPA)/ Fe_3O_4 -I ove dve trake su blago pomerane ka manjim talasnim brojevima do 1368 cm^{-1} i 1342 cm^{-1} . Nekoliko dosadašnjih istraživanja ukazuje da koegzistencija dve trake u spektralnoj oblasti $1400\text{--}1300\text{ cm}^{-1}$ potiče od nejednake raspodele SQ radikalskih struktura i postojanja dve vrste različito organizovanih polarona u polimernim lancima [113,264,271].

Još jedna traka koja ukazuje na stvaranje polaronske rešetke prisutna je u spektrima oba uzorka na $\sim 1170\text{ cm}^{-1}$, a pripisuje se savijajućim C–H vibracijama u ravni SQ prstenova [113]. Ovo je jedna od najjačih traka u spektrima i dodatno svedoči da su dobijeni proizvodi u formi nalik na PANI-ES.



Slika 4.40. Ramanski spektri uzoraka Poli(p-ADPA)/Fe₃O₄-I i Poli(p-ADPA)/Fe₃O₄-II.

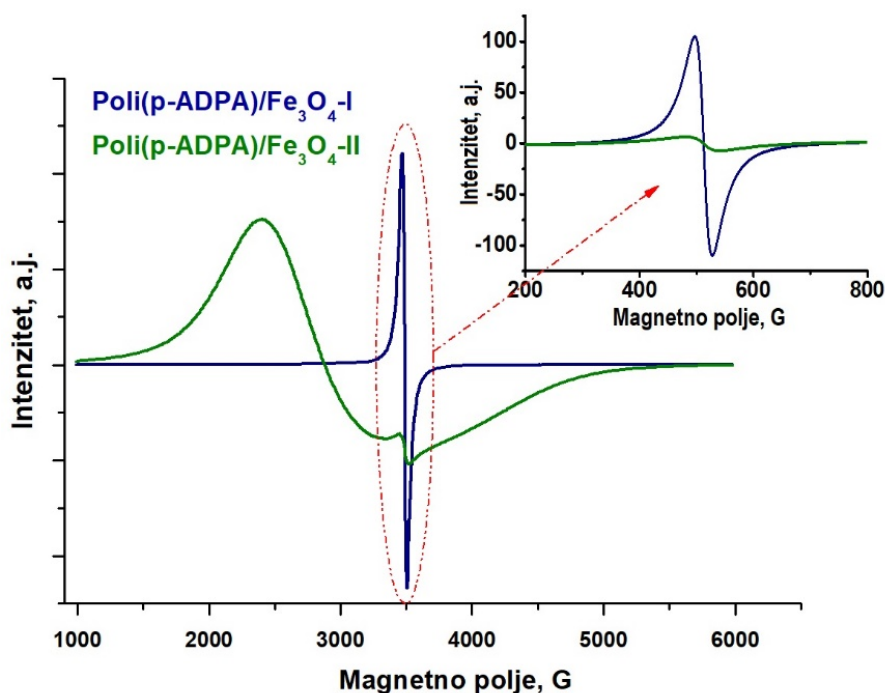
Trake na 1261 cm⁻¹ i ~1230 cm⁻¹ pripisuju se istežućim C–N vibracijama u B jedinicama [113,115]. Na ~880 cm⁻¹ nalazi se rame koje ukazuje na C–N–C vibraciju van ravni i/ili C–H deformaciju u ravni B prstena, dok se traka na 808 cm⁻¹ pripisuje savijajućim C–H vibracijama Q prstena izvan ravni, deformaciji SQ prstena ali i fenazinskim jedinicama [110]. Na prisustvo segmenata sličnih fenoksazinu i deformacija u 1,2,4-trisupstituisanim B prstenovima ukazuje traka na 574 cm⁻¹, dok se na 423 cm⁻¹ javljaju vibracije segmenata sličnih fenazinu i C–N–C torzija izvan ravni prstena [110,113].

4.6f Paramagnetna svojstva uzoraka Poli(p-ADPA)/Fe₃O₄-I i Poli(p-ADPA)/Fe₃O₄-II – analiza EPR spektara

EPR spektri dva uzorka Poli(p-ADPA) pripremljena sa nanočesticama Fe₃O₄ prikazani su na **slici 4.41**. Sa slike se može primetiti da se spektri međusobno značajno razlikuju usled prisustva jakog pozadinskog signala u spektru Poli(p-ADPA)/Fe₃O₄-II. Ovaj signal potiče od prisustva nanočestica Fe₃O₄ i nije prisutan u spektru uzoraka Poli(p-ADPA)/Fe₃O₄-I, najverovatnije zbog vrlo male količine katalizatora (ispod zone detekcije) u ovom uzorku. Isto ponašanje je primećeno i kod XPRD merenja (videti **poglavlje 4.6g**).

Prisustvo nesparenih elektrona jasno se primećuje za oba uzorka kroz EPR signal pozicioniran na oko 3500 G sa g-vrednošću 2,0025, što je karakteristično za polimere tipa PANI [127]. Centralni oštar signal u spektru uzorka Poli(p-ADPA)/Fe₃O₄-I potiče od katjon radikala – polarona prisutnih u lancima tipa PANI-ES, i može se primetiti da je znatno slabiji za uzorak Poli(p-ADPA)/Fe₃O₄-II pripremljen sa većim sadržajem nanočestica Fe₃O₄ (**slika 4.41**).

umetak). Spinske gustine, izračunate samo za EPR signal koji se odnosi na polimerni deo uzorka, takođe pokazuju isto ponašanje. Uzorak Poli(p-ADPA)/Fe₃O₄-I ima $1,525 \cdot 10^{17}$ spin mm⁻³, dok Poli(p-ADPA)/Fe₃O₄-II ima za red veličine nižu vrednost spinske gustine od $3,441 \cdot 10^{16}$ spin mm⁻³. Dakle, rezultati su pokazali da je koncentracija polaronskih vrsta niža u uzorku Poli(p-ADPA)/Fe₃O₄-II, koji je pripremljen sa većom količinom nanočestica Fe₃O₄ (17 mg). To se razlikuje od električne provodljivosti proizvoda, koja je veća za uzorak sa većim sadržajem katalizatora. Sličan rezultat primećen je u **poglavlju 4.6g** za proizvode PANI/Fe₃O₄. Moguća objašnjenja za ovakvo ponašanja odnose se na činjenicu da količina nosilaca naelektrisanja nije jedini faktor koji određuje električnu provodljivost uzoraka, već to zavisi i od njihove pokretljivosti, distribucije i drugih strukturnih i morfoloških svojstava polimera. Pored toga, moguće je i da između paramagnetnih centara u polimeru i nanočesticama Fe₃O₄ dolazi do antiferomagnetne razmene koja može biti uzrok ovog neobičnog fenomena.



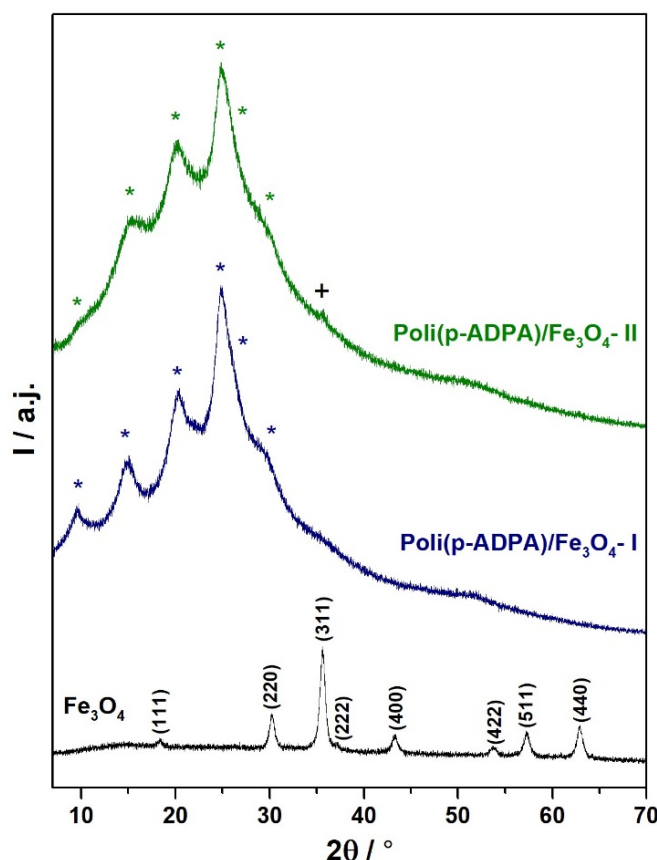
Slika 4.41. EPR spektri uzoraka Poli(p-ADPA)/Fe₃O₄-I i Poli(p-ADPA)/Fe₃O₄-II u oblasti 5000 G (na insetu je prikazan EPR signal sa korigovanom baznom linijom u oblasti 600 G).

4.6g Kristalna struktura – rendgenostrukturalna analiza prahova Poli(p-ADPA)/Fe₃O₄

Difraktogrami uzoraka Poli(p-ADPA)/Fe₃O₄-I i Poli(p-ADPA)/Fe₃O₄-II prikazani su na **slici 4.42.** uporedo sa difraktogramom nanočestica Fe₃O₄. Uzorci Poli(p-ADPA)/Fe₃O₄ daju prilično široke maksimume na uglovima 2θ 9,5, 14,8, 20,3, 24,7, 26,1 i 29,9° (na **slici 4.42.** označeno sa '*'). Ovi pikovi ukazuju na prisustvo kristalne polimerne faze i odgovaraju refleksijama (001), (010), (100), (110), (111) i (020), u PANI-ES pseudoortorombične simetrije [129]. Oba difraktograma sadrže široki amorfni halo centriran na oko 25°, na koji se superponiraju oštri pikovi.

Pored toga, difraktogram praha Poli(p-ADPA)/Fe₃O₄-II sadrži i oštru refleksiju slabog intenziteta na 35,5°, što odgovara najintenzivnijem difrakcionom maksimumu (311) kristalne strukture nanočestica Fe₃O₄ (na **slici 4.42.** označeno sa '+'), i može se pripisati prisustvu male količine nanočestica Fe₃O₄ u uzorku. S druge strane, odsustvo ove refleksije u difraktogramu Poli(p-ADPA)/Fe₃O₄-I uzorka najverovatnije znači da je koncentracija nanočestica Fe₃O₄ ispod

praga detekcije u ovom uzorku što je u skladu i sa rezultatima EPR spektroskopije (**poglavlje 4.6f**).

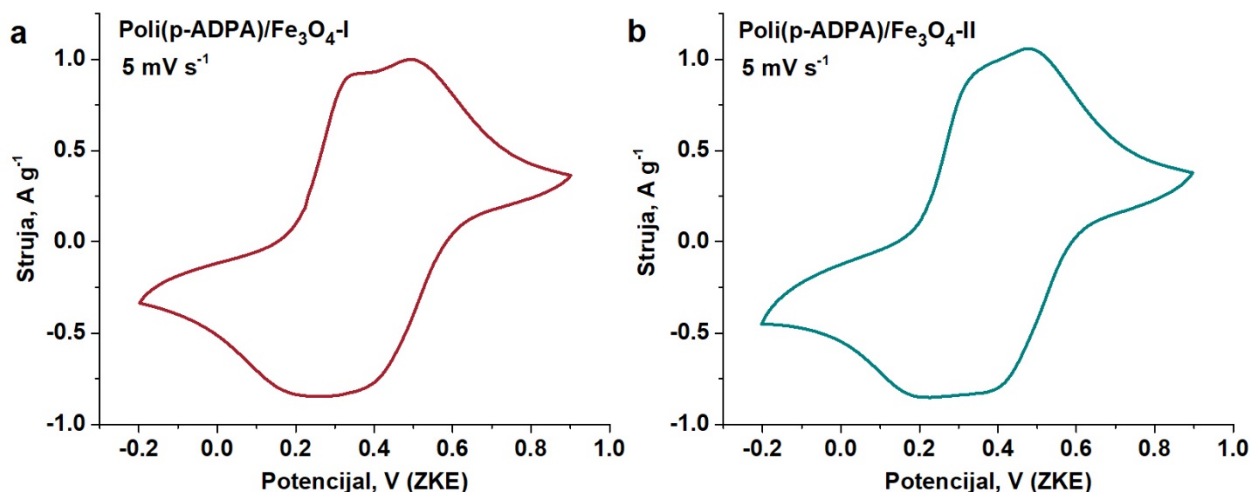


Slika 4.42. Difraktogrami prahova Poly(p-ADPA)/Fe₃O₄-I i Poly(p-ADPA)/Fe₃O₄-II i nanočestica Fe₃O₄.

4.6h Redoks aktivnost uzoraka Poly(p-ADPA)/Fe₃O₄

Metodom ciklične voltametrije ispitana je redoks aktivnost uzoraka sintetisanih u prisustvu nanočestica Fe₃O₄ (**slika 4.43**).

Ciklovoltamogrami snimljeni u oblasti od -0,2 V do 0,9 V ukazuju na prisustvo dva redoks procesa kod oba materijala. Redoks par na nižim potencijalima odgovara prelazu leukoemeraldin baza – emeraldin so, a redoks par na višim potencijalima odgovara prelazu emeraldin so – pernigranilin so [247,248]. Oba materijala su stabilna u ovoj oblasti potencijala pri brzini polarizacije 5 mV·s⁻¹. U voltamogramu uzorka Poly(p-ADPA)/Fe₃O₄-I mogu se jasno uočiti oksidacioni pikovi na 0,35 V i 0,49 V, dok dva redukciona pika, koja su teže uočljiva i u potpunosti preklapljena, grade jedan široki pik. Na osnovu toga može se zaključiti da se razlikuju brzine anodnog i katodnog procesa, tj. da je redukcioni proces mnogo brži od oksidacionog. Kod uzorka Poly(p-ADPA)/Fe₃O₄-II redukcioni pikovi su više razdvojeni i mogu se lakše uočiti u poređenju sa Poly(p-ADPA)/Fe₃O₄-I.



Slika 4.43. Ciklični voltamogrami uzoraka Polip-ADPA/Fe₃O₄-I i Polip-ADPA/Fe₃O₄-II snimljeni u 1 M HCl pri brzini polarizacije 5 mV·s⁻¹ u opsegu potencijala od -0,2 V do 0,9 V u odnosu na ZKE.

4.6h Mehanizam polimerizacije *para*-aminodifenilamina

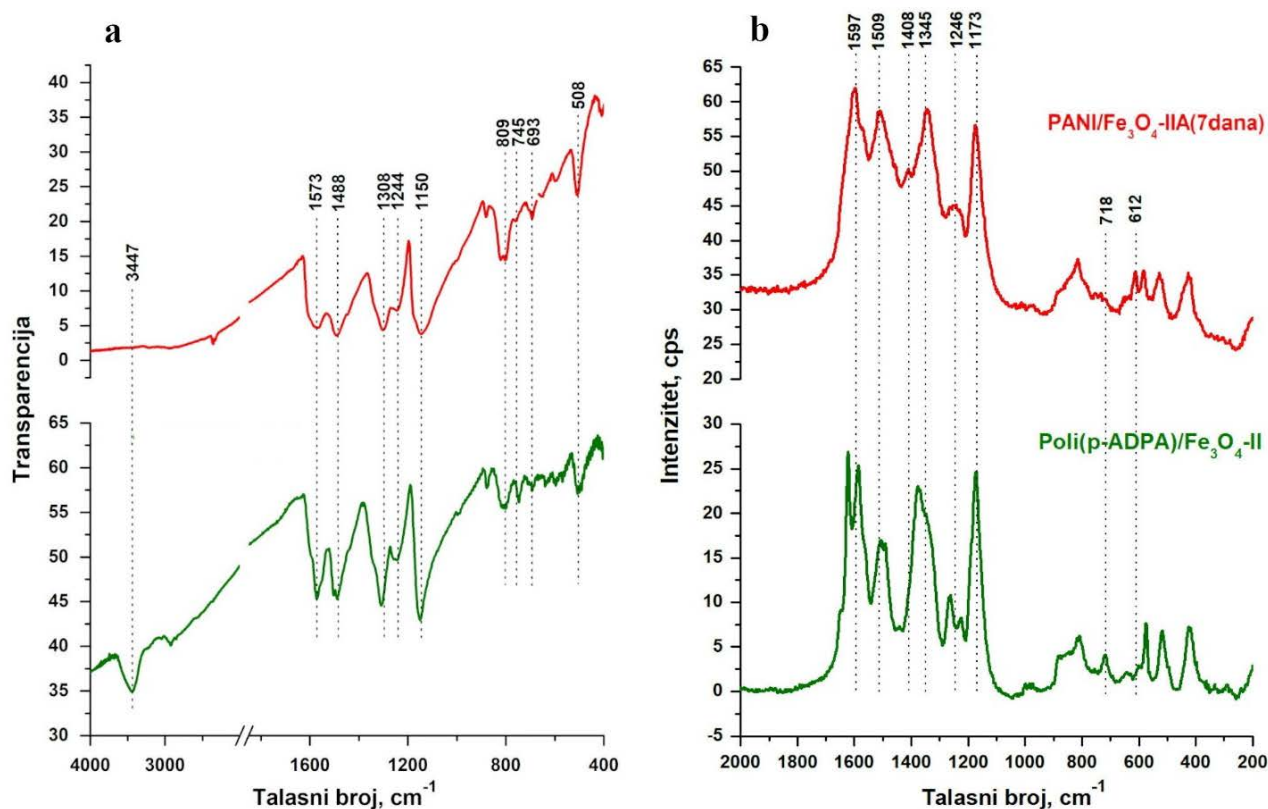
Usled niskog oksidacionog potencijala (0,52 V/ZKE), p-ADPA je mnogo skloniji oksidaciji od anilina (1,04 V/ZKE) [178]. Upravo zato se oksidacija p-ADPA dešava bez indukcionog perioda i mnogo brže od oksidacije anilina u sličnim uslovima (**poglavlje 4.3**) p-ADPA se na početku reakcije oksiduje malom količinom mnogo jačeg oksidansa – APS, a prema prethodnim istraživanjima ovaj proces generiše protonovani oblik N-fenil-1,4-benzohinondiimina, koji u reakciji sa monoprotonovanim vrstama monomera proizvodi p-ADPA katjon radikal nakon čega se formiraju dimer dikatjoni kao intermedijeri [4]. Zatim se ove vrste lako oksiduju pomoću H₂O₂, a ovaj proces katalizuju nanočestice Fe₃O₄. Na osnovu FTIR spektara može se zaključiti da su intermedijari uglavnom *para*-spregnuti i formiraju linearne p-ADPA oligomere čija dalja oksidacija dovodi do dužih polimernih lanaca u obliku PANI-ES. Pored toga, kao i u slučaju oksidacije anilina u sličnim uslovima, moguće je da u jako kiseljoj sredini dolazi do prelaska jona Fe iz nanočestica Fe₃O₄ u rastvor, što dovodi do stvaranja Fe²⁺/Fe³⁺ katalitičkog sistema i/ili adsorbovanja Fe²⁺/Fe³⁺ jona na površini nanočestica Fe₃O₄. Kao rezultat, formira se vrlo složen katalitički sistem, koji tek treba razjasniti.

4.6i Poređenje sa proizvodima oksidacije anilina u sličnim reakcionim uslovima

Interesantno je uporediti molekulsku strukturu uzoraka Polip-ADPA/Fe₃O₄ sa PANI/Fe₃O₄ pripremljenim oksidativnom polimerizacijom anilina sa H₂O₂ u prisustvu nanočestica Fe₃O₄ (**poglavlje 4.3**). Na **slici 4.44**, su uporedno prikazani FTIR i ramanski spektri uzoraka Polip-ADPA/Fe₃O₄-II i PANI/Fe₃O₄-IIA(7) pripremljenih sa 17 mg Fe₃O₄. Električne provodljivosti ovih uzoraka su skoro jednake, $\sigma(\text{PANI/Fe}_3\text{O}_4\text{-IIA(7)}) = 1,5 \cdot 10^{-2} \text{ S cm}^{-1}$ i $\sigma(\text{Polip-ADPA/Fe}_3\text{O}_4\text{-II}) = 1,8 \cdot 10^{-2} \text{ S cm}^{-1}$.

Kao što se može videti na **slici 4.44a**, FTIR spektri Polip-ADPA/Fe₃O₄-II i PANI/Fe₃O₄-IIA(7) ukazuju na sličnu molekulsku strukturu ovih materijala. Oba spektra sadrže karakteristične PANI-ES trake koje objašnjavaju odakle potiče relativno visoka električna provodljivost

uzoraka. Sve karakteristične trake o kojima je već bilo reči (videti **poglavlje 4.6d**) su oštrije (verovatno zbog veće kristaliničnosti Poli(p-ADPA)/Fe₃O₄-II) i intenzivnije u spektru Poli(p-ADPA)/Fe₃O₄-II u odnosu na spektar PANI/Fe₃O₄-II, ali su pozicionirane na istim talasnim brojevima. Nekoliko razlika primećeno je u oblasti većih talasnih brojeva (~3447 cm⁻¹) i u niskofrekventnoj oblasti karakterističnoj za tip supstitucije gde je kod uzorka PANI/Fe₃O₄-IIA(7) dominantna traka u oblasti 830-800 cm⁻¹, koja ukazuje na *para*-povezivanje u polimernim lancima. Relativni intenzitet ove trake (npr. u poređenju sa trakom na 745 cm⁻¹) je značajno manji kod uzorka Poli(p-ADPA)/Fe₃O₄-II.

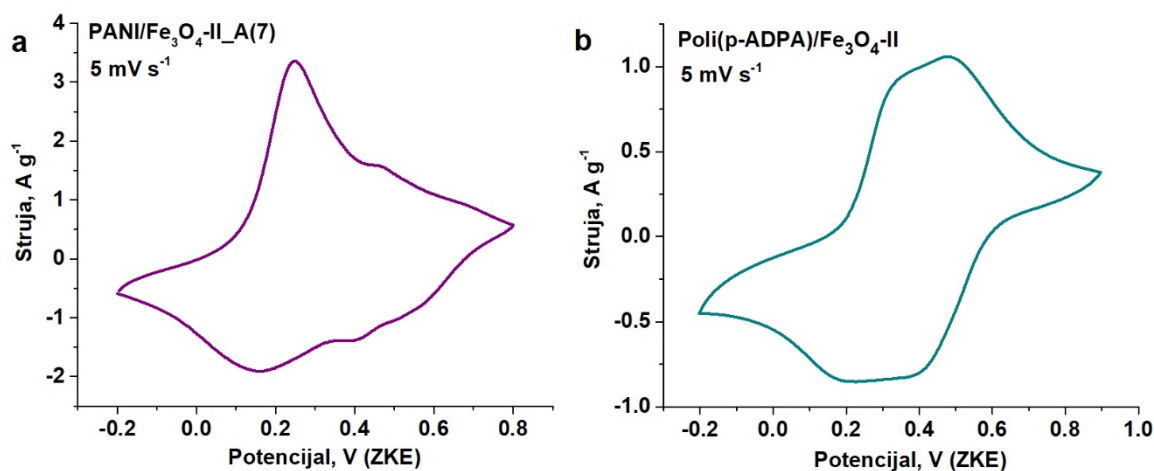


Slika 4.44. FTIR (a) i ramanski spektri (b) uzoraka PANI/Fe₃O₄-IIA(7) i Poli(p-ADPA)/Fe₃O₄-II.

Ramanski spektri uzoraka PANI/Fe₃O₄-IIA(7) i Poli(p-ADPA)/Fe₃O₄-II (**slika 4.44b**) međusobno se više razlikuju od odgovarajućih FTIR spektara. Jedna od najintenzivnijih traka u spektrima javlja se na 1173 cm⁻¹ odgovara C-H vibracijama u SQ prstenovima i karakteristična je za formiranje polaronske rešetke. Ova traka je relativno većeg intenziteta u odnosu na traku na 1375 cm⁻¹ kod Poli(p-ADPA)/Fe₃O₄-II u poređenju sa spektrom PANI/Fe₃O₄-IIA(7), što može biti u korelaciji sa nešto većom električnom provodljivošću Poli(p-ADPA) uzorka. Jaka ν(C~C)_B traka na ~1620 cm⁻¹ i rame na 1649 cm⁻¹ (od ν(C~C) vibracija u supstituisanim jedinicama nalik na fenazin) koji se javljaju u spektru Poli(p-ADPA)/Fe₃O₄-II nisu prisutni kod uzorka PANI/Fe₃O₄-IIA(7). Važna razlika između dva uzorka uočena je i u spektralnoj oblasti 1400-1300 cm⁻¹. Umesto trake na 1375 cm⁻¹ i ramena na 1345 cm⁻¹ koji ukazuju na dve vrste različito organizovanih polarona [271,272] kod Poli(p-ADPA)/Fe₃O₄-II, spektar PANI/Fe₃O₄-IIA(7) sadrži samo jednu široku i ostru traku na 1345 cm⁻¹ pripisanu delokalizovanim polaronskim strukturama [120]. Ove karakteristike ukazuju na pravilniju strukturu PANI/Fe₃O₄-IIA(7).

Poređenjem cikličnih voltamograma dva materijala može se primetiti značajna razlika u njihovom redoks ponašanju (**slika 4.45**). U voltamogramu Poli(p-ADPA)/Fe₃O₄-II redoks par na većim potencijalima (prelaz PANI-ES/pernigranilin so) je intenzivniji i dva oksidaciona/redukciona pika su u velikoj meri preklapljeni. Sa druge strane, kod PANI/Fe₃O₄-

IIA(7) dominantan je prelaz leukoemeraldin baza/PANI-ES, a pikovi na većim potencijalima su slabiji. Različito elektrohemijsko ponašanje u skladu je sa strukturnim i morfološkim razlikama među proizvodima oksidacije anilina i p-ADPA u prisustvu nanočestica Fe_3O_4 .

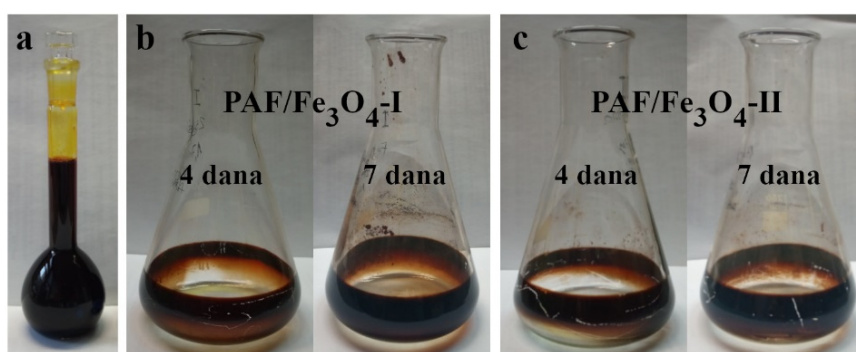


Slika 4.45. Ciklični voltamogrami uzoraka PANI/ Fe_3O_4 -IIA(7) **(a)** i Poli(p-ADPA)/ Fe_3O_4 -II **(b)** snimljeni u 0,1 M HCl pri brzini polarizacije $5 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ u opsegu potencijala od -0,2 V do 0,6 V u odnosu na ZKE.

4.7. Polimerizacije akriflavin hidrohlorida

4.7a Tok polimerizacije – promena boje i UV-Vis-NIR spektri reakcione smeše

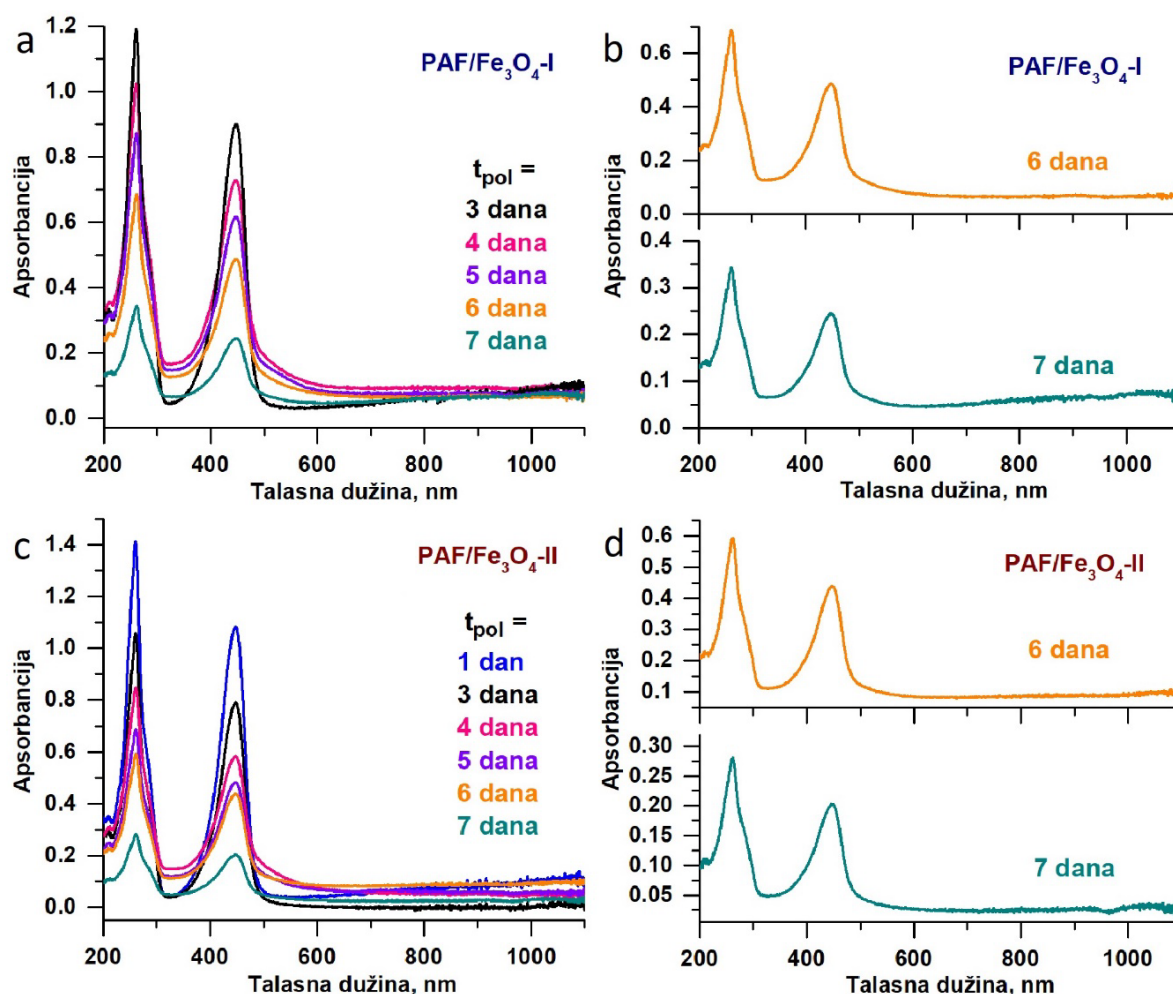
Rastvor monomera akriflavin hidrohlorida je tamnonarandžast (prikazano na **slici 4.46a**) i stoga nije bilo moguće ispratiti tok reakcije njegove oksidacije u prisustvu nanočestica Fe_3O_4 na osnovu promena boje reakcione smeše. Oksidacija akriflavin hidrohlorida vršena je u prisustvu različitih količina nanočestica magnetita pri različitim vremenima, a po završetku reakcije, nakon odlivanja reakcione smeše, na zidovima svih reakcionih sudova prisutan je tamnobraon film od proizvoda reakcije (**slika 4.46b i c**).



Slika 4.46. Rastvor monomera (0,04 M AF-hidrohlorid, 0,2 M HCl) **(a)**, izgled reakcionih sudova nakon odlivanja reakcionih smeša PAF/ Fe_3O_4 -I **(b)** i PAF/ Fe_3O_4 -II **(c)**.

UV-Vis-NIR spektri suspenzija obe reakcione smeše, PAF/ Fe_3O_4 -I i PAF/ Fe_3O_4 -II, koji su snimani tokom 7 dana trajanja reakcije sadrže dve trake na 260 nm i 448 nm. Napredovanje reakcije se registruje samo slabljenjem apsorbancija ovih traka, dok one ostaju na istim pozicijama. Traka na 260 nm potiče od $\pi \rightarrow \pi^*$ elektronskih prelaza u fenilenskom prstenu, a traka na 448 nm pripisuje se $n \rightarrow \pi^*$ prelazu u iminskoj vezi akriflavina [209]. Tokom prvih 6

dana prisustvo novih traka usled nastalih intermedijera/proizvoda reakcije nije primećeno ni u jednom sistemu. Međutim, 7. dana u spektrima obe reakcione suspenzije javlja se veoma slaba apsorbancija na oko 1000 nm, što je uporedno sa spektrima snimljenim 6. dana prikazano na slikama 4.47b i d. Ova traka može ukazivati na prisustvo polikonjugovanih struktura.



Slika 4.47. UV-Vis-NIR spektri reakcionih suspenzija PAF/Fe₃O₄-I (a i b) i PAF/Fe₃O₄-II (c i d) razblaženih u vodi 4000 puta.

4.7b Električna provodljivost i prinos uzoraka sintetisanih oksidacijom akriflavin hidrohlorida

Zbog bliske veze sa reakcionim intermedijarima u oksidaciji anilina, koji daju provodni polimer PANI, potencijalna provodljivost proizvoda PAF/Fe₃O₄ je svojstvo od interesa. Električne provodljivosti sintetisanih uzoraka su reda veličine $10^{-6}/10^{-7} \text{ S cm}^{-1}$. Najmanju provodljivost od $3,4 \cdot 10^{-7} \text{ S cm}^{-1}$ ima uzorak PAF/Fe₃O₄-I sintetisan u prisustvu manje količine Fe₃O₄ i za vreme od 4 dana. Sa produžetkom vremena reakcije provodljivost proizvoda raste za red veličine do $1,1 \cdot 10^{-6} \text{ S cm}^{-1}$. Kod uzoraka PAF/Fe₃O₄-II produženje vremena reakcije nije značajno uticalo na povećanje provodljivosti (**tabela 4.7**), a najveća vrednost od $1,3 \cdot 10^{-6} \text{ S cm}^{-1}$ je zabeležena za uzorak PAF/Fe₃O₄-II(7). U poređenju sa literaturom može se reći da je ovim postupkom sinteze ostvareno značajno poboljšanje provodljivosti poliakriflavina. Do sada je hemijskom oksidativnom polimerizacijom u prisustvu APS dobijena najveća provodljivost PAF reda veličine $10^{-7} \text{ S cm}^{-1}$ [208], a u prisustvu H₂O₂ reda $10^{-9} \text{ S cm}^{-1}$ [209].

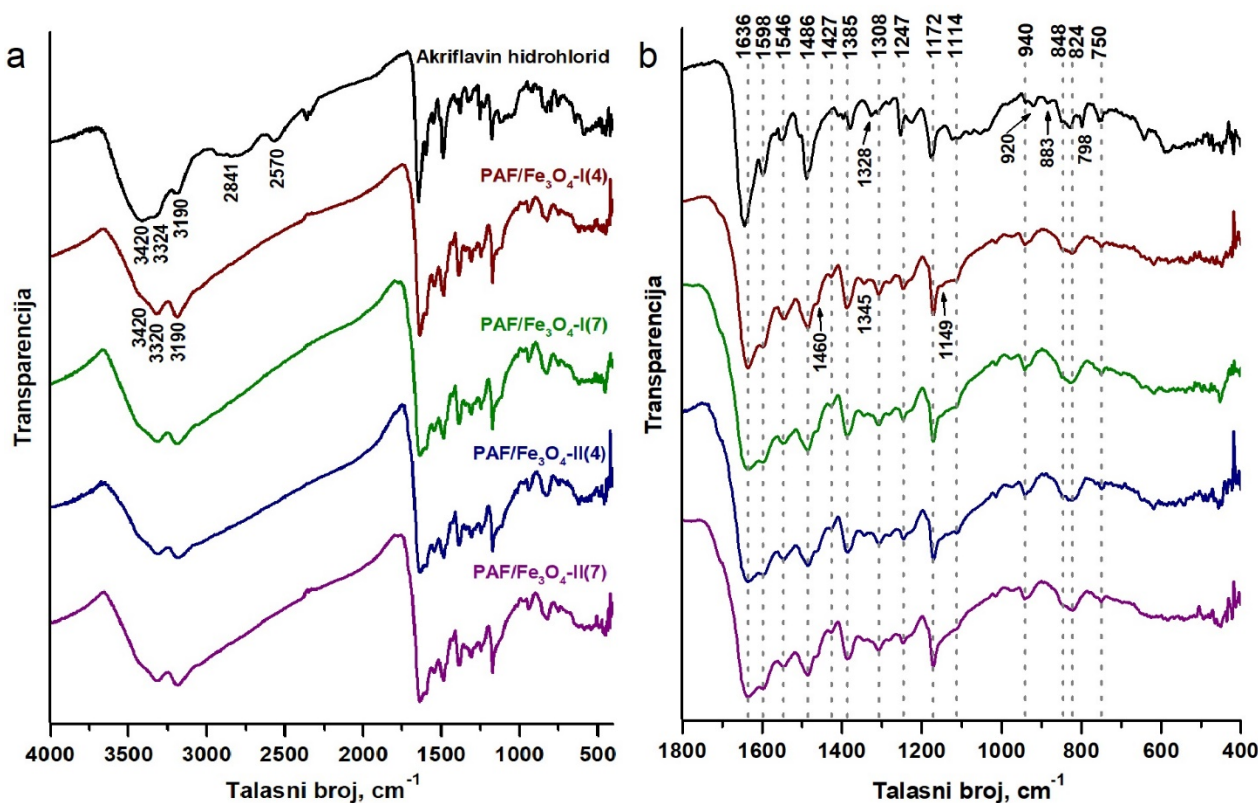
Kao što se može videti u **tabeli 4.7.** masa proizvoda takođe raste sa produžetkom vremena reakcije, a nešto veće vrednosti dobijene su u prisustvu veće količine katalizatora.

Tabela 4.7. Električna provodljivost (σ) i masa (m_{uz}) sintetisanih uzoraka PAF/ Fe_3O_4 i odgovarajući uslovi polimerizacije (vreme polimerizacije – t_{pol} i maseni odnos katalizatora i monomera, $m(Fe_3O_4)/m(PAF)$).

Uzorak	t_{pol} , dan	$m(Fe_3O_4)/m(PAF)$	σ , $S\ cm^{-1}$	m_{uz} , mg
PAF/ Fe_3O_4 -I(4)	4	0,0016	$3,4 \cdot 10^{-7}$	307,5
PAF/ Fe_3O_4 -I(7)	7	0,0016	$1,1 \cdot 10^{-6}$	462,7
PAF/ Fe_3O_4 -II(4)	4	0,016	$1,1 \cdot 10^{-6}$	410,6
PAF/ Fe_3O_4 -II(7)	7	0,016	$1,3 \cdot 10^{-6}$	548,7

4.7c Molekulska struktura uzoraka PAF/ Fe_3O_4 – analiza FTIR spektara

FTIR spektroskopijom ispitana je molekulska struktura sintetisanih materijala. Na **slici 4.48.** uporedno su prikazani FTIR spektri sva četiri uzorka PAF/ Fe_3O_4 i monomera AF hidrohlorida.



Slika 4.48. FTIR spektri monomera akriflavin hidrohlorida i uzoraka PAF/ Fe_3O_4 u oblasti talasnih brojeva 4000 – 400 cm^{-1} (a) i 1800 – 400 cm^{-1} (b).

U oblasti većih talasnih brojeva spektar monomera znatno se razlikuje od spektara proizvoda njegove oksidacije u prisustvu nanočestica Fe_3O_4 (**slika 4.48a**). Dok AF hidrohlorid, u ovoj oblasti talasnih brojeva, pokazuje više traka, spektri uzoraka PAF/ Fe_3O_4 sadrže samo trake na 3420 cm^{-1} , 3320 cm^{-1} i 3190 cm^{-1} koje se razlikuju po međusobnom odnosu relativnih

intenziteta od traka u spektru monomera. Datim pozicijama pripisuju se N–H⁺ istežuće vibracije u amino hidrokloridu (–NH₃⁺) [100,208,269].

U spektrima polimernih proizvoda, usled produžetka konjugacije, dolazi do promene oblika traka na 1644 cm⁻¹ i 1599 cm⁻¹ koje potiču od C=N i C=C istežućih vibracija, u odnosu na trake u spektru AF hidroklorida [209]. Vrlo jaka i oštra traka na 1644 cm⁻¹ pomera se ka manjim talasnim brojevima, na 1633 cm⁻¹, dok je traka na 1599 cm⁻¹ prisutna u obliku ramena i većeg je relativnog intenziteta (u odnosu na traku na 1633 1599 cm⁻¹) u poređenju sa spektrom monomera. U spektrima PAF/Fe₃O₄ uočavaju se nove trake na 1460 cm⁻¹ i 1427 cm⁻¹. Ove trake sugerišu stvaranje novog aromatičnog sistema u polimernim lancima, koji nije prisutan u monomeru, a pripisuju se istežućim vibracijama prstenova u novoformiranim fenazinskim segmentima [116], uz doprinos istezanja akridinskih prstenova (čijim povezivanjem nastaju fenazinski delovi lanca) [100]. Takvi segmenti mogu nastati oksidacijom dve N–C povezane akrilavinske jedinice, što je praćeno reakcijom intramolekulske ciklizacije. Proces povezivanja monomernih jedinica može takođe teći formiranjem jednog pirazinskog prstena između dve susedne akrilavinske jedinice, što dovodi do izgradnje lestvičaste strukture (eng. „ladder like“). Spektar AF hidroklorida sadrži na 1378 cm⁻¹ slabu traku koja se kod polimernih uzoraka širi i pomera do 1385 cm⁻¹. U literaturi se traka na 1384 cm⁻¹ povezuje sa C–N istezanjem u aromatičnom fenazinskom prstenu [273], pa njeno prisustvo ukazuje na vibracije supstituisanog prstena fenazina kod polimernih uzoraka. Takođe, u spektru monomera postoji nekoliko traka oko 1300 cm⁻¹ koje se pripisuju istežućim C–N vibracijama, dok je u ovom delu spektra kod polimernih uzoraka prisutna nova traka na 1345 cm⁻¹. Ona se može pripisati istezanju fenazinskog prstena i predstavlja još jedan dokaz za povezivanje monomernih jedinica u strukturu oblika lestvice [116]. Polimerni uzorci pokazuju i slabu traku na 1013 cm⁻¹ koja može poticati od monosupstituisanih ili 2,6-disupstituisanih pirazina [100].

Vibracije trisupstituisanog prstena sa jednim izolovanim i dva susedna atoma H na kondenzovanom benzenovom prstenu javljaju se u spektru monomera na 920 i 850 cm⁻¹ (aromatične C–H deformacione vibracije van ravni za izolovani vodonik) i na 825 cm⁻¹ (deformacione C–H vibracije dva susedna atoma vodonika) [100,208,269]. U spektrima proizvoda polimerizacije raste intenzitet trake na 940 cm⁻¹, a traka monomera na 920 cm⁻¹ ovde je slabije uočljiva. Pored toga, u odnosu na spektar monomera, gube se i trake na 883 cm⁻¹ i 798 cm⁻¹, slabi intenzitet vibracija na 750 cm⁻¹ (deformacione C–H vibracije monosupstituisanog prstena [100]), a dolazi do blagog širenja trake na 824 cm⁻¹ sa ramenom na 848 cm⁻¹. Ove promene ukazuju na transformaciju određene količine trisupstituisanih prstenova u novonastale tetrasupstituisane, sa dva izolovana atoma vodonika koji se nalaze međusobno u *para*-položaju.

5. ZAKLJUČAK

U okviru ovog istraživanja uspešno su sintetisani elektroprovodni polimeri arilamina novim ekološki prihvatljivim i ekonomičnim postupkom hemijske oksidativne polimerizacije, u kome su kao katalizator korišćene nanočestice Fe_3O_4 , kao glavno oksidaciono sredstvo H_2O_2 , i voda kao rastvarač. Detaljnom fizičkochemijskom karakterizacijom sintetisanih polimera različitim metodama proučene su njihove molekulske strukture, morfologija, električna provodljivost, redoks aktivnost, paramagnetna i druga svojstva, i ispitan je uticaj pojedinih parametara sinteze na svojstva dobijenih polimera.

Nanočestice Fe_3O_4 veličine 10-50 nm sintetisane su jednostavnom koprecipitacionom metodom i okarakterisane metodama SEM i XRPD. Potvrđeno je da su dobijene visokokristalne, čiste nanočestice Fe_3O_4 sa veličinom kristalita od oko 16 nm. U svim izvedenim sintezama, one su korišćene u ulozi katalizatora prilikom oksidacije anilina, p-ADPA i akriflavin hidrohlorida.

Posebna pažnja data je polimerizacijama anilina do provodnog PANI, jednog od najproučavanijih provodnih polimera. Na samom početku optimizovani su uslovi sinteze u pogledu koncentracije oksidansa, H_2O_2 . Sve polimerizacije su izvođene pri konstantnoj koncentraciji monomera anilina od 0,1 M, konstantnom početnom pH = 1, i na sobnoj temperaturi. Pripremljeni su reakcioni sistemi koji su sadržavali različite koncentracije H_2O_2 , od 1 M do 0,125 M. Takođe, uporedo su pripremljene dve ovakve serije kako bi se ispitao i uticaj količine katalizatora Fe_3O_4 na proces polimerizacije i svojstva proizvoda. Pri tome su korišćene količine od 1,7 i 17 mg nanočestičnog Fe_3O_4 po reakcionom sistemu ukupne zapremine 120 ml. Na osnovu promena boje i UV-Vis-NIR spektara reakcionih suspenzija tokom reakcije (7 dana) došlo se do zaključka da je optimalna koncentracija oksidansa za dobijanje elektroprovodne forme PANI-ES najmanja koncentracija od korišćenih, tj. 0,125 M. Molekulska struktura finalnih proizvoda ispitivana je FTIR i ramanskom spektroskopijom. Analizom ovih spektara može se pratiti kako smanjenje koncentracije oksidansa utiče na razvoj strukturnih jedinica, na osnovu pojave vibracionih traka koje su karakteristične za provodni oblik PANI-ES, i iščezavanja traka karakterističnih za razgranate i preoksidovane segmente u lancima. Rezultati spektroskopske analize su u potpunosti saglasni sa izmerenim vrednostima električne provodljivosti svih sintetisanih materijala. Provodljivost raste sa smanjenjem koncentracije oksidansa za čak četiri reda veličine, od $10^{-6} \text{ S cm}^{-1}$ za 1 M H_2O_2 do $10^{-2} \text{ S cm}^{-1}$ za najmanje koncentrovani rastvor H_2O_2 (0,125 M). Primećeno je da količina katalizatora u sistemu nije od presudnog značaja za molekulsku strukturu PANI i električnu provodljivost sintetisanih materijala, već samo za prinos proizvoda i brzinu reakcije polimerizacije, posebno na samom početku. Ciklična voltametrija uzorka, koji je pokazao najbolje karakteristike u pogledu strukture i električne provodljivosti, ukazala je na dobru elektrochemijsku aktivnost i stabilnost materijala, kao i redoks pikove karakteristične za redoks prelaze kod PANI. Ovo ga čini dobrim kandidatom za primene u skladištenju i konverziji energije, elektrokatalizi i sl.

Dodatno ubrzanje reakcije polimerizacije anilina pri uslovima koji su u prethodnim eksperimentima dali najbolje rezultate, je postignuto dodavanjem APS u veoma maloj koncentraciji (u tragovima) u osnovni rastvor oksidansa (0,25 M H_2O_2). APS je ovde omogućio efikasniju inicijaciju, zbog njegovih jakih oksidativnih svojstava. Do ubrzanja je došlo posebno u prvim minutima reakcije, što je detektovano promenama boje i trakama u UV-Vis-NIR spektrima reakcionih suspenzija. Sa druge strane, ekološka efikasnost procesa nije ugrožena, budući da je APS u sistemu prisutan samo u tragovima, sa 25 puta manjom koncentracijom u odnosu na standardne oksidacione polimerizacije anilina. Oksidacija anilina započinje malom količinom APS, pri čemu se formiraju oligoanilini male molarne mase, koji su, u odnosu na

anilin, podložniji daljoj katalitičkoj oksidaciji sa H_2O_2 . Reč je o složenom katalitičkom sistemu gde nanočestice Fe_3O_4 pored osnovnog katalitičkog delovanja mogu rastvaranjem u kiseloj sredini da formiraju $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ katalitički sistem, a moguća je i adsorpcija ovih jona na površini nanočestica Fe_3O_4 , pa je ceo mehanizam polimerizacije teško prikazati na jednostavan način. Uticaj količine upotrebljenog katalizatora i vremena reakcije na svojstva proizvoda ispitan je korišćenjem UV-Vis-NIR, FTIR, ramanske i EPR spektroskopije i merenjem električne provodljivosti. Na osnovu detaljnog spektroskopskog proučavanja proizvoda reakcije i njihove električne provodljivosti može se zaključiti da je strukturno najbolji proizvod PANI-ES, sa najvećom provodljivošću ($1,5 \cdot 10^{-2} \text{ S cm}^{-1}$), dobijen u sistemu sa masenim odnosom nanočestica Fe_3O_4 i anilina 0,015 i sa $t_{\text{pol}} = 7$ dana. Ovo je malo veća vrednost od provodljivosti uzorka sintetisanog pri istim uslovima bez dodatka APS. Takođe, odgovarajući uzorak sintetisan u prisustvu APS sa manjim odnosom nanočestica Fe_3O_4 i anilina od 0,0015 ima za red veličine manju provodljivost od uzorka sintetisanom uz H_2O_2 kao jedini oksidans. Na osnovu toga se može zaključiti da je dodatak APS imao negativan ili nije uopšte imao uticaj na provodljivost materijala. Međutim, treba uzeti u obzir da je važno i ubrzati proces koji je inače spor, posebno tokom prvog dana polimerizacije. XRPD analiza potvrdila je očuvanu kristalnu strukturu nanočestica Fe_3O_4 u izolovanim produktima i veoma oštre pikove koji potiču od polimerne faze materijala, što ukazuje na visok stepen kristaliničnosti u polimeru. Pored karakterističnog signala PANI, u EPR spektrima prisutan je i jak pozadinski signal koji potiče od nanočestica Fe_3O_4 , i pored toga što su one prisutne samo u katalitičkim količinama. Morfološka ispitivanja uzoraka u ovoj seriji otkrila su uglavnom granularnu morfologiju, koja je u većinom kontrolisana oblikom nanočestica Fe_3O_4 . U zavisnosti od uslova sinteze u određenoj meri prisutne su i supramolekulske strukture u obliku pravilnih mikrosfera prečnika od 2 do 7 μm . Površina ovih mikrosfera izgrađena je od mreže zapletenih nanoštapića dužine oko 250 nm. Ciklična voltametrijom uzorka sa najvećom provodljivošću u ovoj seriji pokazala je dobru elektrohemijsku aktivnost u širokom opsegu potencijala.

Dokazano je da dodatak male količine (1 mol%) nekih arilamina (p-ADPA, akriflavin hidrohlorid, fuksin bazni, pararozanilin hidrohlorid i safranin O) ima različit uticaj na brzinu reakcije polimerizacije. UV-Vis-NIR spektroskopijom potvrđeno da p-ADPA ima najizraženiji uticaj na brzinu polimerizacije anilina, dok ostali arilamini ne ubrzavaju značajnije ispitivanu reakciju. Ispitivanjem uticaja količine p-ADPA (1 i 10 mol%), Fe_3O_4 ($m(\text{Fe}_3\text{O}_4)/m(\text{ani}) = 0,015$ i 0,0015), kao i vremena polimerizacije (2 h, 24 h i 7 dana), na tok reakcije oksidacije anilina i osobine proizvoda, vizuelno je detektovano da reakcija oksidacije započinje i pre dodatka rastvora oksidansa dajući polimerne proizvode ubrzo po dodatku katalizatora u rastvore monomera, što je potvrđeno i UV-Vis-NIR spektroskopijom. Povećanje sadržaja p-ADPA u sistemu deluje na ubrzanje reakcije i provodljivosti proizvoda, ali povećanje provodljivosti nije postignuto u odnosu na referentni sistem bez p-ADPA. FTIR i ramanski spektri ukazali su na prisustvo visokoprovodne PANI-ES forme u proizvodima. Produžetak vremena reakcije od 1 do 7 dana se odražava na smanjenje sadržaja strukturnih jedinica koje utiču na smanjenje provodljivosti u polimernom lancu, i dobijanje linearnih lanaca veće provodljivosti.

Postupak razvijen za oksidaciju anilina sa nanočesticama Fe_3O_4 u ulozi katalizatora je moguće uspešno primeniti i na polimerizaciju p-ADPA. Uticaj količine katalizatora na svojstva konačnih proizvoda ispitan je UV-Vis-NIR, FTIR, Raman i EPR spektroskopijom, SEM i XRPD analizom i merenjima električne provodljivosti. Spektroskopska analiza zajedno sa visokim vrednostima električne provodljivosti sintetisanih materijala dokazala je da su dobijeni proizvodi u obliku PANI-ES. Morfologija je uglavnom fragmentarna, tipična za poli(p-ADPA) materijale i znatno se razlikuje od morfologije uzoraka PANI/ Fe_3O_4 dobijenih pri sličnim reakcionim uslovima. Oba upotrebljena masena odnosa nanočestica Fe_3O_4 i p-ADPA monomera, 0,0046 i 0,046, mogu se smatrati prihvatljivim, premda je poli(p-ADPA) sa većim sadržajem Fe_3O_4 imao za red veličine veću provodljivost ($1,8 \cdot 10^{-2} \text{ S cm}^{-1}$) od drugog uzorka. Ovo je jedna od najvećih električnih

provodljivosti zabeleženih u literaturi za proizvode polimerizacije p-ADPA. Pokazano je da je reakcija moguća i bez dodavanja katalizatora Fe_3O_4 , ali u ovom slučaju je neophodno produžavanje vremena polimerizacije da bi se dobio zadovoljavajući prinos materijala. Upoređujući Poli(p-ADPA)/ Fe_3O_4 uzorke sa materijalima PANI/ Fe_3O_4 sintetisanim pod sličnim uslovima, može se zaključiti da je polimerizacijom p-ADPA umesto anilina dobijen materijal tipa PANI-ES za znatno kraće vreme reakcije (2 h umesto 7 dana) i sa malo većom provodljivošću. Cikličnom voltametrijom utvrđeno je i različito elektrohemijsko ponašanje ova dva materijala, koje je u skladu sa strukturnim i morfološkim razlikama među proizvodima oksidacije anilina i p-ADPA u prisustvu nanočestica Fe_3O_4 .

Sistem oksidans/katalizator $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$ pokazao je dobre rezultate kada je u pitanju oksidacija još jednog arilamina, akriflavin hidrohlorida. Premda je ove reakcije polimerizacije bilo teže ispratiti na osnovu same promene boje, usled veoma tamnog rastvora monomera i jakih traka monomera u UV-Vis-NIR spektrima, rezultati FTIR spektroskopije izolovanih proizvoda pokazali su trake koje potiču od novonastalih veza i formiranja polimernog lanca. U eksperimentima je menjana količina katalizatora (17 i 1,7 mg) u 100 ml reakcione smeše i vreme polimerizacije (4 i 7 dana) i zaključeno je da provodljivost proizvoda raste sa produžetkom vremena reakcije, a najveća vrednost od $1,3 \cdot 10^{-6} \text{ S cm}^{-1}$ je zabeležena za uzorak PAF/ Fe_3O_4 sintetisan sa većom količinom magnetita i pri $t_{\text{pol}} = 7$ dana. U poređenju sa literaturom može se reći da je ovim postupkom sinteze ostvareno značajno poboljšanje provodljivosti poliakriflavina.

Na osnovu predstavljene studije, nanočestice Fe_3O_4 mogu se smatrati dobrim izborom katalizatora za polimerizaciju arilamina sa vodonik-peroksidom. Pored prednosti kao što su niža cena, bolja temperaturna i pH stabilnost (svojstva važna za upotrebu i skladištenje) u poređenju sa enzimima, one poseduju i magnetna svojstva koja su takođe od značaja u primenama (npr. za nadzor/detekciju). Zbog prednosti razvijene metode polimerizacije, u budućnosti bi bilo zanimljivo primeniti je na drugim aromatičnim aminima kao monomerima. Svakako da pronalaženje novih, poboljšanih metoda sinteze PANI i druge poli(arilamina) i dalje predstavlja izazov, posebno u pogledu ekološke prihvatljivosti procesa.

6. LITERATURA

- [1] C.K. Chiang, C.R. Fincher, Jr., Y.W. Park, A.J. Heeger, H. Shirakawa, E.J. Louis, S.C. Gau, A.G. MacDiarmid, Electrical conductivity in doped polyacetylene, *Phys. Rev. Lett.* 39 (1977) 1098–1101. <https://doi.org/https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.39.1098>.
- [2] A.G. MacDiarmid, "Synthetic Metals": A Novel Role for Organic Polymers (Nobel Lecture), *Angew. Chemie Int. Ed.* 40(14) (2001) 2581–2590.
- [3] G. Ćirić-Marjanović, Recent advances in polyaniline research: Polymerization mechanisms, structural aspects, properties and applications, *Synth. Met.* 177 (2013) 1–47. <https://doi.org/10.1016/j.synthmet.2013.06.004>.
- [4] G. Ćirić-Marjanović, M. Trchová, E.N. Konyushenko, P. Holler, J. Stejskal, Chemical oxidative polymerization of aminodiphenylamines, *J. Phys. Chem. B.* 112 (2008) 6976–6987. <https://doi.org/10.1021/jp710963e>.
- [5] G. Ćirić-Marjanović, M. Milojević-Rakić, A. Janošević-Ležaić, S. Luginbühl, P. Walde, Enzymatic oligomerization and polymerization of arylamines: State of the art and perspectives, *Chem. Pap.* 71 (2017) 199–242. <https://doi.org/10.1007/s11696-016-0094-3>.
- [6] S. Luginbühl, M. Milojević-Rakić, K. Junker, D. Bajuk-Bogdanović, I. Pašti, R. Kissner, G. Ćirić-Marjanović, P. Walde, The influence of anionic vesicles on the oligomerization of p-aminodiphenylamine catalyzed by horseradish peroxidase and hydrogen peroxide, *Synth. Met.* 226 (2017) 89–103. <https://doi.org/10.1016/j.synthmet.2017.01.011>.
- [7] I. Pašti, M. Milojević-Rakić, K. Junker, D. Bajuk-Bogdanović, P. Walde, G. Ćirić-Marjanović, Superior capacitive properties of polyaniline produced by a one-pot peroxidase/H₂O₂-triggered polymerization of aniline in the presence of AOT vesicles, *Electrochim. Acta.* 258 (2017) 834–841. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2017.11.133>.
- [8] Y. Zhang, S. Serrano-Luginbühl, R. Kissner, M. Milojević-Rakić, D. Bajuk-Bogdanović, G. Ćirić-Marjanović, Q. Wang, P. Walde, Enzymatic Synthesis of Highly Electroactive Oligoanilines from a p-Aminodiphenylamine/Aniline Mixture with Anionic Vesicles as Templates, *Langmuir.* 34 (2018) 9153–9166. <https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.8b00953>.
- [9] A.J. Ležaić, S. Luginbühl, D. Bajuk-Bogdanović, I. Pašti, R. Kissner, B. Rakvin, P. Walde, G. Ćirić-Marjanović, Insight into the template effect of vesicles on the laccase-catalyzed oligomerization of N-phenyl-1,4-phenylenediamine from Raman spectroscopy and cyclic voltammetry measurements, *Sci. Rep.* 6 (2016) 30274. <https://doi.org/10.1038/srep30724>.
- [10] K. Kashima, T. Fujisaki, S. Serrano-Luginbühl, R. Kissner, A. Janošević Ležaić, D. Bajuk-Bogdanović, G. Ćirić-Marjanović, S. Busato, T. Ishikawa, P. Walde, Effect of Template Type on the *Trametes versicolor* Laccase-Catalyzed Oligomerization of the Aniline Dimer p-Aminodiphenylamine (PADPA), *ACS Omega.* 4 (2019) 2931–2947. <https://doi.org/10.1021/acsomega.8b03441>.
- [11] P. Walde, K. Kashima, G. Ćirić-Marjanović, Synthesizing polyaniline with laccase/O₂ as catalyst, *Front. Bioeng. Biotechnol.* 7 (2019) 165. <https://doi.org/10.3389/fbioe.2019.00165>.
- [12] R. Breslow, *Artificial Enzymes*, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 2005.

- [13] F. Manea, F.B. Houillon, L. Pasquato, P. Scrimin, Nanozymes: Gold-nanoparticle-based transphosphorylation catalysts, *Angew. Chemie - Int. Ed.* 43 (2004) 6165–6169. <https://doi.org/10.1002/anie.200460649>.
- [14] H. Wei, E. Wang, Nanomaterials with enzyme-like characteristics (nanozymes): Next-generation artificial enzymes, *Chem. Soc. Rev.* 42 (2013) 6060–6093. <https://doi.org/10.1039/c3cs35486e>.
- [15] R.M. Cornell, U. Schwertmann, *The Iron Oxides: Structure, Properties, Reactions, Occurrences and Uses*, Second, Co, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 2003. <https://doi.org/10.1002/3527602097.ch1>.
- [16] L. Gao, J. Zhuang, L. Nie, J. Zhang, Y. Zhang, N. Gu, T. Wang, J. Feng, D. Yang, S. Perrett, X. Yan, Intrinsic peroxidase-like activity of ferromagnetic nanoparticles, *Nat. Nanotechnol.* 2 (2007) 577–583. <https://doi.org/10.1038/nnano.2007.260>.
- [17] A. Henriksen, A.T. Smith, M. Gajhede, The structures of the horseradish peroxidase C-ferulic acid complex and the ternary complex with cyanide suggest how peroxidases oxidize small phenolic substrates, *J. Biol. Chem.* 274 (1999) 35005–35011. <https://doi.org/10.1074/jbc.274.49.35005>.
- [18] M. Kvaratskhelia, C. Winkel, R.N.F. Thorneley, Purification and characterization of a novel class III peroxidase isoenzyme from tea leaves, *Plant Physiol.* 114 (1997) 1237–1245. <https://doi.org/10.1104/pp.114.4.1237>.
- [19] K. Kariya, E. Lee, M. Hirouchi, M. Hosokawa, H. Sayo, Purification and some properties of peroxidases of rat bone marrow, *Biochim. Biophys. Acta.* 911 (1987) 95–101. [https://doi.org/10.1016/0167-4838\(87\)90274-3](https://doi.org/10.1016/0167-4838(87)90274-3).
- [20] M. Mathy-Hartert, E. Bourgeois, S. Grülke, G. Deby-Dupont, I. Caudron, C. Deby, M. Lamy, D. Serteyn, Purification of Myeloperoxidase from Equine Polymorphonuclear Leucocytes, *Can. J. Vet. Res.* 62 (1998) 127–132.
- [21] T.J. Yoon, W. Lee, Y.S. Oh, J.K. Lee, Magnetic nanoparticles as a catalyst vehicle for simple and easy recycling, *New J. Chem.* 27 (2003) 227–229. <https://doi.org/10.1039/b209391j>.
- [22] S.C. Tsang, V. Caps, I. Paraskevas, D. Chadwick, D. Thompsett, Magnetically Separable, Carbon-Supported Nanocatalysts for the Manufacture of Fine Chemicals, *Angew. Chemie Int. Ed.* 43 (2004) 5645–5649. <https://doi.org/10.1002/anie.200460552>.
- [23] P.D. Stevens, J. Fan, H.M.R. Gardimalla, M. Yen, Y. Gao, Superparamagnetic nanoparticle-supported catalysis of Suzuki cross-coupling reactions, *Org. Lett.* 7 (2005) 2085–2088. <https://doi.org/10.1021/ol050218w>.
- [24] A. Hu, G.T. Yee, W. Lin, Magnetically recoverable chiral catalysts immobilized on magnetite nanoparticles for asymmetric hydrogenation of aromatic ketones, *J. Am. Chem. Soc.* 127 (2005) 12486–12487. <https://doi.org/10.1021/ja053881o>.
- [25] L. Gao, K. Fan, X. Yan, Iron oxide nanozyme: A multifunctional enzyme mimetic for biomedical applications, *Theranostics.* 7 (2017) 3207–3227. <https://doi.org/10.7150/thno.19738>.
- [26] H. Wei, E. Wang, Fe₃O₄ magnetic nanoparticles as peroxidase mimetics and their applications in H₂O₂ and glucose detection, *Anal. Chem.* 80 (2008) 2250–2254. <https://doi.org/10.1021/ac702203f>.

- [27] S. Zhang, X. Zhao, H. Niu, Y. Shi, Y. Cai, G. Jiang, Superparamagnetic Fe₃O₄ nanoparticles as catalysts for the catalytic oxidation of phenolic and aniline compounds, *J. Hazard. Mater.* 167 (2009) 560–566. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.01.024>.
- [28] B. Liu, X. Han, J. Liu, Iron oxide nanozyme catalyzed synthesis of fluorescent polydopamine for light-up Zn²⁺ detection, *Nanoscale*. 8 (2016) 13620–13626. <https://doi.org/10.1039/c6nr02584f>.
- [29] R. Zhang, S. He, C. Zhang, W. Chen, Three-dimensional Fe- and N-incorporated carbon structures as peroxidase mimics for fluorescence detection of hydrogen peroxide and glucose, *J. Mater. Chem. B*. 3 (2015) 4146–4154. <https://doi.org/10.1039/c5tb00413f>.
- [30] Y. Shi, P. Su, Y. Wang, Y. Yang, Fe₃O₄ peroxidase mimetics as a general strategy for the fluorescent detection of H₂O₂-involved systems, *Talanta*. 130 (2014) 259–264. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2014.06.053>.
- [31] L. Gao, K.M. Giglio, J.L. Nelson, H. Sondermann, A.J. Travis, Ferromagnetic nanoparticles with peroxidase-like activity enhance the cleavage of biological macromolecules for biofilm elimination, *Nanoscale*. 6 (2014) 2588–2593. <https://doi.org/10.1039/c3nr05422e>.
- [32] L. Wang, Y. Min, D. Xu, F. Yu, W. Zhou, A. Cuschieri, Membrane lipid peroxidation by the peroxidase-like activity of magnetite nanoparticles, *Chem. Commun.* 50 (2014) 11147–11150. <https://doi.org/10.1039/c4cc03082f>.
- [33] Y.C. Yang, Y.T. Wang, W.L. Tseng, Amplified Peroxidase-Like Activity in Iron Oxide Nanoparticles Using Adenosine Monophosphate: Application to Urinary Protein Sensing, *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 9 (2017) 10069–10077. <https://doi.org/10.1021/acsami.6b15654>.
- [34] N.V.S. Vallabani, A.S. Karakoti, S. Singh, ATP-mediated intrinsic peroxidase-like activity of Fe₃O₄-based nanozyme: One step detection of blood glucose at physiological pH, *Colloids Surfaces B Biointerfaces*. 153 (2017) 52–60. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfb.2017.02.004>.
- [35] B. Liu, J. Liu, Accelerating peroxidase mimicking nanozymes using DNA, *Nanoscale*. 7 (2015) 13831–13835. <https://doi.org/10.1039/c5nr04176g>.
- [36] Y. Lin, Y. Huang, J. Ren, X. Qu, Incorporating ATP into biomimetic catalysts for realizing exceptional enzymatic performance over a broad temperature range, *NPG Asia Mater.* 6 (2014) 114. <https://doi.org/10.1038/am.2014.42>.
- [37] C.H. Liu, C.J. Yu, W.L. Tseng, Fluorescence assay of catecholamines based on the inhibition of peroxidase-like activity of magnetite nanoparticles, *Anal. Chim. Acta*. 745 (2012) 143–148. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2012.08.011>.
- [38] Z. Chen, J.J. Yin, Y.T. Zhou, Y. Zhang, L. Song, M. Song, S. Hu, N. Gu, Dual enzyme-like activities of iron oxide nanoparticles and their implication for diminishing cytotoxicity, *ACS Nano*. 6 (2012) 4001–4012. <https://doi.org/10.1021/nn300291r>.
- [39] K. Fan, H. Wang, J. Xi, Q. Liu, X. Meng, D. Duan, L. Gao, X. Yan, Optimization of Fe₃O₄ nanozyme activity via single amino acid modification mimicking an enzyme active site, *Chem. Commun.* 53 (2017) 424–427. <https://doi.org/10.1039/C6CC08542C>.
- [40] L. Gao, J. Zhuang, L. Nie, J. Zhang, Y. Zhang, N. Gu, T. Wang, J. Feng, D. Yang, S. Perrett, X. Yan, Intrinsic peroxidase-like activity of ferromagnetic nanoparticles, *Nat. Nanotechnol.* 2 (2007) 577–583. <https://doi.org/10.1038/nnano.2007.260>.

- [41] H. Wei, E. Wang, Fe₃O₄ Magnetic Nanoparticles as Peroxidase Mimetics and Their Applications in H₂O₂ and Glucose Detection, *Anal. Chem.* 80 (2010) 2250–2254. <https://doi.org/10.1021/ac702203f> CCC: \$40.75.
- [42] S. Liu, F. Lu, R. Xing, J.J. Zhu, Structural effects of Fe₃O₄ nanocrystals on peroxidase-like activity, *Chem. - A Eur. J.* 17 (2011) 620–625. <https://doi.org/10.1002/chem.201001789>.
- [43] J. He, X. Yang, B. Men, D. Wang, Interfacial mechanisms of heterogeneous Fenton reactions catalyzed by iron-based materials: A review, *J. Environ. Sci. (China)*. 39 (2016) 97–109. <https://doi.org/10.1016/j.jes.2015.12.003>.
- [44] X. Xue, K. Hanna, M. Abdelmoula, N. Deng, Adsorption and oxidation of PCP on the surface of magnetite: Kinetic experiments and spectroscopic investigations, *Appl. Catal. B Environ.* 89 (2009) 432–440. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2008.12.024>.
- [45] L. Xu, J. Wang, Fenton-like degradation of 2,4-dichlorophenol using Fe₃O₄ magnetic nanoparticles, *Appl. Catal. B Environ.* 123–124 (2012) 117–126. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2012.04.028>.
- [46] F. Yu, Y. Huang, A.J. Cole, V.C. Yang, The artificial peroxidase activity of magnetic iron oxide nanoparticles and its application to glucose detection, *Biomaterials*. 30 (2009) 4716–4722. <https://doi.org/10.1016/j.biomaterials.2009.05.005>.
- [47] A. Ebrahimezhad, Y. Ghasemi, S. Rasoul-Amini, J. Barar, S. Davaran, Impact of amino-acid coating on the synthesis and characteristics of iron-oxide nanoparticles (IONs), *Bull. Korean Chem. Soc.* 33 (2012) 3957–3962. <https://doi.org/10.5012/bkcs.2012.33.12.3957>.
- [48] M. Wang, N. Wang, H. Tang, M. Cao, Y. She, L. Zhu, Surface modification of nano-Fe₃O₄ with EDTA and its use in H₂O₂ activation for removing organic pollutants, *Catal. Sci. Technol.* 2 (2012) 187–194. <https://doi.org/10.1039/c1cy00260k>.
- [49] C.C. Berry, S. Wells, S. Charles, A.S.G. Curtis, Dextran and albumin derivatised iron oxide nanoparticles: Influence on fibroblasts in vitro, *Biomaterials*. 24 (2003) 4551–4557. [https://doi.org/10.1016/S0142-9612\(03\)00237-0](https://doi.org/10.1016/S0142-9612(03)00237-0).
- [50] A. Ali, H. Zafar, M. Zia, I. ul Haq, A. Rehman Phull, J. Sarfraz Ali, A. Hussain, Synthesis, characterization, applications, and challenges of iron oxide nanoparticles, (2016). <https://doi.org/10.2147/NSA.S99986>.
- [51] K.N. Koo, A.F. Ismail, M.H.D. Othman, M.A. Rahman, T.Z. Sheng, Preparation and characterization of superparamagnetic magnetite (Fe₃O₄) nanoparticles: A short review, *Malaysian J. Fundam. Appl. Sci.* 15 (2019) 23–31. <https://doi.org/10.1007/s11595-017-1555-4>.
- [52] S.A. Rishton, Y. Lu, R.A. Altman, A.C. Marley, X.P. Bian, C. Jahnes, R. Viswanathan, G. Xiao, W.J. Gallagher, S.S.P. Parkin, Magnetic tunnel junctions fabricated at tenth-micron dimensions by electron beam lithography, *Microelectron. Eng.* 35 (1997) 249–252. [https://doi.org/10.1016/S0167-9317\(96\)00107-4](https://doi.org/10.1016/S0167-9317(96)00107-4).
- [53] L.H. Reddy, J.L. Arias, J. Nicolas, P. Couvreur, Magnetic nanoparticles: Design and characterization, toxicity and biocompatibility, pharmaceutical and biomedical applications, *Chem. Rev.* 112 (2012) 5818–5878. <https://doi.org/10.1021/cr300068p>.
- [54] Y. Darvina, N. Yulfriska, H. Rifai, L. Dwiridal, R. Ramli, Synthesis of magnetite nanoparticles from iron sand by ball-milling, in: *J. Phys. Conf. Ser.*, Institute of Physics Publishing, 2019: p. 12017. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/1185/1/012017>.

- [55] H. Itoh, T. Sugimoto, Systematic control of size, shape, structure, and magnetic properties of uniform magnetite and maghemite particles, *J. Colloid Interface Sci.* 265 (2003) 283–295. [https://doi.org/10.1016/S0021-9797\(03\)00511-3](https://doi.org/10.1016/S0021-9797(03)00511-3).
- [56] F. Vereda, B. Rodríguez-González, J. de Vicente, R. Hidalgo-Álvarez, Evidence of direct crystal growth and presence of hollow microspheres in magnetite particles prepared by oxidation of $\text{Fe}(\text{OH})_2$, *J. Colloid Interface Sci.* 318 (2008) 520–524. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2007.11.003>.
- [57] Y.L. Chueh, M.W. Lai, J.Q. Liang, L.J. Chou, Z.L. Wang, Systematic Study of the Growth of Aligned Arrays of $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ and Fe_3O_4 Nanowires by a Vapor–Solid Process, *Adv. Funct. Mater.* 16 (2006) 2243–2251. <https://doi.org/10.1002/adfm.200600499>.
- [58] W. Lu, Y. Shen, A. Xie, W. Zhang, Green synthesis and characterization of superparamagnetic Fe_3O_4 nanoparticles, *J. Magn. Magn. Mater.* 322 (2010) 1828–1833. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2009.12.035>.
- [59] F. Chen, Q. Gao, G. Hong, J. Ni, Synthesis and characterization of magnetite dodecahedron nanostructure by hydrothermal method, *J. Magn. Magn. Mater.* 320 (2008) 1775–1780. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2008.02.117>.
- [60] X. Liu, Y. Guo, Y. Weng, J. Ren, Y. Wang, Y. Guo, Y. Guo, G. Lu, Y. Wang, Z. Zhang, Direct synthesis of mesoporous Fe_3O_4 through citric acid-assisted solid thermal decomposition, *J. Mater. Sci.* 45 (2010) 906–910. <https://doi.org/10.1007/s10853-009-4019-1>.
- [61] G. Salazar-Alvarez, M. Muhammed, A.A. Zagorodni, Novel flow injection synthesis of iron oxide nanoparticles with narrow size distribution, *Chem. Eng. Sci.* 61 (2006) 4625–4633. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2006.02.032>.
- [62] L. Cabrera, S. Gutierrez, N. Menendez, M.P. Morales, P. Herrasti, Magnetite nanoparticles: Electrochemical synthesis and characterization, *Electrochim. Acta.* 53 (2008) 3436–3441. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2007.12.006>.
- [63] R. Strobel, S.E. Pratsinis, Direct synthesis of maghemite, magnetite and wustite nanoparticles by flame spray pyrolysis, *Adv. Powder Technol.* 20 (2009) 190–194. <https://doi.org/10.1016/j.appt.2008.08.002>.
- [64] D. Ghanbari, M. Salavati-Niasari, M. Ghasemi-Kooch, A sonochemical method for synthesis of Fe_3O_4 nanoparticles and thermal stable PVA-based magnetic nanocomposite, *J. Ind. Eng. Chem.* 20 (2014) 3970–3974. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2013.12.098>.
- [65] U.T. Lam, R. Mammucari, K. Suzuki, N.R. Foster, Processing of Iron Oxide Nanoparticles by Supercritical Fluids, *Ind. Eng. Chem. Res.* 47 (2008) 599–614. <https://doi.org/10.1021/IE070494+>.
- [66] M. Breulmann, H. Cölfen, H. P. Hentze, M. Antonietti, D. Walsh, S. Mann, Elastic Magnets: Template-Controlled Mineralization of Iron Oxide Colloids in a Sponge-like Gel Matrix, *Adv. Mater.* 10 (1998) 237–241. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1521-4095\(199802\)10:3<237::AID-ADMA237>3.0.CO;2-6](https://doi.org/10.1002/(SICI)1521-4095(199802)10:3<237::AID-ADMA237>3.0.CO;2-6).
- [67] J.W. Moon, Y. Roh, R.J. Lauf, H. Vali, L.W. Yeary, T.J. Phelps, Microbial preparation of metal-substituted magnetite nanoparticles, *J. Microbiol. Methods.* 70 (2007) 150–158. <https://doi.org/10.1016/j.mimet.2007.04.012>.
- [68] K.B. Narayanan, N. Sakthivel, Biological synthesis of metal nanoparticles by microbes, *Adv. Colloid Interface Sci.* 156 (2010) 1–13. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2010.02.001>.

- [69] I. Kolinko, A. Lohße, S. Borg, O. Raschdorf, C. Jogler, Q. Tu, M. Pósfai, É. Tompa, J.M. Plitzko, A. Brachmann, G. Wanner, R. Müller, Y. Zhang, D. Schüler, Biosynthesis of magnetic nanostructures in a foreign organism by transfer of bacterial magnetosome gene clusters, *Nat. Nanotechnol.* 9 (2014) 193–197. <https://doi.org/10.1038/nnano.2014.13>.
- [70] A. Kanazawa, K. Satoh, S. Kanaoka, M. Kakihana, M. Kobayashi, J. Sato, H. Imai, Y. Oaki, A. Arakaki, K. Katagiri, M. Kamigaito, S. Aoshima, Controlled radical polymerization of styrene with magnetic iron oxides prepared through hydrothermal, bioinspired, and bacterial processes, *RSC Adv.* 5 (2015) 51122–51129. <https://doi.org/10.1039/c5ra09149g>.
- [71] C. Wang, J. Qian, K. Wang, X. Yang, Q. Liu, N. Hao, C. Wang, X. Dong, X. Huang, Colorimetric aptasensing of ochratoxin A using Au@Fe₃O₄ nanoparticles as signal indicator and magnetic separator, *Biosens. Bioelectron.* 77 (2016) 1183–1191. <https://doi.org/10.1016/j.bios.2015.11.004>.
- [72] J. Chen, Y. Liu, G. Zhu, A. Yuan, Ag@Fe₃O₄ nanowire: fabrication, characterization and peroxidase-like activity, *Cryst. Res. Technol.* 49 (2014) 309–314. <https://doi.org/10.1002/crat.201300440>.
- [73] M. Ma, J. Xie, Y. Zhang, Z. Chen, N. Gu, Fe₃O₄@Pt nanoparticles with enhanced peroxidase-like catalytic activity, *Mater. Lett.* 105 (2013) 36–39. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2013.04.020>.
- [74] H. Wang, H. Jiang, S. Wang, W. Shi, J. He, H. Liu, Y. Huang, Fe₃O₄-MWCNT magnetic nanocomposites as efficient peroxidase mimic catalysts in a Fenton-like reaction for water purification without pH limitation, *RSC Adv.* 4 (2014) 45809–45815. <https://doi.org/10.1039/c4ra07327d>.
- [75] J. Woo Lee, H. Joon Jeon, H.J. Shin, J. Ku Kang, Superparamagnetic Fe₃O₄ nanoparticles-carbon nitride nanotube hybrids for highly efficient peroxidase mimetic catalysts, *Chem. Commun.* 48 (2012) 422–424. <https://doi.org/10.1039/c1cc15725f>.
- [76] A. Kanazawa, S. Kanaoka, S. Aoshima, Living cationic polymerization of isobutyl vinyl ether using a variety of metal oxides as heterogeneous catalysts: Robust, reusable, and environmentally benign initiating systems, *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* 48 (2010) 916–926. <https://doi.org/10.1002/pola.23846>.
- [77] A. Kanazawa, S. Kanaoka, N. Yagita, Y. Oaki, H. Imai, M. Oda, A. Arakaki, T. Matsunaga, S. Aoshima, Biologically synthesized or bioinspired process-derived iron oxides as catalysts for living cationic polymerization of a vinyl ether, *Chem. Commun.* 48 (2012) 10904–10906. <https://doi.org/10.1039/c2cc36218j>.
- [78] A. Kanazawa, K. Satoh, M. Kamigaito, Iron oxides as heterogeneous catalysts for controlled/living radical polymerization of styrene and methyl methacrylate, *Macromolecules.* 44 (2011) 1927–1933. <https://doi.org/10.1021/ma102812n>.
- [79] B. Liu, X. Han, J. Liu, Iron oxide nanozyme catalyzed synthesis of fluorescent polydopamine for light-up Zn²⁺ detection, *Nanoscale.* 8 (2016) 13620–13626. <https://doi.org/10.1039/c6nr02584f>.
- [80] P. Šálek, A. Golunova, J. Dvořáková, E. Pavlova, H. Macková, V. Proks, Iron oxide nanozyme as catalyst of nanogelation, *Mater. Lett.* 269 (2020) 127610. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2020.127610>.
- [81] C. Yang, J. Du, Q. Peng, R. Qiao, W. Chen, C. Xu, Z. Shuai, M. Gao, Polyaniline/Fe₃O₄

- nanoparticle composite: synthesis and reaction mechanism., *J. Phys. Chem. B.* 113 (2009) 5052–8. <https://doi.org/10.1021/jp811125k>.
- [82] C. Della Pina, M. Rossi, A.M. Ferretti, A. Ponti, M. Lo Faro, E. Falletta, One-pot synthesis of polyaniline/Fe₃O₄ nanocomposites with magnetic and conductive behaviour. Catalytic effect of Fe₃O₄ nanoparticles, *Synth. Met.* 162 (2012) 2250–2258. <https://doi.org/10.1016/j.synthmet.2012.10.023>.
- [83] J. Fritzsche, *Bull. Sci. Acad. Imp. Sci. St. Petersburg.* 7 (1840) 156.
- [84] H. Letheby, On the Production of a Blue Substance by the Electrolpsis of Sulphate of Aniline, *J. Chem. Soc.* 15 (1862) 161–163. [https://doi.org/10.1016/0021-8502\(96\)00361-8](https://doi.org/10.1016/0021-8502(96)00361-8).
- [85] G. Green, E. Woodhead, Aniline Black and Allied Compounds. Part I, *J. Chem. Soc. Trans.* 97 (1910) 2388–2403.
- [86] D. Chandra Trivedi, S. Kumar Dhawan, Investigations on the effect of 5-sulfosalicylic acid on the properties of polyaniline, *Synth. Met.* 58 (1993) 309–324. [https://doi.org/10.1016/0379-6779\(93\)91140-W](https://doi.org/10.1016/0379-6779(93)91140-W).
- [87] Gordon G. Wallace | Peter R. Teasdale | Geoffrey M. Spinks | Leon A. P. Kane-Maguire, *Conductive Electroactive Polymers Intelligent Polymer Systems*, CRC Press, London, 2009. <https://epdf.pub/conductive-electroactive-polymers.html> (accessed July 2, 2019).
- [88] Huang W.S., B.D. Humphrey, A.G. MacDiarmid, Polyaniline, a Novel Conducting Polymer, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1.* 82 (1986) 2385–2400.
- [89] S. Mu, Nanostructured polyaniline synthesized using interface polymerization and its redox activity in a wide pH range, *Synth. Met.* 160 (2010) 1931–1937. <https://doi.org/10.1016/j.synthmet.2010.07.012>.
- [90] J. Laska, Conformations of polyaniline in polymer blends, *J. Mol. Struct.* 701 (2004) 13–18. <https://doi.org/10.1016/J.MOLSTRUC.2004.05.021>.
- [91] Y. Xia, J.M. Wiesinger, A.G. MacDiarmid, A.J. Epstein, Camphorsulfonic Acid Fully Doped Polyaniline Emeraldine Salt: Conformations in Different Solvents Studied by an Ultraviolet/Visible/Near-Infrared Spectroscopic method, *Chem. Mater.* 7 (1995) 443–445. <https://pubs.acs.org/sharingguidelines> (accessed February 5, 2019).
- [92] J. Albuquerque, L.H. Mattoso, D. Balogh, R. Faria, J. Masters, A. MacDiarmid, A simple method to estimate the oxidation state of polyanilines, *Synth. Met.* 113 (2000) 19–22. [https://doi.org/10.1016/S0379-6779\(99\)00299-4](https://doi.org/10.1016/S0379-6779(99)00299-4).
- [93] J.E. De Albuquerque, L.H.C. Mattoso, R.M. Faria, J.G. Masters, A.G. Macdiarmid, Study of the interconversion of polyaniline oxidation states by optical absorption spectroscopy, *Synth. Met.* 146 (2004) 1–10. <https://doi.org/10.1016/j.synthmet.2004.05.019>.
- [94] R.P. McCall, J.M. Ginder, J.M. Leng, H.J. Ye, S.K. Manohar, J.G. Masters, G.E. Asturias, A.G. MacDiarmid, A.J. Epstein, Spectroscopy and defect states in polyaniline, *Phys. Rev. B.* 41 (1990) 5202–5213. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.41.5202>.
- [95] D. Yang, B.R. Mattes, Polyaniline emeraldine base in N-methyl-2-pyrrolidinone containing secondary amine additives: B. Characterization of solutions and thin films, *Synth. Met.* 129 (2002) 249–260. <https://doi.org/10.1002/polb.10319>.
- [96] W.S. Huang, A.G. MacDiarmid, Optical properties of polyaniline, *Polymer (Guildf).* 34 (1993) 1833–1845. [https://doi.org/10.1016/0032-3861\(93\)90424-9](https://doi.org/10.1016/0032-3861(93)90424-9).

- [97] J.G. Masters, J.M. Ginder, A.G. MacDiarmid, A.J. Epstein, Thermochromism in the insulating forms of polyaniline: Role of ring-torsional conformation, *J. Chem. Phys.* 96 (1992) 4768–4778. <https://doi.org/10.1063/1.462762>.
- [98] M. Trchová, J. Stejskal, Polyaniline: The infrared spectroscopy of conducting polymer nanotubes (IUPAC Technical Report), *Pure Appl. Chem.* 83 (2011) 1803–1817. <https://doi.org/10.1351/PAC-REP-10-02-01>.
- [99] I. Šeděnková, M. Trchová, N. V. Blinova, J. Stejskal, In-situ polymerized polyaniline films. Preparation in solutions of hydrochloric, sulfuric, or phosphoric acid, *Thin Solid Films.* 515 (2006) 1640–1646. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2006.05.038>.
- [100] G. Socrates, *Infrared and Raman characteristic group frequencies: tables and charts*, John Wiley & Sons, Ltd, 2007.
- [101] C.G. Wu, Y.R. Yeh, J.Y. Chen, Y.H. Chiou, Electroless surface polymerization of ordered conducting polyaniline films on aniline-primed substrates, *Polymer (Guildf).* 42 (2001) 2877–2885. [https://doi.org/10.1016/S0032-3861\(00\)00582-6](https://doi.org/10.1016/S0032-3861(00)00582-6).
- [102] K.L.T. E. T. Kang, K. G. Neoh, Polyaniline: A Polymer With Many Intrinsic Redox States, *Prog. Polym. Sci.* 23 (1998) 277–324. [https://doi.org/10.1016/S0079-6700\(97\)00030-0](https://doi.org/10.1016/S0079-6700(97)00030-0).
- [103] M. Trchová, I. Šeděnková, E.N. Konyushenko, J. Stejskal, P. Holler, G. Ćirić-Marjanovic, Evolution of Polyaniline Nanotubes : The Oxidation of Aniline in Water, *J. Phys. Chem. B.* 110 (2006) 9461–9468.
- [104] Z. Ping, In situ FTIR-attenuated total reflection spectroscopic investigations on the base-acid transitions of polyaniline Base-acid transition in the emeraldine form of polyaniline, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* 92 (1996) 3063–3067.
- [105] S. Boyer, M. I. Quillard, G. Louarn, G. Froyer, S. Lefrant, Vibrational Study of the FeCl₃-Doped Dimer of Polyaniline; A Good Model Compound of Emeraldine Salt, *J. Phys. Chem. B.* 104 (2000) 8952–8961. <https://doi.org/10.1021/jp000946v>.
- [106] S. Quillard, G. Louarn, S. Lefrant, A.G. Macdiarmid, Vibrational analysis of polyaniline: A comparative study of leucoemeraldine, emeraldine, and pernigraniline bases, *Phys. Rev. B.* 50 (1994) 12496–12508. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.50.12496>.
- [107] R. Mažeikienė, G. Niaura, A. Malinauskas, Raman spectroelectrochemical study of polyaniline at UV, blue, and green laser line excitation in solutions of different pH, *Synth. Met.* 243 (2018) 97–106. <https://doi.org/10.1016/j.synthmet.2018.06.006>.
- [108] R. Mažeikienė, G. Niaura, A. Malinauskas, Study of redox and protonation processes of polyaniline by the differential multiwavelength Raman spectroelectrochemistry, *Spectrochim. Acta - Part A Mol. Biomol. Spectrosc.* 221 (2019). <https://doi.org/10.1016/j.saa.2019.117147>.
- [109] J. Stejskal, M. Trchová, P. Bober, P. Humpolíček, V. Kašpárková, I. Sapurina, M.A. Shishov, M. Varga, *Conducting Polymers: Polyaniline*, 2015. <https://doi.org/10.1002/0471440264.pst640>.
- [110] M. Cochet, G. Louarn, S. Quillard, J.P. Buisson, S. Lefrant, Theoretical and experimental vibrational study of emeraldine in salt form. Part II, *J. Raman Spectrosc.* 31 (2000) 1041–1049. [https://doi.org/10.1002/1097-4555\(200012\)31:12<1041::AID-JRS641>3.0.CO;2-R](https://doi.org/10.1002/1097-4555(200012)31:12<1041::AID-JRS641>3.0.CO;2-R).
- [111] G. Louarn, M. Lapkowski, S. Quillard, A. Pron, J.P. Buisson, S. Lefrant, Vibrational Properties of Polyaniline-Isotope Effects, *J. Phys. Chem.* 100 (1996) 6998–7006.

<https://doi.org/10.1021/JP953387E>.

[112] R. Mažeikienė, G. Niaura, A. Malinauskas, Surface enhanced resonance Raman spectroelectrochemical study of electrochemically generated copolymer films of aniline and aminonaphthalenedisulfonates, *J. Electroanal. Chem.* 580 (2005) 87–93. <https://doi.org/10.1016/J.JELECHEM.2005.03.014>.

[113] G. Ćirić-Marjanović, M. Trchová, J. Stejskal, The chemical oxidative polymerization of aniline in water: Raman spectroscopy, *J. Raman Spectrosc.* 39 (2008) 1375–1387. <https://doi.org/10.1002/jrs.2007>.

[114] J.E. Pereira da Silva, D.L.A. De Faria, S.I. Córdoba de Torresi, M.L.A. Temperini, Influence of Thermal Treatment on Doped Polyaniline Studied by Resonance Raman Spectroscopy, *Macromolecules*. 33 (2000) 3077–3083. <https://doi.org/10.1021/MA990801Q>.

[115] G.M. do Nascimento, V.R.L. Constantino, R. Landers, M.L.A. Temperini, Aniline Polymerization into Montmorillonite Clay: A Spectroscopic Investigation of the Intercalated Conducting Polymer, *Macromolecules*. 37 (2004) 9373–9385. <https://doi.org/10.1021/ma049054>.

[116] T.J. Durnick, S.C. Wait, Vibrational spectra and assignments for phenazine, *J. Mol. Spectrosc.* 42 (1972) 211–226. [https://doi.org/10.1016/0022-2852\(72\)90079-3](https://doi.org/10.1016/0022-2852(72)90079-3).

[117] M.C. Bernard, A. Hugot-Le Goff, Quantitative characterization of polyaniline films using Raman spectroscopy. I: Polaron lattice and bipolaron, *Electrochim. Acta.* 52 (2006) 595–603. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2006.05.039>.

[118] M.I. Boyer, S. Quillard, E. Rebourt, G. Louarn, J.P. Buisson, A. Monkman, S. Lefrant, Vibrational Analysis of Polyaniline: A Model Compound Approach, *J. Phys. Chem. B.* 102 (1998) 7382–7392. <https://doi.org/10.1021/JP9726520>.

[119] J. Zhang, C. Liu, G. Shi, Raman spectroscopic study on the structural changes of polyaniline during heating and cooling processes, *J. Appl. Polym. Sci.* 96 (2005) 732–739. <https://doi.org/10.1002/app.21520>.

[120] T. Lindfors, A. Ivaska, Raman based pH measurements with polyaniline, *J. Electroanal. Chem.* 580 (2005) 320–329. <https://doi.org/10.1016/J.JELECHEM.2005.03.042>.

[121] I.B. Goldberg, H.R. Crowe, P.R. Newman, A.J. Heeger, A.G. MacDiarmid, Electron spin resonance of polyacetylene and AsF₅-doped polyacetylene, *J. Chem. Phys.* 70 (1979) 1132–1136. <https://doi.org/10.1063/1.437613>.

[122] N.S. Sariciftci, A.J. Heeger, Y. Cao, Paramagnetic susceptibility of highly conducting polyaniline: Disordered metal with weak electron-electron interactions (Fermi glass), *Phys. Rev. B.* 49 (1994) 5988–5992. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.49.5988>.

[123] E. Dmitrieva, Y. Harima, L. Dunsch, The Influence of the Phenazine Structure on the Polaron Formation in Polyaniline: An In Situ ESR-UV-Vis-NIR Spectroelectrochemical Study, *J. Phys. Chem. B.* 113 (2009) 16131–16141. <https://doi.org/10.1149/ma2009-01/43/1466>.

[124] E. Dmitrieva, L. Dunsch, How linear is “linear” polyaniline?, *J. Phys. Chem. B.* 115 (2011) 6401–6411. <https://doi.org/10.1021/jp200599f>.

[125] F. Zhang, S. Mu, Influence of potential and temperature on the ESR spectra of polyaniline synthesized using the interface polymerization, *J. Phys. Chem. B.* 114 (2010) 16687–16693. <https://doi.org/10.1021/jp107041m>.

- [126] S. Mu, C. Chen, H. Xue, ESR properties of polyaniline in a wide pH range, *J. Electroanal. Chem.* 724 (2014) 71–79. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2014.03.012>.
- [127] P.S. Rao, N. Sathyanarayana, Electron spin resonance spectroscopy and electrical conductivity studies on some polyaniline salts and their bases, *Indian J. Chem.* 43A (2004) 1377–1384.
- [128] F. Genoud, J. Kruszka, M. Nechtschein, C. Santier, S. Davied, Y. Nicolau, Simultaneous “In situ” conductivity and ESR measurements: evidence for spinless conducting state in polyaniline, *Synth. Met.* 43 (1991) 2887–2890. [https://doi.org/10.1016/0379-6779\(91\)91197-I](https://doi.org/10.1016/0379-6779(91)91197-I).
- [129] J.P. Pouget, M.E. Jozefowicz, A.J. Epstein, X. Tang, A.G. MacDiarmid, X-ray structure of polyaniline, *Macromolecules.* 24 (1991) 779–789. <https://doi.org/10.1021/ma00003a022>.
- [130] Y. Zhou, J. Geng, L.I. Cao, E. Zhou, L. Chen, W. Zhang, Crystal structure and morphology of phenyl-capped tetraaniline in the leucoemeraldine oxidation state, *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.* 44 (2006) 764–769. <https://doi.org/10.1002/polb.20700>.
- [131] E.A. Sanches, J.C. Soares, R.M. Iost, V.S. Marangoni, G. Trovati, T. Batista, A.C. Mafud, V. Zucolotto, Y.P. Mascarenhas, Structural characterization of emeraldine-salt polyaniline/gold nanoparticles complexes, *J. Nanomater.* 2011 (2011) 1–7. <https://doi.org/10.1155/2011/697071>.
- [132] C. Laslau, B. Ingham, Z.D. Zujovic, P. Čapková, J. Stejskal, M. Trchová, J. Travas-Sejdic, Synchrotron X-ray scattering reveals early-stage crystallinity during the self-assembly of polyaniline nanotubes with rectangular cross-sections, in: *Synth. Met.*, Elsevier, 2012: pp. 2739–2742. <https://doi.org/10.1016/j.synthmet.2011.10.012>.
- [133] E.A. Sanches, J.C. Soares, A.C. Mafud, E.G.R. Fernandes, F.L. Leite, Y.P. Mascarenhas, Structural characterization of Chloride Salt of conducting polyaniline obtained by XRD, SAXD, SAXS and SEM, *J. Mol. Struct.* 1036 (2013) 121–126. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2012.09.084>.
- [134] J. Stejskal, R.G. Gilbert, Polyaniline. Preparation of a conducting polymer (IUPAC technical report), *Pure Appl. Chem.* 74 (2002) 857–867. <https://doi.org/10.1351/pac200274050857>.
- [135] M.A. Shishov, V.A. Moshnikov, Y. Sapurina, Self-organization of polyaniline during oxidative polymerization: formation of granular structure, *Chem. Pap.* 67 (2013) 909–918. <https://doi.org/10.2478/s11696-012-0284-6>.
- [136] N.-R. Chiou, L.J. Lee, A.J. Epstein, Self-Assembled Polyaniline Nanofibers/Nanotubes, *Chem. Mater.* 19 (2007) 3589–3591.
- [137] A. Janošević Ležaić, D. Bajuk-Bogdanović, M. Radoičić, V.M. Mirsky, G. Ćirić-Marjanović, Influence of synthetic conditions on the structure and electrical properties of nanofibrous polyanilines and their nanofibrous carbonized forms, *Synth. Met.* 214 (2016) 35–44. <https://doi.org/10.1016/j.synthmet.2016.01.015>.
- [138] J. Stejskal, I. Sapurina, M. Trchová, E.N. Konyushenko, P. Holler, The genesis of polyaniline nanotubes, *Polymer (Guildf).* 47 (2006) 8253–8262. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2006.10.007>.
- [139] E.N. Konyushenko, J. Stejskal, I. Šeděnková, M. Trchová, I. Sapurina, M. Cieslar, J. Prokeš, Polyaniline nanotubes: Conditions of formation, *Polym. Int.* 55 (2006) 31–39. <https://doi.org/10.1002/pi.1899>.

- [140] G. Ćirić-Marjanović, Polyaniline Nanostructures, in: Nanostructured Conduct. Polym. (Ed. A. Eftekhar), John Wiley & Sons, Ltd, Chichester, UK., 2010: pp. 19–98.
- [141] J. Stejskal, Colloidal dispersions of conducting polymers, *J. Polym. Mater.* 18 (2001) 225–258.
- [142] I. Sapurina, J. Stejskal, The mechanism of the oxidative polymerization of aniline and the formation of supramolecular polyaniline structures, *Polym Int.* 57 (2008) 1295–1325. <https://doi.org/10.1002/pi>.
- [143] J. Stejskal, I. Sapurina, M. Trchová, E.N. Konyushenko, Oxidation of Aniline: Polyaniline Granules, Nanotubes and Oligoaniline Microspheres, *Macromolecules.* 41 (2008) 3530–3536. <https://doi.org/https://doi.org/10.1021/ma702601q>.
- [144] G. Li, H. Peng, Y. Wang, Y. Qin, Z. Cui, Z. Zhang, Synthesis of Polyaniline Nanobelts, *Macromol. Rapid Commun.* 25 (2004) 1611–1614. <https://doi.org/10.1002/marc.200400242>.
- [145] K. Huang, X. Meng, M. Wan, Polyaniline Hollow Microspheres Constructed with Their Own Self-Assembled Nanofibers, *J. Appl. Polym. Sci.* 100 (2006) 3050–3054. <https://doi.org/10.1002/app.23704>.
- [146] J. Han, G. Song, R. Guo, Nanostructure-Based Leaf-like Polyaniline in the Presence of an Amphiphilic Triblock Copolymer, *Adv. Mater.* 19 (2007) 2993–2999. <https://doi.org/10.1002/adma.200602635>.
- [147] A.R. Elkais, M.M. Gvozdenović, B.Z. Jugović, J.S. Stevanović, N.D. Nikolić, B.N. Grgur, Electrochemical synthesis and characterization of polyaniline thin film and polyaniline powder, *Prog. Org. Coatings.* 71 (2011) 32–35. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2010.12.004>.
- [148] M.M. Gvozdenović, B.Z. Jugović, T.L. Trišović, J.S. Stevanović, B.N. Grgur, Electrochemical characterization of polyaniline electrode in ammonium citrate containing electrolyte, *Mater. Chem. Phys.* 125 (2011) 601–605. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2010.10.011>.
- [149] A.F. Diaz, J.A. Logan, Electroactive polyaniline films, *J. Electroanal. Chem.* 111 (1980) 111–114. [https://doi.org/10.1016/S0022-0728\(80\)80081-7](https://doi.org/10.1016/S0022-0728(80)80081-7).
- [150] G.A. Planes, J.L. Rodríguez, M.C. Miras, G. García, E. Pastor, C.A. Barbero, Spectroscopic evidence for intermediate species formed during aniline polymerization and polyaniline degradation, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 12 (2010) 10584–10593. <https://doi.org/10.1039/c002920c>.
- [151] G. Ćirić-Marjanović, E.N. Konyushenko, M. Trchová, J. Stejskal, Chemical oxidative polymerization of anilinium sulfate versus aniline: Theory and experiment, *Synth. Met.* 158 (2008) 200–211. <https://doi.org/10.1016/J.SYNTHMET.2008.01.005>.
- [152] B. Marjanović, I. Juranić, S. Mentus, G. Ćirić-Marjanović, P. Holler, Oxidative polymerization of anilinium 5-sulfosalicylate with peroxydisulfate in water, *Chem. Pap.* 64 (2010) 783–790. <https://doi.org/10.2478/s11696-010-0064-0>.
- [153] H. Zhu, S. Mu, Effect of Fenton reagent on the synthesis of polyaniline, *Synth. Met.* 123 (2001) 293–297. [https://doi.org/10.1016/S0379-6779\(01\)00303-4](https://doi.org/10.1016/S0379-6779(01)00303-4).
- [154] Z. Sun, Y. Geng, J. Li, X. Jing, F. Wang, Chemical polymerization of aniline with hydrogen peroxide as oxidant, *Synth. Met.* 84 (1997) 99–100.

[https://doi.org/10.1016/s0379-6779\(96\)03855-6](https://doi.org/10.1016/s0379-6779(96)03855-6).

[155] Y. Chen, Q. Zhang, X. Jing, J. Han, L. Yu, Synthesis of Cu-doped polyaniline nanocomposites (nano Cu@PANI) via the H₂O₂-promoted oxidative polymerization of aniline with copper salt, *Mater. Lett.* 242 (2019) 170–173.

<https://doi.org/10.1016/j.matlet.2019.01.143>.

[156] Q. Ding, R. Qian, X. Jing, J. Han, L. Yu, Reaction of aniline with KMnO₄ to synthesize polyaniline-supported Mn nanocomposites: An unexpected heterogeneous free radical scavenger, *Mater. Lett.* 251 (2019) 222–225.

<https://doi.org/10.1016/j.matlet.2019.05.076>.

[157] C. Della Pina, E. Falletta, M. Rossi, Conductive materials by metal catalyzed polymerization, *Catal. Today.* 160 (2011) 11–27.

<https://doi.org/10.1016/j.cattod.2010.05.023>.

[158] W. Liu, J. Kumar, S. Tripathy, K.J. Senecal, L. Samuelson, Enzymatically synthesized conducting polyaniline, *J. Am. Chem. Soc.* 121 (1999) 71–78.

<https://doi.org/10.1021/ja982270b>.

[159] L.A. Samuelson, A. Anagnostopoulos, K.S. Alva, J. Kumar, S.K. Tripathy, Biologically derived conducting and water soluble polyaniline, *Macromolecules.* 31 (1998) 4376–4378.

<https://doi.org/10.1021/ma980258y>.

[160] R. Nagarajan, S. Roy, J. Kumar, S. Tripathy, T. Dolukhanyan, C. Sung, F. Bruno, L. Samuelson, Enzymatic synthesis of molecular complexes of polyaniline with DNA and synthetic oligonucleotides: Thermal and morphological characterization, *J. Macromol. Sci. Part A.* 38 (2001) 1519–1537. <https://doi.org/10.1081/MA-100108402>.

[161] S. Roy, J.M. Fortier, R. Nagarajan, S. Tripathy, J. Kumar, L.A. Samuelson, F.F. Bruno, Biomimetic synthesis of a water soluble conducting molecular complex of polyaniline and lignosulfonate, *Biomacromolecules.* 3 (2002) 937–941.

<https://doi.org/10.1021/bm0255138>.

[162] Sangrama K. Sahoo, Ramaswamy Nagarajan, Sucharita Roy, Lynne A. Samuelson, and Jayant Kumar, Ashok L. Cholli, An Enzymatically Synthesized Polyaniline: A Solid-State NMR Study, (2004). <https://doi.org/10.1021/MA035252+>.

[163] B. Ku, S. Lee, W. Liu, J. He, J. Kumar, F.F. Bruno, L.A. Samuelson, A New Approach to Catalyze Template Polymerization of Aniline Using Electrostatically Multilayered Hematin Assemblies, *J. Macromol. Sci. Part A.* 40 (2003) 1335–1346. <https://doi.org/10.1081/MA-120025313>.

[164] N.R. Curvetto, D. Figlas, A. Brandolin, S.B. Saidman, E.H. Rueda, M.L. Ferreira, Efficiency of enzymatic and non-enzymatic catalysts in the synthesis of insoluble polyphenol and conductive polyaniline in water, *Biochem. Eng. J.* 29 (2006) 191–203. <https://doi.org/10.1016/j.bej.2005.11.016>.

[165] S. Saidman, E.H. Rueda, M.L. Ferreira, Activity of free peroxidases, hematin, magnetite-supported peroxidases and magnetite-supported hematin in the aniline elimination from water-UV-vis analysis, *Biochem. Eng. J.* 28 (2006) 177–186. <https://doi.org/10.1016/j.BEJ.2005.11.001>.

[166] E. Tierrablanca, J. Romero-García, P. Roman, R. Cruz-Silva, Biomimetic polymerization of aniline using hematin supported on halloysite nanotubes, *Appl. Catal. A Gen.* 381 (2010) 267–273. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2010.04.021>.

- [167] S. Nagarajan, R. Nagarajan, F. Bruno, L.A. Samuelson, J. Kumar, A stable biomimetic redox catalyst obtained by the enzyme catalyzed amidation of iron porphyrin, *Green Chem.* 11 (2009) 334–338. <https://doi.org/10.1039/b813823k>.
- [168] S. Roy, J.M. Fortier, R. Nagarajan, S. Tripathy, J. Kumar, L.A. Samuelson, F.F. Bruno, Biomimetic Synthesis of a Water Soluble Conducting Molecular Complex of Polyaniline and Lignosulfonate, *Biomacromolecules*. 3 (2002) 937–941. <https://doi.org/10.1021/bm0255138>.
- [169] L. Li, K. Liang, Z. Hua, M. Zou, K. Chen, W. Wang, A green route to water-soluble polyaniline for photothermal therapy catalyzed by iron phosphates peroxidase mimic, *Polym. Chem.* 6 (2015) 2290–2296. <https://doi.org/10.1039/c4py01716a>.
- [170] A.C.V. de Araújo, R.J. de Oliveira, S. Alves Júnior, A.R. Rodrigues, F.L.A. Machado, F.A.O. Cabral, W.M. de Azevedo, Synthesis, characterization and magnetic properties of polyaniline-magnetite nanocomposites, *Synth. Met.* 160 (2010) 685–690. <https://doi.org/10.1016/j.synthmet.2010.01.002>.
- [171] L. Yu, Z. Han, Palladium nanoparticles on polyaniline (Pd@PANI): A practical catalyst for Suzuki cross-couplings, *Mater. Lett.* 184 (2016) 312–314. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2016.08.056>.
- [172] D. Zhang, X. Deng, Q. Zhang, J. Han, L. Yu, Design and synthesis of ruthenium nanoparticles on polyanilines (nano Ru@PANIs) via Ru-catalyzed aerobic oxidative polymerization of anilines, *Mater. Lett.* 234 (2019) 216–219. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2018.09.108>.
- [173] N. Toshima, H. Yan, M. Kajita, Y. Honda, N. Ohno, Novel synthesis of polyaniline using iron(III) catalyst and ozone, *Chem. Lett.* (2000) 1428–1429. <https://doi.org/10.1246/cl.2000.1428>.
- [174] S.P. Surwade, S.R. Agnihotra, V. Dua, N. Manohar, S. Jain, S. Ammu, S.K. Manohar, Catalyst-free synthesis of oligoanilines and polyaniline nanofibers using H_2O_2 , *J. Am. Chem. Soc.* 131 (2009) 12528–12529. <https://doi.org/10.1021/ja905014e>.
- [175] L. Papammagari, S.R. Agnihotra, N. Manohar, R.M. Bouldin, S.K. Manohar, Nanostructured Polyanilines Using the $H_2O_2/CaCl_2$ Oxidant System, *Macromolecules*. 54 (2021) 1507–1516. <https://doi.org/10.1021/acs.macromol.0c01241>.
- [176] G. Ćirić-Marjanović, M. Trchová, J. Stejskal, MNDO-PM3 study of the early stages of the chemical oxidative polymerization of aniline, *Collect. Czechoslov. Chem. Commun.* 71 (2006) 1407–1426. <https://doi.org/10.1135/cccc20061407>.
- [177] G. Ćirić-Marjanović, M. Trchová, J. Stejskal, Theoretical Study of the Oxidative Polymerization of Aniline With Peroxydisulfate: Tetramer Formation, *Int. J. Quantum Chem.* 108 (2008) 318–333. <https://doi.org/10.1002/qua>.
- [178] Y. Wei, X. Tang, Y. Sun, W.W. Focke, A study of the mechanism of aniline polymerization, *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* 27 (1989) 2385–2396. <https://doi.org/10.1002/pola.1989.080270720>.
- [179] K. Sasaki, M. Kaya, J. Yano, A. Kitani, A. Kunai, Growth mechanism in the electropolymerization of aniline and p-aminodiphenylamine, *J. Electroanal. Chem.* 215 (1986) 401–407. [https://doi.org/10.1016/0022-0728\(86\)87033-4](https://doi.org/10.1016/0022-0728(86)87033-4).
- [180] A. Kitani, J. Yano, A. Kunai, K. Sasaki, A conducting polymer derived from para-

- aminodiphenylamine, *J. Electroanal. Chem.* 221 (1987) 69–82.
[https://doi.org/10.1016/0022-0728\(87\)80246-2](https://doi.org/10.1016/0022-0728(87)80246-2).
- [181] E.M. Geniès, J.F. Penneau, M. Lapkowski, A. Boyle, Electropolymerisation reaction mechanism of para-aminodiphenylamine, *J. Electroanal. Chem.* 269 (1989) 63–75.
[https://doi.org/10.1016/0022-0728\(89\)80104-4](https://doi.org/10.1016/0022-0728(89)80104-4).
- [182] R. Male, R.D. Allendoerfer, Anodic oxidation of p-aminodiphenylamine: An electron paramagnetic resonance and electrochemical study, *J. Phys. Chem.* 92 (1988) 6237–6240.
<https://doi.org/10.1021/j100333a014>.
- [183] A. Zimmermann, U. Künzelmann, L. Dunsch, Initial states in the electropolymerization of aniline and p-aminodiphenylamine as studied by in situ FT-IR and UV-Vis spectroelectrochemistry, *Synth. Met.* 93 (1998) 17–25. [https://doi.org/10.1016/s0379-6779\(98\)80127-6](https://doi.org/10.1016/s0379-6779(98)80127-6).
- [184] M.A. Cotarelo, F. Huerta, C. Quijada, R. Mallavia, J.L. Vázquez, Synthesis and Characterization of Electroactive Films Deposited from Aniline Dimers, *J. Electrochem. Soc.* 153 (2006) D114. <https://doi.org/10.1149/1.2198010>.
- [185] Y. Ding, A.B. Radias, H.K. Hall, Chemical trapping experiments support a cation-radical mechanism for the oxidative polymerization of aniline, *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* 37 (1999) 2569–2579.
[https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1099-0518\(19990715\)37:14<2569::AID-POLA30>3.0.CO;2-N](https://doi.org/10.1002/(SICI)1099-0518(19990715)37:14<2569::AID-POLA30>3.0.CO;2-N).
- [186] G. Ćirić-Marjanović, B. Marjanović, P. Bober, Z. Rozlívková, J. Stejskal, M. Trchová, J. Prokeš, The Oxidative Polymerization of p-Phenylenediamine with Silver Nitrate: Toward Highly Conducting Micro/Nanostructured Silver/Conjugated Polymer Composites, *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* 49 (2011) 3387–3403. <https://doi.org/10.1002/pola>.
- [187] F. Cataldo, On the polymerization of P-Phenylenediamine, *Eur. Polym. J.* 32 (1996) 43–50.
- [188] R.H. Sestrem, D.C. Ferreira, R. Landers, M.L.A. Temperini, G.M. do Nascimento, Structure of chemically prepared poly-(para-phenylenediamine) investigated by spectroscopic techniques, *Polymer (Guildf.)* 50 (2009) 6043–6048.
<https://doi.org/10.1016/j.polymer.2009.10.028>.
- [189] D. Ichinohe, T. Muranaka, T. Sasaki, M. Kobayashi, H. Kise, Oxidative Polymerization of Phenylenediamines Catalyzed by Horseradish Peroxidase, *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* 36 (1998) 2593–2600. <https://doi.org/10.1016/j.synthmet.2009.10.026>.
- [190] H.C. Bach, Polymerization of Primary Aromatic Diamines to Azopolymers by Oxidative Coupling, *Adv. Chem. Ser.* (1968) 679–691. <https://doi.org/10.1021/ba-1969-0091.ch044>.
- [191] B. Lakard, G. Herlem, S. Lakard, B. Fahys, Ab initio study of the polymerization mechanism of poly(p-phenylenediamine), *J. Mol. Struct. THEOCHEM.* 638 (2003) 177–187.
[https://doi.org/10.1016/S0166-1280\(03\)00567-0](https://doi.org/10.1016/S0166-1280(03)00567-0).
- [192] H.S. Kolla, S.P. Surwade, X. Zhang, A.G. MacDiarmid, S.K. Manohar, Absolute molecular weight of polyaniline, *J. Am. Chem. Soc.* 127 (2005) 16770–16771.
<https://doi.org/10.1021/ja055327k>.
- [193] K. Junker, S. Luginbühl, M. Schüttel, L. Bertschi, R. Kissner, L.D. Schuler, B. Rakvin, P. Walde, Efficient polymerization of the aniline dimer p-aminodiphenylamine (PADPA) with *trametes versicolor* laccase/O₂ as catalyst and oxidant and AOT vesicles as templates, *ACS Catal.* 4 (2014) 3421–3434. <https://doi.org/10.1021/cs500769d>.

- [194] D. Carić, B. Rakvin, M. Kveder, K. Junker, P. Walde, E. Reijerse, A multifrequency EPR study of poly(PADPA) synthesized with *Trametes versicolor* laccase from the aniline dimer p-aminodiphenylamine (PADPA) in the presence of anionic vesicles, *Curr. Appl. Phys.* 15 (2015) 1516–1520. <https://doi.org/10.1016/j.cap.2015.08.023>.
- [195] S. Luginbühl, L. Bertschi, M. Willeke, L.D. Schuler, P. Walde, How anionic vesicles steer the oligomerization of enzymatically oxidized p-aminodiphenylamine (PADPA) toward a polyaniline emeraldine salt (PANI-ES)-type product, *Langmuir*. 32 (2016) 9765–9779. <https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.6b02146>.
- [196] B. Lakard, Electrochemical biosensors based on conducting polymers: A review, *Appl. Sci.* 10 (2020). <https://doi.org/10.3390/APP10186614>.
- [197] H. V. Rasika Dias, X. Wang, R.M. Gamini Rajapakse, R.L. Elsenbaumer, A mild, copper catalyzed route to conducting polyaniline, *Chem. Commun.* (2006) 976–978. <https://doi.org/10.1039/b513938d>.
- [198] Z. Chen, C. Della Pina, E. Falletta, M. Rossi, A green route to conducting polyaniline by copper catalysis, *J. Catal.* 267 (2009) 93–96. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2009.07.007>.
- [199] C. Della Pina, A.M. Ferretti, A. Ponti, E. Falletta, A green approach to magnetically-hard electrically-conducting polyaniline/CoFe₂O₄ nanocomposites, *Compos. Sci. Technol.* 110 (2015) 138–144. <https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2015.02.007>.
- [200] E. Falletta, A.M. Ferretti, S. Mondini, C. Evangelisti, E. Capetti, E.S. Olivetti, L. Martino, C. Beatrice, G. Soares, M. Pasquale, C. Della Pina, A. Ponti, Size-dependent catalytic effect of magnetite nanoparticles in the synthesis of tunable magnetic polyaniline nanocomposites, *Chem. Pap.* (2021). <https://doi.org/10.1007/s11696-021-01604-z>.
- [201] Y. Li, H. Kuwabara, Y.K. Gong, Y. Takaki, K. Nakashima, Resonance energy transfer from dibucaine to acriflavine in polystyrene latex dispersions, *J. Photochem. Photobiol. B Biol.* 70 (2003) 171–176. [https://doi.org/10.1016/S1011-1344\(03\)00090-3](https://doi.org/10.1016/S1011-1344(03)00090-3).
- [202] M. Shamsipur, M.J. Chaichi, A.R. Karami, A study of peroxyoxalate-chemiluminescence of acriflavine, *Spectrochim. Acta - Part A Mol. Biomol. Spectrosc.* 59 (2003) 511–517. [https://doi.org/10.1016/S1386-1425\(02\)00188-9](https://doi.org/10.1016/S1386-1425(02)00188-9).
- [203] J. Martínez Calatayud, J. V. García Mateo, V. David, Multi-insertion of small controlled volumes of solutions in a flow assembly for determination of nitrate (photoreduction) and nitrite with proflavin sulfate, *Analyst*. 123 (1998) 429–434. <https://doi.org/10.1039/a705749k>.
- [204] Y.Q. Zi, L.G. Chen, J. Chen, Determination of trace amounts of nitrite by four-wavelength spectrophotometry, *Chin. J. Anal. Chem.* 27 (1999) 691–693.
- [205] S.M. Chen, M.I. Liu, S.A. Kumar, Electrochemical preparation of poly(acriflavine) film-modified electrode and its electrocatalytic properties towards NADH, nitrite and sulfur oxoanions, *Electroanalysis*. 19 (2007) 999–1007. <https://doi.org/10.1002/elan.200603798>.
- [206] K.C. Lin, S.M. Chen, Characterization of Hybrid Poly(acriflavine)/FAD Films and Their Electrocatalytic Properties with NAD⁺ and NADH, *J. Electrochem. Soc.* 153 (2006) D91. <https://doi.org/10.1149/1.2184910>.
- [207] P.C. Nien, P.Y. Chen, K.C. Ho, On the amperometric detection and electrocatalytic analysis of ascorbic acid and dopamine using a poly(acriflavine)-modified electrode, *Sensors Actuators*,

B Chem. 140 (2009) 58–64. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2009.04.002>.

[208] B. Marjanović, G. Ćirić-Marjanović, A. Radulović, I. Juranić, P. Holler, Synthesis and characterization of polyacriflavine, Mater. Sci. Forum. 555 (2007) 503–508. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/msf.555.503>.

[209] F. Kolcu, İ. Kaya, Synthesis, characterization and photovoltaic studies of oligo(acriflavine) via chemical oxidative polymerization, RSC Adv. 7 (2017) 8973–8984. <https://doi.org/10.1039/c6ra28475b>.

[210] J. González-Rodríguez, P. Pérez-Juan, M. Luque de Castro, Sequential spectrophotometric determination of methanol and iron in vinegar by a flow injection-pervaporation method, Anal. Bioanal. Chem. 2002 3741. 374 (2002) 120–125. <https://doi.org/10.1007/S00216-002-1432-6>.

[211] P.L. Almeida, T.H.F. do Bonfim, F.A.S. Cunha, K.M.G. Lima, J.S. Aquino, L.F. Almeida, A rapid, sensitive and green analytical method for the determination of sulfite in vinegars using pararosaniline reaction with image detection, Anal. Methods. 10 (2018) 448–458. <https://doi.org/10.1039/C7AY02155K>.

[212] C.S. Pundir, R. Rawal, Determination of sulfite with emphasis on biosensing methods: a review, Anal. Bioanal. Chem. 2013 40510. 405 (2013) 3049–3062. <https://doi.org/10.1007/S00216-013-6753-0>.

[213] S.K. Goyal, Use of rosaniline hydrochloride dye for atmospheric SO₂ determination and method sensitivity analysis, J. Environ. Monit. 3 (2001) 666–670. <https://doi.org/10.1039/B106209N>.

[214] S. IA, M. MJ, van M. M, C. AR, L. JD, Pararosaniline fixation for detection of co-stimulatory molecules, cytokines, and specific antibody, J. Histochem. Cytochem. 48 (2000) 95–103. <https://doi.org/10.1177/002215540004800110>.

[215] J. Kiernan, Hexazonium pararosaniline as a fixative for animal tissues, [Http://Dx.Doi.Org/10.1080/10520290400018005](http://dx.doi.org/10.1080/10520290400018005). 79 (2009) 203–210. <https://doi.org/10.1080/10520290400018005>.

[216] C.H. Ng, C.A. Ohlin, B. Winther-Jensen, Characterisation of a series of triarylmethane dyes as light harvesters for photo-electrochemical systems, Dye. Pigment. 115 (2015) 96–101. <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2014.12.016>.

[217] C. Ivanova, V. Peneva, On the conductivity of some organic dyes, in: Conf. Org. Conduct. Semicond., Siofok, Hungary, 1976. <https://doi.org/10.1007/BFB0012423>.

[218] S. Deng-Ming, G. Hai-Ying, Y. Ai-Min, C. Hong-Yuan, Preparation of Poly(fuchsin basic) Modified Electrode and Its Application, Chem. J. Chinese Univ. 18 (1997) 376–380.

[219] J. Li, S. Le, Q. Li, X. Zhang, A new chromium(III) microelectrode based on self-assembled diethylenetriaminopentaacetic acid-poly(fuchsin basic) modified electrode, Electroanalysis. 21 (2009) 831–836. <https://doi.org/10.1002/elan.200804481>.

[220] J. N'Diaye, K. Lian, Polymerized fuchsin and modified carbon nanotube electrodes for electrochemical capacitors, Nano-Structures and Nano-Objects. 15 (2018) 173–179. <https://doi.org/10.1016/j.nanos.2017.09.012>.

[221] G.D. Sharma, M.S. Roy, S.K. Gupta, Characterization of Safranin O based thin-film sandwich devices by analysing their electrical and photoelectrical behaviour, Synth. Met. 88 (1997) 57–63. [https://doi.org/10.1016/S0379-6779\(97\)80882-X](https://doi.org/10.1016/S0379-6779(97)80882-X).

- [222] P. Gangotri, K.M. Gangotri, Studies of the Micellar Effect on Photogalvanics: Solar Energy Conversion and Storage in EDTA-safranin O-Tween-80 System, *Energy & Fuels*. 23 (2009) 2767–2772. <https://doi.org/10.1080/15567030903077980>.
- [223] S.N. Guha, P.N. Moorthy, J.P. Mittal, Pulse radiolysis study of redox reactions of safranin T in aqueous solutions: One electron oxidation, *Int. J. Radiat. Appl. Instrumentation. Part. B* 39 (1992) 183–190. [https://doi.org/10.1016/1359-0197\(92\)90039-I](https://doi.org/10.1016/1359-0197(92)90039-I).
- [224] A.A. Ensafi, S. Abbasi, B. Rezaei, Kinetic spectrophotometric method for the determination of oxalic acid by its catalytic effect on the oxidation of safranin by dichromate, *Spectrochim. Acta Part A*. 57 (2001) 1833–1838. <https://doi.org/10.1023/A:1027333322414>.
- [225] P.K. Malik, Oxidation of Safranin T in Aqueous Solution Using Fenton's Reagent: Involvement of an Fe(III) Chelate in the Catalytic Hydrogen Peroxide Oxidation of Safranin T, *J. Phys. Chem. A*. 108 (2004) 2675–2681. <https://doi.org/10.1021/jp031082r>.
- [226] G. Ćirić-Marjanović, N. V. Blinova, M. Trchová, J. Stejskal, Chemical oxidative polymerization of safranines, *J. Phys. Chem. B*. 111 (2007) 2188–2199. <https://doi.org/10.1021/jp067407w>.
- [227] R. Pauliukaite, A. Selskiene, A. Malinauskas, C.M.A. Brett, Electrosynthesis and characterisation of poly(safranin T) electroactive polymer films, *Thin Solid Films*. 517 (2009) 5435–5441. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2009.01.092>.
- [228] L. Niu, K. Lian, W. Kang, S. Li, Characterization of poly(Safranin T)-modified electrode and application for simultaneous determination of epinephrine and uric acid coexisting with ascorbic acid, *J. Braz. Chem. Soc.* 22 (2011) 204–210. <https://doi.org/10.1590/S0103-50532011000200003>.
- [229] X.Y. Liu, A novel sensor based on electropolymerization poly(safranin) film electrode for voltammetric determination of 4-nitrophenol, *Bull. Korean Chem. Soc.* 31 (2010) 1182–1186. <https://doi.org/10.5012/bkcs.2010.31.5.1182>.
- [230] H. Filik, A.A. Avan, S. Aydar, R.B. Arpacı, Simultaneous electrochemical preconcentration and determination of dopamine and uric acid by square-wave adsorptive stripping voltammetry using a poly(Safranin O)-modified glassy carbon electrode, *Int. J. Electrochem. Sci.* 9 (2014) 2775–2789.
- [231] H. Filik, A.A. Avan, S. Aydar, Square-wave adsorptive stripping voltammetric determination of serotonin at glassy carbon electrode modified with safranin O, *Int. J. Electrochem. Sci.* 9 (2014) 2922–2933.
- [232] S. Karastogianni, S. Grousi, A novel electrochemical bioimprinted sensor of butyl paraben on a modified carbon paste electrode with safranin-o capped to silver nanoparticles, *Int. J. Curr. Res.* 9 (2017) 61118–61124.
- [233] C. Yuwei, W. Jianlong, Preparation and characterization of magnetic chitosan nanoparticles and its application for Cu(II) removal, *Chem. Eng. J.* 168 (2011) 286–292. <https://doi.org/10.1016/J.CEJ.2011.01.006>.
- [234] S.S. Banerjee, D.H. Chen, Fast removal of copper ions by gum arabic modified magnetic nano-adsorbent, *J. Hazard. Mater.* 147 (2007) 792–799. <https://doi.org/10.1016/J.JHAZMAT.2007.01.079>.

- [235] S. Rajput, C.U. Pittman, D. Mohan, Magnetic magnetite (Fe_3O_4) nanoparticle synthesis and applications for lead (Pb^{2+}) and chromium (Cr^{6+}) removal from water, *J. Colloid Interface Sci.* 468 (2016) 334–346. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2015.12.008>.
- [236] Y. Sun, A.G. MacDiarmid, A.J. Epstein, Polyaniline: Synthesis and Characterization of Pernigraniline Base, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1990) 529–531. <https://doi.org/10.1039/C39900000529>.
- [237] N. Gospodinova, E. Tomšík, O. Omelchenko, J-like liquid-crystalline and crystalline states of polyaniline revealed by thin, highly crystalline, and strongly oriented films, *J. Phys. Chem. B.* 118 (2014) 8901–8904. <https://doi.org/10.1021/jp505150j>.
- [238] N.G. Olga Omelchenko, Elena Tomsík, Alexander Zhigunov, Olga Guskova, Oxana Gribkova, J-Like Supramolecular Assemblies of Polyaniline in Water, *Macromol. Chem. Phys.* 214 (2013) 2739–2743. <https://doi.org/10.1002/macp>.
- [239] N. Gospodinova, D.A. Ivanov, D. V. Anokhin, I. Mihai, L. Vidal, S. Brun, J. Romanova, A. Tadjer, Unprecedented route to ordered polyaniline: Direct synthesis of highly crystalline fibrillar films with strong π - π stacking alignment, *Macromol. Rapid Commun.* 30 (2009) 29–33. <https://doi.org/10.1002/marc.200800434>.
- [240] M. Trchová, Z. Morávková, M. Bláha, J. Stejskal, Raman spectroscopy of polyaniline and oligoaniline thin films, *Electrochim. Acta.* 122 (2014) 28–38. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2013.10.133>.
- [241] G.M. do Nascimento, V.R.L. Constantino, R. Landers, M.L.A. Temperini, Spectroscopic characterization of polyaniline formed in the presence of montmorillonite clay, *Polymer (Guildf)*. 47 (2006) 6131–6139. <https://doi.org/10.1016/J.POLYMER.2006.06.036>.
- [242] J.E.P. da Silva, S.I.C. de Torresi, M.L.A. Temperini, Redox behavior of crosslinked polyaniline films, *J. Braz. Chem. Soc.* 11 (2000) 91–94. <https://doi.org/10.1590/S0103-50532000000100016>.
- [243] J.E. Pereira Da Silva, D.L.A. De Faria, S.I. Córdoba De Torresi, M.L.A. Temperini, Influence of thermal treatment on doped polyaniline studied by resonance Raman spectroscopy, *Macromolecules*. 33 (2000) 3077–3083. <https://doi.org/10.1021/ma990801q>.
- [244] W.E. Rudzinski, L. Lozano, M. Walker, The Effects of pH on the Polyaniline Switching Reaction, *J. Electrochem. Soc.* 137 (1990) 3132–3136. <https://doi.org/10.1149/1.2086172>.
- [245] G. Inzelt, G. Horányi, Some problems connected with the study and evaluation of the effect of pH and electrolyte concentration on the behaviour of polyaniline film electrodes, *Electrochim. Acta.* 35 (1990) 27–34. [https://doi.org/10.1016/0013-4686\(90\)85032-I](https://doi.org/10.1016/0013-4686(90)85032-I).
- [246] R. Pauliukaite, C.M.A. Brett, A.P. Monkman, Polyaniline fibres as electrodes. Electrochemical characterisation in acid solutions, *Electrochim. Acta.* 50 (2004) 159–167. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2004.07.034>.
- [247] Y. Zhao, H. Wei, M. Arowo, X. Yan, W. Wu, J. Chen, Y. Wang, Z. Guo, Electrochemical energy storage by polyaniline nanofibers: High gravity assisted oxidative polymerization vs. rapid mixing chemical oxidative polymerization, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 17 (2015) 1498–1502. <https://doi.org/10.1039/c4cp03144j>.
- [248] Y. Ma, C. Hou, H. Zhang, Q. Zhang, H. Liu, S. Wu, Z. Guo, Three-dimensional core-shell Fe_3O_4 /Polyaniline coaxial heterogeneous nanonets: Preparation and high performance

supercapacitor electrodes, *Electrochim. Acta.* 315 (2019) 114–123.
<https://doi.org/10.1016/j.electacta.2019.05.073>.

[249] J.P.B. and S.L. M. Cochet, G. Louarn, S. Quillard, M. I. Boyer, Theoretical and experimental vibrational study of polyaniline in base forms: Non-planar analysis. Part I, *J. Raman Spectrosc.* 31 (2000) 1029–1039.

[https://doi.org/10.1002/1097-4555\(200011\)31:11<1029::AID-JRS640>3.0.CO;2-A](https://doi.org/10.1002/1097-4555(200011)31:11<1029::AID-JRS640>3.0.CO;2-A).

[250] G. Ćirić-Marjanović, A. Janošević, B. Marjanović, M. Trchová, J. Stejskal, P. Holler, Chemical oxidative polymerization of dianilinium 5-sulfosalicylate, *Russ. J. Phys. Chem. A.* 811 (2007) 1418–1424. <https://doi.org/10.1134/S0036024407090130>.

[251] K.G. Neoh, E.T. Kang, K.L. Tan, Evolution of polyaniline structure during synthesis, *Polymer (Guildf.)* 34 (1993) 3921–3928. [https://doi.org/10.1016/0032-3861\(93\)90521-B](https://doi.org/10.1016/0032-3861(93)90521-B).

[252] K.G. Neoh, M.Y. Pun, E.T. Kang, K.L. Tan, Polyaniline treated with organic acids: doping characteristics and stability, *Synth. Met.* 73 (1995) 209–215.
[https://doi.org/10.1016/0379-6779\(95\)80018-2](https://doi.org/10.1016/0379-6779(95)80018-2).

[253] J.Y. Lee, C.Q. Cui, X.H. Su, M.S. Zhou, Modified polyaniline through simultaneous electrochemical polymerization of aniline and metanilic acid, *J. Electroanal. Chem.* 360 (1993) 177–187. [https://doi.org/10.1016/0022-0728\(93\)87011-J](https://doi.org/10.1016/0022-0728(93)87011-J).

[254] J. Mišurović, M. Mojović, B. Marjanović, P. Vulić, G. Ćirić-Marjanović, Magnetite nanoparticles-catalysed synthesis of conductive polyaniline, *Synth. Met.* 257 (2019).
<https://doi.org/10.1016/j.synthmet.2019.116174>.

[255] M.G. Kanatzidis, C.G. Wu, H.O. Marcy, D.C. DeGroot, C.R. Kannewurf, Conductive polymer/oxide bronze nanocomposites. Intercalated polythiophene in vanadium pentoxide (V₂O₅) xerogels, *Chem. Mater.* 2 (1990) 222–224. <https://doi.org/10.1021/cm00009a005>.

[256] C.W. Lin, W.H. Mak, D. Chen, H. Wang, S. Aguilar, R.B. Kaner, Catalytic Effects of Aniline Polymerization Assisted by Oligomers, *ACS Catal.* 9 (2019) 6596–6606.
<https://doi.org/10.1021/acscatal.9b01484>.

[257] J. Stejskal, P. Kratochvil, M. Špírková, Accelerating effect of some cation radicals on the polymerization of aniline, *Polymer (Guildf.)* 36 (1995) 4135–4140.
[https://doi.org/10.1016/0032-3861\(95\)90996-F](https://doi.org/10.1016/0032-3861(95)90996-F).

[258] S. Bendjabeur, R. Zouaghi, B. Zouchoune, T. Sehili, DFT and TD-DFT insights, photolysis and photocatalysis investigation of three dyes with similar structure under UV irradiation with and without TiO₂ as a catalyst: Effect of adsorption, pH and light intensity, *Spectrochim. Acta - Part A Mol. Biomol. Spectrosc.* 190 (2018) 494–505.
<https://doi.org/10.1016/j.saa.2017.09.045>.

[259] C. Heichert, H. Hartmann, On the formation of mauvein: Mechanistic considerations and preparative results, *Zeitschrift Fur Naturforsch. - Sect. B J. Chem. Sci.* 64 (2009) 747–755.
<https://doi.org/10.1515/znb-2009-0622>.

[260] Y.H. Kim, S.D. Phillips, M.J. Nowak, D. Spiegel, C.M. Foster, G. Yu, J.C. Chiang, A.J. Heeger, Localization of charged excitations in polyaniline, *Synth. Met.* 29 (1989) 291–296.
[https://doi.org/10.1016/0379-6779\(89\)90309-3](https://doi.org/10.1016/0379-6779(89)90309-3).

[261] A.G.M. R. P. McCall, J. M. Ginder, J. M. Leng, K. A. Coplin, H. J. Ye, A. J. Epstein, G. E. Asturias, S. K. Manohar, J. G. Masters, E. M. Scherr, Y. Sun, Photoinduced absorption and erasable optical information storage in polyanilines, *Synth. Met.* 41 (1991) 1329–1332.

<https://doi.org/10.12681/eadd/1834>.

[262] Daimay Lin-Vien, Norman Colthup, W. Fateley, J. Grasselli, *The Handbook of Infrared and Raman Characteristic Frequencies of Organic Molecules* - 1st Edition, Acad. Press. (1991) 174, 298.

[263] G. Niaura, Z. Kuprionis, V. Kod, R. Mažeikienė, A. Malinauskas, *Application of Sum-Frequency Generation Spectroscopy for the Structural Studies of Polyaniline*, 2003.

[264] G. Niaura, R. Mažeikiene, A. Malinauskas, Structural changes in conducting form of polyaniline upon ring sulfonation as deduced by near infrared resonance Raman spectroscopy, *Synth. Met.* 145 (2004) 105–112.

<https://doi.org/10.1016/j.synthmet.2004.04.010>.

[265] C.H.B. Silva, D.C. Ferreira, R.A. Ando, M.L.A. Temperini, Aniline-1,4-benzoquinone as a model system for the characterization of products from aniline oligomerization in low acidic media, *Chem. Phys. Lett.* 551 (2012) 130–133.

<https://doi.org/10.1016/j.cplett.2012.09.033>.

[266] S.P. Surwade, V. Dua, N. Manohar, S.K. Manohar, E. Beck, J.P. Ferraris, Oligoaniline intermediates in the aniline-peroxydisulfate system, *Synth. Met.* 159 (2009) 445–455.

<https://doi.org/10.1016/j.synthmet.2008.11.002>.

[267] J. Mišurović, M. Mojović, B. Marjanović, P. Vulić, G. Ćirić-Marjanović, Magnetite nanoparticles-catalyzed synthesis of conductive poly(p-aminodiphenylamine), *Synth. Met.* 269 (2020) 116577. <https://doi.org/10.1016/j.synthmet.2020.116577>.

[268] I. Sapurina, A.Y. Osadchev, B.Z. Volchek, M. Trchová, A. Riede, J. Stejskal, In-situ polymerized polyaniline films 5. Brush-like chain ordering, *Synth. Met.* 129 (2002) 29–37.

[https://doi.org/10.1016/S0379-6779\(02\)00036-X](https://doi.org/10.1016/S0379-6779(02)00036-X).

[269] L.J. Bellamy, *The Infra-red Spectra of Complex Molecules*, in: Sffolk, Richard Clay Bungay, Springer Netherlands, 1962. https://doi.org/10.1007/978-94-011-6017-9_1.

[270] H.J. Salavagione, J. Arias-Pardilla, J.M. Pérez, J.L. Vázquez, E. Morallón, M.C. Miras, C. Barbero, Study of redox mechanism of poly(o-aminophenol) using in situ techniques: Evidence of two redox processes, *J. Electroanal. Chem.* 576 (2005) 139–145.

<https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2004.10.013>.

[271] R. Mažeikiene, A. Statino, Z. Kuodis, G. Niaura, A. Malinauskas, In situ Raman spectroelectrochemical study of self-doped polyaniline degradation kinetics, *Electrochem. Commun.* 8 (2006) 1082–1086. <https://doi.org/10.1016/j.elecom.2006.04.017>.

[272] G. Niaura, R. Mažeikiene, A. Malinauskas, Structural changes in conducting form of polyaniline upon ring sulfonation as deduced by near infrared resonance Raman spectroscopy, *Synth. Met.* 145 (2004) 105–112.

<https://doi.org/10.1016/j.synthmet.2004.04.010>.

[273] X.G. Li, W. Duan, M.R. Huang, Y.L. Yang, Preparation and characterization of soluble terpolymers from m-phenylenediamine, o-anisidine, and 2,3-xylidine, *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* 39 (2001) 3989–4000. <https://doi.org/10.1002/pola.10041>.

7. PRILOZI

7.1. Prilog A. Objavljeni naučni radovi i saopštenja iz doktorske disertacije

Radovi u vrhunskim međunarodnim časopisima (M21)

1. Jana Mišurović, Miloš Mojović, Budimir Marjanović, Predrag Vulić, Gordana Ćirić-Marjanović, Magnetite nanoparticles-catalysed synthesis of conductive poly(p-aminodiphenylamine), *Synthetic Metals*, 269 (2020) 116577.
2. Jana Mišurović, Miloš Mojović, Budimir Marjanović, Predrag Vulić, Gordana Ćirić-Marjanović, Magnetite nanoparticles-catalysed synthesis of conductive polyaniline, *Synthetic Metals*, 257 (2019) 116174.

Saopštenja sa međunarodnog naučnog skupa štampana u izvodu:

1. Jana Mišurović, Budimir Marjanović, Gordana Ćirić-Marjanović, Spectroscopic characterization and redox behaviour of electroconducting poly(p-ADPA) synthesized by simple and eco-friendly method using magnetite nanoparticles as a catalyst, 22nd Annual Conference on Material Science YUCOMAT 2021, Herceg Novi, September 3-7, 2021, Herceg Novi, Montenegro, The Book of Abstracts, p.95.
2. Jana Mišurović, Gordana Ćirić-Marjanović, Danica Bajuk-Bogdanović, "Investigation of Aniline and p-aminodiphenylamine Oxidation Products formed using Fe₃O₄ NPs/H₂O₂ system: Structure and Electrochemical Behavior", 71st Annual Online Meeting of the International Society of Electrochemistry, 30 August – 4 September 2020, Belgrade, Serbia.
3. Jana Mišurović, Gordana Ćirić-Marjanović, "Novel, eco-friendly approach for the oxidative polymerization of aniline using Fe₃O₄ nanoparticles/H₂O₂ catalytic system", The 18th Young Researchers' Conference Materials Sciences and Engineering, December 4–6, 2019, Belgrade, Serbia, The Book of Abstracts, p.47.
4. Jana Mišurović, Gordana Ćirić-Marjanović, "Nanofibrous polyaniline preparation by the oxidative polymerization of aniline with the oxidant in excess: Raman and FTIR spectroscopy study", Twentieth Annual Conference YUCOMAT 2018, Herceg Novi, September 3-7, 2018, Herceg Novi, Montenegro, The Book of Abstracts, p.115.
5. Jana Mišurović, Gordana Ćirić-Marjanović, "Fe₃O₄-assisted oxidative polymerization of aniline", IUPAC Postgraduate Summer School on Green Chemistry, July 7-13, 2018, Venice, Italy, The Book of Abstracts, p.62.

7.2. Prilog B. Biografija autora

Jana Mišurović je rođena 2. juna 1992. godine u Podgorici, Crna Gora, gde je završila osnovnu školu i Gimnaziju „Slobodan Škerović“. Osnovne studije hemijske tehnologije na Metalurško-tehnološkom fakultetu, Univerziteta Crne Gore završila je 2014. godine sa prosečnom ocenom 9,29. Postdiplomske specijalističke studije hemijske tehnologije završila je na istom fakultetu 2015. godine sa prosečnom ocenom 9,82. Master akademske studije fizičke hemije na Fakultetu za fizičku hemiju Univerziteta u Beogradu završila je septembra 2016. godine sa prosečnom ocenom 10,00 i odbranom master rada „Sinteza i karakterizacija polianilina nanovlaknaste morfologije“ pod mentorstvom prof. dr Gordane Ćirić-Marjanović, čime je stekla akademsko zvanje master fizikohemičar. Oktobra 2016. godine upisala je doktorske akademske studije na Fakultetu za fizičku hemiju Univerziteta u Beogradu. U periodu od jula 2018. do novembra 2019. godine bila je angažovana na projektu Ministarstva prosvete, nauke i tehnološkog razvoja Srbije, br. OI172043 „Elektroprovodni i redoks-aktivni polimeri i oligomeri: sinteza, struktura, svojstva i primena“, čiji je rukovodilac prof. dr Gordana Ćirić-Marjanović. Od septembra 2018. godine bila je angažovana honorarno na Metalurško-tehnološkom fakultetu, Univerziteta Crne Gore kao saradnik u nastavi za oblast fizičke hemije, a u septembru 2021. godine izabrana je za stručnog saradnika. Trenutno je učesnik dva nacionalna i tri međunarodna projekta, a član je i COST akcije CA18224 u svojstvu MC zamene. Dosadašnji naučno-istraživački rad Jane Mišurović pripada oblasti Fizičke hemije materijala i Fizičke hemije makromolekula. U najvećoj meri se bavila sintezama i fizikohemijskom karakterizacijom elektroprovodnih polimera.

7.3. Izjave propisane od strane Univerziteta u Beogradu

Изјава о ауторству

Име и презиме аутора Јана Мишуровић

Број индекса 2016/0308

Изјављујем

да је докторска дисертација под насловом

Синтеза полианилина и других поли(ариламина) применом наночестица

Fe₃O₄ као катализатора

- резултат сопственог истраживачког рада;
- да дисертација у целини ни у деловима није била предложена за стицање друге дипломе према студијским програмима других високошколских установа;
- да су резултати коректно наведени и
- да нисам кршио/ла ауторска права и користио/ла интелектуалну својину других лица.

Потпис аутора

У Београду, _____

Изјава о истоветности штампане и електронске верзије докторског рада

Име и презиме аутора Јана Мишуровић

Број индекса 2016/0308

Студијски програм Докторске академске студије физичке хемије

Наслов рада Синтеза полианилина и других поли(ариламина) применом
наночестица Fe_3O_4 као катализатора

Ментор проф. др Гордана Ћирић-Марјановић

Изјављујем да је штампана верзија мог докторског рада истоветна електронској верзији коју сам предао/ла ради похрањена у **Дигиталном репозиторијуму Универзитета у Београду**.

Дозвољавам да се објаве моји лични подаци везани за добијање академског назива доктора наука, као што су име и презиме, година и место рођења и датум одбране рада.

Ови лични подаци могу се објавити на мрежним страницама дигиталне библиотеке, у електронском каталогу и у публикацијама Универзитета у Београду.

Потпис аутора

У Београду, _____

Изјава о коришћењу

Овлашћујем Универзитетску библиотеку „Светозар Марковић“ да у Дигитални репозиторијум Универзитета у Београду унесе моју докторску дисертацију под насловом:

Синтеза полианилина и других поли(ариламина) применом наночестица

Fe_3O_4 као катализатора

која је моје ауторско дело.

Дисертацију са свим прилозима предао/ла сам у електронском формату погодном за трајно архивирање.

Моју докторску дисертацију похрањену у Дигиталном репозиторијуму Универзитета у Београду и доступну у отвореном приступу могу да користе сви који поштују одредбе садржане у одабраном типу лиценце Креативне заједнице (Creative Commons) за коју сам се одлучио/ла.

1. Ауторство (CC BY)

2. Ауторство – некомерцијално (CC BY-NC)

3. Ауторство – некомерцијално – без прерада (CC BY-NC-ND)

4. Ауторство – некомерцијално – делити под истим условима (CC BY-NC-SA)

5. Ауторство – без прерада (CC BY-ND)

6. Ауторство – делити под истим условима (CC BY-SA)

(Молимо да заокружите само једну од шест понуђених лиценци. Кратак опис лиценци је саставни део ове изјаве).

Потпис аутора

У Београду, _____

1. **Ауторство.** Дозвољаваате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце, чак и у комерцијалне сврхе. Ово је најслободнија од свих лиценци.

2. **Ауторство – некомерцијално.** Дозвољаваате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце. Ова лиценца не дозвољава комерцијалну употребу дела.

3. **Ауторство – некомерцијално – без прерада.** Дозвољаваате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, без промена, преобликовања или употребе дела у свом делу, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце. Ова лиценца не дозвољава комерцијалну употребу дела. У односу на све остале лиценце, овом лиценцом се ограничава највећи обим права коришћења дела.

4. **Ауторство – некомерцијално – делити под истим условима.** Дозвољаваате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце и ако се прерада дистрибуира под истом или сличном лиценцом. Ова лиценца не дозвољава комерцијалну употребу дела и прерада.

5. **Ауторство – без прерада.** Дозвољаваате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, без промена, преобликовања или употребе дела у свом делу, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце. Ова лиценца дозвољава комерцијалну употребу дела.

6. **Ауторство – делити под истим условима.** Дозвољаваате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце и ако се прерада дистрибуира под истом или сличном лиценцом. Ова лиценца дозвољава комерцијалну употребу дела и прерада. Слична је софтверским лиценцама, односно лиценцама отвореног кода.