

UNIVERZITET U BEOGRADU

HEMIJSKI FAKULTET

Budimir N. Marjanović

**HEMIJSKA OKSIDATIVNA POLIMERIZACIJA
AROMATIČNIH AMINA JEDNOELEKTRONSKIM I
DVOELEKTRONSKIM OKSIDACIONIM SREDSTVIMA**

doktorska disertacija

Beograd, 2012

UNIVERSITY OF BELGRADE

FACULTY OF CHEMISTRY

Budimir N. Marjanović

**CHEMICAL OXIDATIVE POLYMERIZATION
OF AROMATIC AMINES BY SINGLE-ELECTRON
AND TWO-ELECTRON OXIDANTS**

Doctoral Dissertation

Belgrade, 2012

Mentor

Dr Ivan Juranić, redovni profesor

Hemijski fakultet, Univerzitet u Beogradu

IHTM

Članovi komisije

Dr Vladimir Pavlović, redovni profesor

Hemijski fakultet, Univerzitet u Beogradu

Dr Ljiljana Došen-Mićović, redovni profesor

Hemijski fakultet, Univerzitet u Beogradu

Dr Bratislav Jovanović, redovni profesor

Tehnološko-Metalurški fakultet, Univerzitet u Beogradu

Datum odbrane

Veliku zahvalnost dugujem dr Ivanu Juraniću, redovnom profesoru Hemijskog fakulteta, Univerziteta u Beogradu, koji mi je kao mentor ove doktorske disertacije svestrano pomogao u njenom koncipiranju i realizaciji.

Takođe, zahvaljujem se dr Vladimiru Pavloviću i dr Ljiljani Došen-Mićović, redovnim profesorima Hemijskog fakulteta, Univerziteta u Beogradu, kao i dr Bratislavu Jovanoviću, redovnom profesoru Tehnološko-Metalurškog fakulteta, Univerziteta u Beogradu, koji su mi svojim konstruktivnim primedbama pomogli da se izbegnu greške i nejasnoće tokom pisanja ove disertacije.

Posebno se zahvaljujem koautorima naučnih radova koji su publikovani u okviru ove doktorske disertacije: dr Slavku Mentusu, redovnom profesoru Fakulteta za fizičku hemiju Univerziteta u Beogradu i dopisnom članu SANU, dr Gordani Ćirić-Marjanović, vanrednom profesoru Fakulteta za fizičku hemiju Univerziteta u Beogradu, dr Milošu Mojoviću i dr Igoru Paštiju, docentima Fakulteta za fizičku hemiju Univerziteta u Beogradu, dr Aleksandri Janošević, asistentu Farmaceutskog fakulteta Univerziteta u Beogradu, kao i Aleksandri Radulović, istraživaču saradniku Instituta za opštu i fizičku hemiju u Beogradu. Značajnu pomoć u izradi doktorske disertacije, u svojstvu koautora naučnih radova koji su publikovani u okviru doktorske disertacije, takođe su mi pružili i istraživači sa Instituta za makromolekulsku hemiju Akademije nauka Republike Češke u Pragu: dr Miroslava Trchová, dr Jaroslav Stejskal, dr Petr Holler, dr Jifi Horský, Patrycja Bober i Zuzana Rozlivková, kao i dr Jan Prokeš sa Fakulteta za matematiku i fiziku Karlovog Univerziteta u Pragu.

Skenirajuća elektronska mikroskopija ispitivanih uzoraka urađena je u saradnji sa dr Milošem Bokorovim iz Univerzitetskog centra za elektronsku mikroskopiju Univerziteta u Novom Sadu, a elementalna analiza urađena je zahvaljujući dr Snežani Trifunović sa Hemijskog fakulteta Univerziteta u Beogradu. Koristim ovu priliku da im se zahvalim na dobroj saradnji.

Doktorska disertacija je urađena uz veliku materijalnu pomoć, pre svega u nabavci hemikalija i potrošnog laboratorijskog materijala, preduzeća Centrohem iz Stare Pazove.

Rad na izradi ove doktorske disertacije predstavljao mi je istinsko zadovoljstvo uz podršku porodice.

Naslov disertacije

Hemijska oksidativna polimerizacija aromatičnih amina jednoelektronskim i dvoelektronskim oksidacionim sredstvima

Rezime

Novi semi-empirijski kvantno-hemijski uvid u mehanizam oksidacije arilamina sa peroksidisulfatom ($S_2O_8^{2-}$) u baznim vodenim rastvorima je predstavljen u okviru ove doktorske disertacije. Ključna uloga arilnitrenijum-katjona u slučaju primarnih i sekundarnih arilamina, kao i dikatjona i imonijum-katjona arilamina u slučaju tercijarnih arilamina, u formiranju odgovarajućih *o*-aminoaril-sulfata i oligoarilamina pretpostavljena je na osnovu AM1 and RM1 kvantno-hemijske studije oksidacije anilina, *C*-supstituisanih (2-metilanilin, 3-metilanilin, 4-metilanilin, 2,6-dimetilanilin, antranilna kiselina, 4-aminobenzoeva kiselina, sulfanilna kiselina, sulfanilamid, 4-fenilanilin, 4-bromanilin, 3-hloranilin, i 2-nitroanilin) i *N*-supstituisanih anilina (*N*-metilanilin, difenilamin, i *N,N*-dimetilanilin). Rezultati semi-empirijske kvantno-hemijske studije mehanizma oksidacije arilamina sa $S_2O_8^{2-}$ ukazuju da su arilnitrenijum-katjoni i sulfatni anjoni (SO_4^{2-}) inicijalni proizvodi dvoelektronske oksidacije primarnih i sekundarnih arilamina sa $S_2O_8^{2-}$, dok se dikatjoni/imonijum-katjoni arilamina i SO_4^{2-} inicijalno formiraju dvoelektronskom oksidacijom tercijarnih arilamina sa $S_2O_8^{2-}$. Dvoelektronska oksidacija arilamina sa $S_2O_8^{2-}$ predstavlja elektron-transfer reakciju koja određuje ukupnu brzinu oksidacije arilamina sa $S_2O_8^{2-}$. Veoma brza reakcija arilnitrenijum-katjona (arilamin-dikatjona, imonijum-katjona) i SO_4^{2-} u kavezu molekula rastvarača (vode) u kojem su nastale inicijalne reaktivne čestice vodi do formiranja odgovarajućih *o*-aminoaril-sulfata kao glavnih rastvornih proizvoda oksidacije. Ovaj proces predstavlja reakcioni korak koji određuje regioselektivnost oksidacije arilamina sa $S_2O_8^{2-}$. Mehanizam formiranja nerastvornih oligomernih/polimernih proizvoda u toku oksidacije, kao rezultat oksidativne polimerizacije arilamina sa $S_2O_8^{2-}$, takođe je izučavan primenom AM1 i RM1 semi-empirijskih kvantno-hemijskih metoda. Rezultati teorijske analize mehanizma oksidacije arilamina sa $S_2O_8^{2-}$ u baznim vodenim rastvorima upoređeni su sa odgovarajućim literaturnim eksperimentalnim podacima (sinteza i izolovanje

proizvoda, kinetički podaci) prikupljenim iz literature koja obuhvata poslednjih 60 godina.

Anilinjum-5-sulfosalicilat (ANISSA), koji je sintetizovan i okarakterisan primenom elementalne analize, FTIR i NMR spektroskopije, polimerizovan je u vodenom rastvoru upotrebom amonijum-peroksidisulfata (APS) kao oksidacionog sredstva. Precipitovani polianilin-5-sulfosalicilat (PANISSA) pokazuje veliku termičku stabilnost i dobru električnu provodljivost od $0,13 \text{ S cm}^{-1}$. Gel-propusna hromatografija (GPC) pokazala je da srednja masena vrednost molarne mase sintetizovanog PANISSA iznosi 22900 g mol^{-1} , dok je indeks polidisperznosti 2.7. Elementalna analiza i FTIR spektroskopska studija ukazuju da PANISSA ima oksidaciono stanje između stanja karakterističnih za emeraldin i protoemeraldin so polianilina, dok odgovarajuća ispitivanja polianilin (PANI) baze, dobivene deprotonovanjem PANISSA, ukazuju na određen stepen kovalentnog vezivanja 5-sulfosalicilatnih anjona za PANI lance.

Novi paramagnetni orto-kuplovani oligomeri anilina funkcionalizovani sa etil-estarskim grupama sintetizovani su oksidacijom 4-karbetoksianilina (anestetik benzokain) sa APS u kiselom vodenom rastvoru na sobnoj temperaturi. Oligobenzokaini su okarakterisani pomoću elementalne analize, GPC, merenja električne provodljivosti, FTIR i EPR spektroskopije, i skenirajuće elektronske mikroskopije (SEM). Teorijska studija mehanizma oksidacije benzokaina zasnovana je na AM1 i RM1 semi-empirijskim kvantno-hemijskim izračunavanjima toplote formiranja i energije jonizacije benzokaina, protonovanog benzokaina, formiranih reaktivnih čestica i reakcionih intermedijera, uzimajući u obzir uticaj pH i solvacione efekte.

Novi funkcionalni homopolimerni poluprovodni materijali, rastvorni u polarnim rastvaračima, sintetizovani su oksidativnom hemijskom polimerizacijom 4-amino-3-hidroksinaftalen-1-sulfonske kiseline (AHNSA) i njenih soli, koristeći APS kao oksidaciono sredstvo, u vodi na sobnoj temperaturi. Proizvodi polimerizacije AHNSA, AHNSA-hidrohlorida, AHNSA mono-natrijum soli i AHNSA di-natrijumove soli okarakterisani su primenom elementalne analize, GPC, IR spektroskopije, i merenja električne provodljivosti. Polimeri AHNSA soli imaju uvećane vrednosti srednje masene molarne mase i indeksa polidisperznosti u poređenju sa AHNSA polimerom. Molarne mase dostižu maksimalnu vrednost od $\sim 25200 \text{ g mol}^{-1}$ u slučaju polimera

AHNSA soli. Podaci elementalne analize svih polimernih uzoraka pokazuju manji S/C molski odnos u poređenju sa monomerom, ukazujući tako na značajnu eliminaciju sulfonske grupe iz makromolekulske strukture tokom procesa polimerizacije. Na osnovu rezultata IR spektroskopske analize u kombinaciji sa MNDO-PM3 semi-empirijskim kvantno-hemijskim izračunavanjima utvrđeno je da su reakcije N—C povezivanja monomernih jedinica dominantne, gde C pripada nesupstituisanom kondenzovanom benzenovom prstenu u AHNSA monomeru. Reakcija u kojoj dolazi do N—C₁ povezivanja takođe je važna. Naftohinonoidne i benzenoidne strukture u polimerizacionim proizvodima uočene su pomoću IR spektroskopije. Uticaj pH na mehanizam hemijske oksidativne polimerizacije AHNSA detaljno je ispitan.

Novi funkcionalni polimerni poluprovodni materijali sintetizovani su oksidativnom hemijskom polimerizacijom akriflavin-hidrohlorida u vodenom rastvoru na sobnoj temperaturi, koristeći APS kao oksidaciono sredstvo. Polimerni proizvodi okarakterisani su metodama GPC, FTIR spektroskopije, SEM, kao i merenjem električne provodljivosti. Izučavan je uticaj molskog odnosa oksidaciono sredstvo/monomer na molekulsku strukturu, raspodelu molarnih masa i električnu provodljivost poliakriflavina. Molarne mase dostižu maksimalnu vrednost od ~20000 g mol⁻¹. Poliakriflavin dobiven pri molskom odnosu oksidaciono sredstvo/monomer 1,25 pokazuje električnu provodljivost od $2,8 \times 10^{-7}$ S cm⁻¹. Na osnovu rezultata analize supstitucionih regiona u FTIR spektrima u kombinaciji sa MNDO-PM3 semi-empirijskim kvantno-hemijskim izračunavanjima utvrđeno je da su N—C₂ reakcije povezivanja monomernih ostataka dominantne. Formiranje fenazinskih prstenova u polimerizacionim proizvodima takođe je primećeno pomoću FTIR spektroskopije. Postojanje kristalnih regiona u supramolekularnoj strukturi poliakriflavina uočeno je na osnovu SEM snimaka.

Novi paramagnetni oligomeri etakridina sintetizovani su oksidacijom etakridin-laktata sa APS u kiselim vodenim rastvorima. Povezivanje monomernih jedinica etakridina u reakciji oksidacije dokazano je upotrebom GPC metode koja je pokazala prisustvo oligomernih lanaca srednje masene molarne mase ~1950 g mol⁻¹. Teorijska studija mehanizma oksidacije etakridina zasnovana je na RM1 i PM6 semi-empirijskim kvantno-hemijskim izračunavanjima toplote nastajanja i energije jonizacije etakridina, protonovanog etakridina, generisanih reaktivnih vrsta i reakcionih intermedijera,

uzimajući u obzir uticaj pH i solvatacione efekte. Rezultati semi-empirijskih kvantno-hemijskih izračunavanja pokazali su da su glavni dimerni proizvodi etakridina nastali $N_{(C6)}-C5$ povezivanjem monomernih jedinica. Uticaj molskog odnosa oksidaciono sredstvo/monomer na molekulsku strukturu i morfologiju oligomera etakridina izučavan je na osnovu rezultata elementalne analize, FTIR i EPR spektroskopije, i SEM. Utvrđeno je da pored neoksidovanih monomernih jedinica etakridina kao preovlađujućih u oligomernim lancima, oligoetakridini sadrže takođe iminohinonoidne jedinice i novoformirane kondenzovane fenazinske strukturne jedinice.

Oksidativna polimerizacija *p*-fenilendiamina sa srebro-nitratom kao oksidacionim sredstvom u vodenim rastvorima sirćetne i azotne kiseline, korišćenjem različitih molskih odnosa oksidaciono sredstvo/monomer, teorijski je modelovana. Teorijska studija mehanizma oksidacije *p*-fenilendiamina zasnovana je na AM1 semi-empirijskim kvantno-hemijskim izračunavanjima toplote nastajanja reakcionih intermedijera, uzimajući u obzir uticaj pH i solvatacione efekte. Kvantno-hemijska predviđanja molekulske strukture poli(*p*-fenilendiamina) upoređena su sa eksperimentalnim spektroskopskim nalazima drugih autora.

Ključne reči: Arilamini, oksidacija, Boyland-Sims-ova oksidacija, polimerizacija, oligomeri, polimeri, mehanizam polimerizacije.

Naučna oblast: Organska hemija

Uža naučna oblast: Hemija makromolekula i fizička organska hemija

Title

Chemical oxidative polymerization of aromatic amines by single-electron and two-electron oxidants

Abstract

New computational insights into the mechanism of the oxidation of arylamines with peroxydisulfate ($S_2O_8^{2-}$) in an alkaline aqueous solution are presented. The key role of arylnitrenium cations, in the case of primary and secondary arylamines, and arylamine dications and immonium cations, in the case of tertiary arylamines, in the formation of corresponding *o*-aminoaryl sulfates, as prevalent soluble products, and oligoarylamines, as prevalent insoluble products, is proposed on the basis of the AM1 and RM1 computational study of the oxidation of aniline, ring-substituted (2-methylaniline, 3-methylaniline, 4-methylaniline, 2,6-dimethylaniline, anthranilic acid, 4-aminobenzoic acid, sulfanilic acid, sulfanilamide, 4-phenylaniline, 4-bromoaniline, 3-chloroaniline, and 2-nitroaniline) and *N*-substituted anilines (*N*-methylaniline, diphenylamine, and *N,N*-dimethylaniline). Arylnitrenium cations and sulfate anions (SO_4^{2-}) are generated by rate-determining two-electron oxidation of primary and secondary arylamines with $S_2O_8^{2-}$, while arylamine dications/immonium cations and SO_4^{2-} are initially formed by two-electron oxidation of tertiary arylamines with $S_2O_8^{2-}$. The subsequent regioselectivity-determining reaction of arylnitrenium cations/arylamine dications/immonium cations and SO_4^{2-} , within the solvent cage, is computationally found to lead to the prevalent formation of *o*-aminoaryl sulfates. The formation of insoluble precipitates during the oxidation as a result of the oxidative polymerization of arylamines was also computationally studied. Quantum chemical predictions of the mechanism of the oxidation of arylamines with peroxydisulfate ($S_2O_8^{2-}$) in an alkaline aqueous solution were correlated with literature kinetic findings.

The anilinium 5-sulfosalicylate (ANISSA) was prepared and characterized by elemental analysis, FTIR, and NMR spectroscopy. It was polymerized in aqueous solution using ammonium peroxydisulfate (APS) as an oxidant. The precipitated polyaniline 5-sulfosalicylate (PANISSA) exhibits high thermal stability and conductivity 0.13 S cm^{-1} . The mass-average molar mass and polydispersity index of

PANISSA were determined by gel-permeation chromatography (GPC) to amount 22900 g mol^{-1} and 2.7, respectively. The elemental analysis and FTIR spectroscopy study of the PANISSA revealed doping level and the oxidation state between emeraldine and protoemeraldine salt, while corresponding studies of polyaniline (PANI) base indicate a small extent of covalent bonding of 5-sulfosalicylate anions to PANI chains.

Novel paramagnetic *ortho*-coupled aniline oligomers functionalized with ethyl ester groups were synthesized by the oxidation of the 4-carbethoxyaniline, well known anesthetic benzocaine, with APS in an acidic aqueous medium at room temperature. Oligobenzocaines were characterized by elemental analysis, GPC, conductivity measurements, FTIR and EPR spectroscopies, and scanning electron microscopy (SEM). Theoretical study of the mechanism of benzocaine oxidation has been based on the AM1 and RM1 semi-empirical quantum chemical computations of the heat of formation and ionization energy of the benzocaine, protonated benzocaine, generated reactive species and reaction intermediates, taking into account influence of pH and solvation effects.

New functional homopolymeric, semiconducting materials soluble in polar solvents, were synthesized by oxidative chemical polymerization of 4-amino-3-hydroxynaphthalene-1-sulfonic acid (AHNSA) and its salts, using APS as an oxidant, in water at room temperature. Polymerization products obtained from AHNSA, AHNSA hydrochloride, AHNSA mono-sodium salt and AHNSA di-sodium salt were characterized by elemental analysis, GPC, IR, and conductivity measurements. Polymers of AHNSA salts have increased weight-average molecular weights and polydispersity index values, comparing to AHNSA polymer. Molecular weights approach a maximum value of ~ 25200 for polymers of AHNSA salts. Elemental analysis data of polymeric samples show decrease of the ratio S/C for all polymeric materials in comparison to the monomer, indicating considerable elimination of sulfonic acid group from the macromolecular structure during the polymerization process. New substitution patterns shown by IR spectroscopic analysis combined with MNDO-PM3 semi-empirical quantum mechanical calculations revealed N–C coupling reactions as dominant, where C belongs to unsubstituted fused benzene ring in AHNSA monomer. Coupling mode N–C₁ is also important. Naphthoquinonoid and benzenoid

structures were observed by IR spectroscopy. Influence of pH on AHNSA oxidative chemical polymerization mechanism was examined.

New functional polymeric, semiconducting materials were synthesized by chemical oxidative polymerization of the acriflavine hydrochloride in aqueous solution at room temperature, using APS as an oxidant. Polymerization products were characterized by GPC, FTIR spectroscopy, SEM, and conductivity measurements. Influence of oxidant/monomer molar ratio on the molecular structure, molecular weight distribution and electrical conductivity of polyacriflavines was studied. Molecular weights approach a maximum value of ~20000. The polyacriflavine prepared by using oxidant/monomer molar ratio 1.25 shows the conductivity of $2,8 \times 10^{-7} \text{ S cm}^{-1}$. New substitution pattern shown by FTIR spectroscopic analysis combined with MNDO-PM3 semi-empirical quantum chemical calculations revealed N—C2 coupling reactions as dominant. The formation of phenazine rings in a ladder structured polymerization products, was observed by FTIR spectroscopy. The existence of the certain polyacriflavine crystalline structure was suggested from the SEM micrographs.

Novel paramagnetic ethacridine oligomers were synthesized by the oxidation of the ethacridine lactate with APS in acidic aqueous solution. The oxidative coupling of ethacridine was proved by GPC demonstrating the presence of oligomeric chains of mass-average molar masses $\sim 1950 \text{ g mol}^{-1}$. Theoretical study of the mechanism of oxidation of the ethacridine has been based on the RM1 and PM6 semi-empirical quantum chemical computations of the heat of formation and ionization energy of the ethacridine, protonated ethacridine, generated reactive species and reaction intermediates, taking into account influence of pH and solvation effects. It was revealed that the prevalent ethacridine dimers are N_(C6)—C5 coupled. The influence of the oxidant to monomer mole ratio on the molecular structure and morphology of ethacridine oligomers has been studied by elemental analysis, FTIR and EPR spectroscopies, and SEM. Besides unoxidized monomeric units as prevalent, oligoethacridines contain the iminoquinonoid and newly formed fused phenazine units.

The oxidative polymerization of *p*-phenylenediamine with silver nitrate as an oxidant by using various oxidant/monomer mole ratios in aqueous solutions of both acetic and nitric acid was studied computationally. Theoretical study of the mechanism of *p*-phenylenediamine oxidation has been based on the AM1 semi-empirical quantum

chemical computations of the heat of formation of the reaction intermediates, taking into account influence of pH and solvation effects. Quantum chemical predictions of molecular structure of poly(*p*-phenylenediamine) were correlated with spectroscopic findings of other authors.

Keywords: Arylamines, oxidation, Boyland-Sims oxidation, polymerization, oligomers, polymers, mechanism of polymerization.

Scientific field: Organic chemistry

Field of research: Chemistry of macromolecules and physical organic chemistry

SADRŽAJ

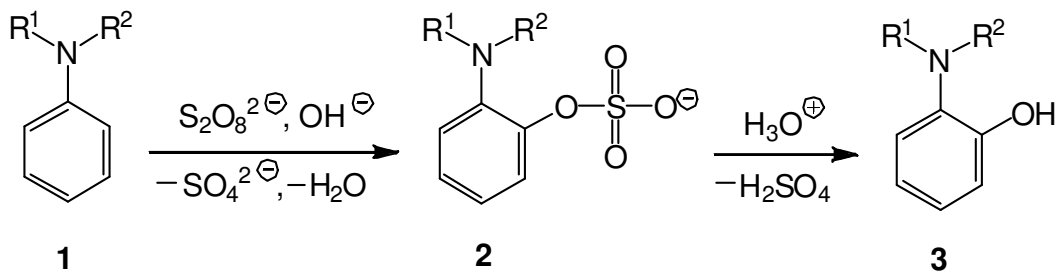
1.	PREGLED LITERATURE	1
1.1.	Oksidacija arilamina sa peroksidisulfatom: Oksidativna polimerizacija nasuprot Boyland-Sims-ovoj oksidaciji	1
1.2.	Oksidativna polimerizacija anilina i njegovih soli	3
1.3.	Sinteza i osobine polianilin-5-sulfosalicilata	5
1.4.	Oksidativna polimerizacija supstituisanih anilina	6
1.4.1.	Oksidativna polimerizacija <i>para</i> -supstituisanih anilina	6
1.5.	Oksidativna polimerizacija 1-aminonaftalena i njegovih derivata	7
1.5.1.	Oksidativna polimerizacija 4-amino-3-hidroksinaftalen-1-sulfonske kiseline	7
1.6.	Oksidativna polimerizacija aromatičnih diamina	8
1.6.1.	Oksidativna polimerizacija fenilendiamina	9
1.6.2.	Oksidativna polimerizacija <i>p</i> -fenilendiamina	9
1.6.3.	Oksidativna polimerizacija diaminoakridina	10
2.	CILJ RADA	11
3.	EKSPERIMENTALNI I TEORIJSKI DEO	15
3.1.	Hemikalije	15
3.2.	Sinteza ANI.SSA	15
3.3.	Oksidacija ANI.SSA sa APS u vodi	15
3.4.	Oksidacija benzokaina sa APS u kiselom vodenom rastvoru	16
3.5.	Oksidacija AHNSA, AHNSA-HCl, AHNSA-Na, i AHNSA-Na ₂ sa APS u vodi	16
3.6.	Oksidacija akriflavin-hidrohlorida sa APS u vodi	17
3.7.	Oksidacija etakridin-laktata sa APS u vodi	18
3.8.	Karakterizacija	18
3.9.	Kvantno-hemijske metode	20
4.	REZULTATI I DISKUSIJA	22
4.1.	Semi-empirijska kvantno-hemijska studija mehanizma Boyland-Sims-ove oksidacije	22
4.2.	Oksidativna polimerizacija anilinjum-5-sulfosalicilata sa APS u vodi	50

4.2.1.	Karakterizacija ANI.SSA	50
4.2.2.	Karakterizacija PANI.SSA	52
4.3.	Oksidativna polimerizacija benzokaina sa APS u vodi	58
4.3.1.	Raspodela molarnih masa, električna provodljivost i morfologija	58
4.3.2.	Semi-empirijska kvantno-hemijska studija oksidativne oligomerizacije benzokaina	59
4.3.3.	Molekulska struktura oligobenzokaina	63
4.3.3.1.	Elementalna analiza	63
4.3.3.2.	FTIR spektroskopija	64
4.3.3.3.	EPR spektroskopija	69
4.4.	Oksidativna polimerizacija AHNSA sa APS u vodi	71
4.5.	Oksidativna polimerizacija akriflavin-hidrohlorida sa APS u vodi	78
4.6.	Oksidativna polimerizacija etakridin-laktata sa APS u vodi	83
4.6.1.	Raspodela molarnih masa, električna provodljivost i morfologija	83
4.6.2.	Semi-empirijska kvantno-hemijska studija oksidacije etakridina sa peroksidisulfatom	84
4.6.3.	Molekulska struktura oligoetakridina	88
4.6.3.1.	Elementalna analiza	88
4.6.3.2.	FTIR spektroskopija	89
4.6.3.3.	EPR spektroskopija	95
4.7.	Semi-empirijska kvantno-hemijska studija mehanizma oksidativne polimerizacije <i>p</i> -fenilendiamina sa srebro-nitratom	98
5.	ZAKLJUČAK	103
6.	LITERATURA	108
7.	PRILOZI	121
7.1.	Objavljeni naučni radovi i saopštenja iz doktorske disertacije	121
7.1.1.	Radovi u vrhunskim međunarodnim časopisima (M ₂₁)	121
7.1.2.	Radovi u međunarodnim časopisima (M ₂₃)	121
7.1.3.	Radovi saopšteni na međunarodnim skupovima, štampani u izvodu (M ₃₄)	122
8.	BIOGRAFIJA AUTORA	123

1. PREGLED LITERATURE

1.1. Oksidacija arilamina sa peroksidisulfatom: Oksidativna polimerizacija nasuprot Boyland-Sims-ovoj oksidaciji

Mada je Elbs-ova oksidacija fenola sa peroksidisulfatom u baznom vodenom rastvoru, koja vodi formiranju *p*-hidroksiaril-sulfata kao glavnih proizvoda, bila poznata još od 1893. godine, tek su šest decenija kasnije Boyland i Sims potvrdili mogućnost proširenja ove reakcije na arilamine [1–11]. Pronađeno je da su aminoaril-sulfati glavni rastvorni proizvodi oksidacije arilamina sa $S_2O_8^{2-}$, ali, za razliku od Elbs-ove oksidacije gde se supstitucija odigrava isključivo u *para*-položaju u odnosu na fenolnu grupu, otkriveno je da se supstitucija dešava isključivo, ili predominantno u *orto*-položaju u odnosu na amino-grupu. Primarni, sekundarni i tercijarni arilamini (**1**, shema 1) su svi pretvoreni u odgovarajuće *o*-aminoaril-sulfate (**2**, shema 1) pod reakcionim uslovima sličnim onima korišćenim u Elbs-ovoj oksidaciji: sobna temperature, ili niža, bazni vodeni rastvor i ekvimolarne količine arilamina i $S_2O_8^{2-}$. Hidroliza *o*-aminoaril-sulfata sa vrućom koncentrovanom hlorovodoničnom kiselinom davala je *o*-aminofenole kao krajnje proizvode (**3**, shema 1).



Shema 1: Boyland-Sims-ova oksidacija anilina ($R^1=R^2=H$) i njegovih *N*-alkil/aril-supstituisanih derivata [sekundarni ($R^1=$ alkil/aril, $R^2=H$) i tercijarni anilini (R^1 i $R^2=$ alkil/aril)] sa $S_2O_8^{2-}$.

Brzina Boyland-Sims-ove oksidacije data je izrazom $v=k[S_2O_8^{2-}][\text{arilamin}]$. Učešće slobodnih radikala ili katjon-radikala primarnih, sekundarnih i tercijarnih arilamina, kao visoko reaktivnih intermedijarnih proizvoda jednoelektronske oksidacije arilamina u baznom vodenom rastvoru, u formiranju *o*-aminoaril-sulfata bilo je isključeno zbog toga što “hvatači” slobodnih radikala nisu pokazali nikakav uticaj na brzinu formiranja *o*-aminoaril-sulfata [6]. Arilnitrenijum-katjoni, kao vrlo reaktivni intermedijarni proizvodi dvoelektronske oksidacije primarnih i sekundarnih arilamina u širokom pH opsegu, tokom perioda od nekoliko decenija nisu bili razmatrani kao reaktivne čestice koje mogu nastati u toku Boyland-Sims-ove oksidacije i dalje učestvovati u formiranju *o*-aminoaril-sulfata, jednostavno zato što je hemija arilnitrenijum-katjona postala dobro izučena i razjašnjena tek 40 godina posle otkrića Boyland-Sims-ove oksidacije [12]. U tom periodu Behrman je dao samo kratku primedbu da “nitrenski mehanizam nije u saglasnosti sa činjenicom da se tercijarni supstituisani anilini ponašaju slično primarnim supstituisanim anilinima” [10]. Pošto elektron-donorski supstituenti na aromatičnom prstenu ubrzavaju oksidaciju arilamina sa $S_2O_8^{2-}$, Behrman je pretpostavio da je nukleofilni napad (S_N2) neprotonovanog azota arilamina na peroksidni kiseonik peroksidisulfata stepen reakcije koji određuje ukupnu brzinu Boyland-Sims-ove oksidacije [6]. U ovom slučaju, isključiva *orto*-orijentacija sulfatne grupe u odnosu na amino-grupu arilamina može biti posledica, prema Behrman-u, elektrofilnog napada $S_2O_8^{2-}$ na a) *orto* C-atom, b) N-atom, praćenog premeštanjem, ili c) *ipso* C-atom, praćenog premeštanjem. Mnogobrojni kontradiktorni kinetički i mehanistički podaci i dokazi su bili prikupljeni [6–9]. Nakon nekoliko decenija kontroverze vezane za mehanizam Boyland-Sims-ove oksidacije [6–9], arilhidroksilamin-*O*-sulfonati predloženi su od strane Behrman-a kao najverovatniji intermedijeri, barem u slučaju tercijarnih supstituisanih anilina [10], kao rezultat nukleofilnog S_N2 napada neprotonovanog azota arilamina na peroksidni kiseonik peroksidisulfata. Ovaj predlog mehanizma Boyland-Sims-ove oksidacije bio je zasnovan na eksperimentalnom nalazu da je arilhidroksilamin-*O*-sulfonat, nastao reakcijom između *N,N*-dimetilanilin *N*-oksida i sumpor trioksid-piridinskog kompleksa u suvom piridinu, dovoljno stabilan da bi bio izolovan pod anhidrovanim uslovima na sobnoj temperaturi, ali da se veoma brzo pretvara, po dodatku vode, u smešu *N,N*-dimetilanilin *o*- i *p*-sulfata u istom odnosu kao i u slučaju oksidacije *N,N*-dimetilanilina sa $S_2O_8^{2-}$ u baznom vodenom rastvoru

[10]. Međutim, nesumnjiv dokaz Behrman-ovog mehanizma, kao što je izolovanje i identifikacija arilhidroksilamin-*O*-sulfonat intermedijera u reakciji arilamina sa $S_2O_8^{2-}$ pod anhidrovanim uslovima, još uvek nedostaje.

Ukupni prinosi aminoaril-sulfata značajno su niži od prinosa hidroksiaril-sulfata u Elbs-ovoj oksidaciji, naročito u slučaju primarnih i sekundarnih arilamina (5–30%), zbog kompetitivne oksidativne polimerizacije arilamina koja vodi formiranju nerastvornih, smeđih, amorfnih materijala [1–11]. Mada su ovi talozi u mnogim radovima opisani kao polimeri slični huminskim kiselinama, organski hemičari nisu poklonili mnogo pažnje njihovoj strukturalnoj karakterizaciji pošto su ovi talozi razmatrani kao nepoželjni sporedni proizvodi u Boyland-Sims-ovoj oksidaciji [1–11]. Na drugoj strani, istraživači iz oblasti provodnih polimera postali su zainteresovani za rešenje pitanja molekulske strukture ovih oligoarilamina, npr. oligoanilina [13–17], pošto su nedavne studije razotkrile ključnu “templat” funkciju *in situ* formiranih oligoanilina u sintezi polianilinskih nanotuba, nanoštapića i nanolistova oksidativnom polimerizacijom anilina sa amonijum-peroksidisulfatom (APS) pod uslovima opadajućeg pH (početak reakcije u baznim/slabo kiselim rastvorima i kraj reakcije na $pH < 2,0$) [13,18–20].

1.2. Oksidativna polimerizacija anilina i njegovih soli

Polianilin (PANI) jedan je od najviše izučavanih provodnih polimera u toku poslednjih dvadeset godina zbog njegovih jedinstvenih fizičko-hemijskih osobina, dobre stabilnosti na vazduhu, lakoće i jednostavnosti preparativnog dobijanja hemijskom i elektrohemijskom oksidativnom polimerizacijom anilina i njegovih soli, kao i zbog mogućnosti raznovrsne primene u različitim oblastima kao što su punjive baterije, nelinearni optički uređaji, senzori, katalizatori, antikorozivne prevlake, zaštita od elektromagnetne interferencije, itd. [21]. PANI ima veliki broj različitih redoks i kiselinsko-baznih oblika [22], koji pokazuju sasvim različita optička, magnetna i električna svojstva. Najvažniji oblik PANI je zelena, elektroprovodna, paramagnetna emeraldin so, koja dostiže električnu provodljivost od $\sim 1-10 \text{ S cm}^{-1}$ za granularne

PANI praškove [23], $\sim 10^2$ S cm⁻¹ za PANI praškove sa nanosfernom morfologijom [24] i $\sim 10^3$ S cm⁻¹ za PANI filmove/prevlake [25]. PANI emeraldin-so sadrži, u zavisnosti od načina sinteze i izolovanja, različite masene/molske odnose dijamagnetnih $[(-B-NH^+=Q-NH^+)_n(-B-NH-)_{2n}](A^-)_{2n}$ i paramagnetnih $[(-B-NH^+-B-NH-)_n](A^-)_n$ strukturnih jedinica, gde u prethodnim formulama B, Q i A⁻ označavaju benzenov prsten, *p*-hinonoidni prsten, odnosno dopant anjon. Oksidativna polimerizacija anilina u vodenim rastvorima jakih kiselina (pH < 2,0), na sobnoj temperaturi, predstavlja tipičnu metodu sinteze elektroprovodne PANI emeraldin-soli [23]. Najčešće korišćeno oksidaciono sredstvo je APS zbog njegove velike oksidacione moći i izuzetno dobre rastvorljivosti.

U brojnim oksidativnim polimerizacijama anilina u kojima su upotrebljene “ekvimolarne” količine anilina i odgovarajuće kiseline u obliku neprečišćenih komercijalnih proizvoda, bez znanja o njihovoj čistoći tj. sadržaju glavnih supstanci, pojavljivao se realan višak od ≤ 2 % anilina ili kiseline. Ovo je vodilo značajnim razlikama u početnom pH reakcione smeše, za koji se zna da ima izuzetno važan uticaj na tok/mehanizam procesa oksidativne polimerizacije, kao i na molekulsku i supramolekulsku strukturu PANI [13,14,18–20,26–32]. Pošto su mnogi istraživači propustili da zabeleže početni pH reakcione smeše u njihovim eksperimentima, ove varijacije inicijalnog pH mogle bi biti jedan od glavnih razloga uočene nereproduktivnosti velikog broja publikovanih radova u oblasti sinteze i karakterizacije PANI, zabeležene od strane dobitnika Nobelove nagrade Alana MacDiarmid-a i saradnika u poznatoj tvrdnji da “postoji toliko različitih tipova polianilina koliko ima ljudi koji su ga sintetisali!” [33]. Prema tome, moglo bi se očekivati da bi polimerizacija prečišćenih soli anilina, uz obaveznu kontrolu inicijalnog pH reakcione smeše, dala mnogo reproduktivnije rezultate u sintezi PANI. Treba naglasiti da je rukovanje solima anilina preporučljivije u odnosu na tečni anilin sa tačke gledišta opasnosti u radu sa otrovnim materijama. Takođe, treba istaći činjenicu da su kristalne soli anilina mnogo otpornije nego tečni anilin prema oksidativnoj degradaciji uzrokovanoj delovanjem atmosferskog kiseonika u toku skladištenja, pošto je anilinjum-katjon (protonovani anilin) mnogo teže oksidovati nego neprotonovani anilin [26]. Međutim, oksidativna polimerizacija komercijalno dostupnih soli anilina, kao što su anilin-hidrohlorid i di-anilin-sulfat, daje polianilinske soli koje su skoro

potpuno nerastvorne u najčešće korišćenim rastvaračima, kako polarnim tako i nepolarnim. Ovaj nedostatak ograničava mogućnost upotrebe običnih PANI emeraldin soli i zbog toga se ovi nepreradivi proizvodi obično moraju transformisati primenom dedoping-redoping procedure u preradivije PANI soli funkcionalizovanih kiselina. Mnogobrojni pokušaji sinteze preradivih PANI soli oksidacijom anilina sa peroksidisulfatom, u prisustvu raznih funkcionalizovanih kiselina, bili su neuspešni zato što su bisulfatni anjoni, formirani kao sporedni proizvod u toku polimerizacije [$n \text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2 + n \text{S}_2\text{O}_8^{2-} \rightarrow (-\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}-)_n + 2n \text{HSO}_4^-$], ušli u strukturu PANI kao kontra-joni pozitivno naelektrisanih PANI lanaca umesto funkcionalizovanih anjona, posebno u slučaju soli anilina i slabih kiselina [34]. To je razlog zašto potraga za solima anilina i funkcionalizovanih kiselina, koje bi mogle biti direktno oksidovane sa APS u preradive elektroprovodne PANI emeraldin soli, predstavlja izazov.

1.3. Sinteza i osobine polianilin-5-sulfosalicilata

Osobine PANI emeraldin soli zavise ne samo od oksidacionog stanja i stepena protonovanja PANI lanca, već i od prirode anjona. Otkriveno je da su rastvorljivost, kristaliničnost, termička stabilnost, elektrohemijaska stabilnost na višim potencijalima i antikorozivne osobine PANI emeraldin soli poboljšane upotrebom 5-sulfosalicilne kiseline (SSA) [35–38]. Elektroprovodni PANI-5-sulfosalicilat (PANI.SSA) uspešno je sintetizovan hemijskom i elektrohemijskom oksidacijom anilina u prisustvu SSA [18,27,35,36,38], koristeći molski odnos [SSA]/[anilin] u širokom opsegu od 0,25 do 10,0. PANI.SSA nanotube i nanoštapići sintetizovani su koristeći molski odnos [SSA]/[anilin] = 0,25, dok je granularni PANI.SSA dobijen upotrebom molskog odnosa [SSA]/[anilin] \geq 0,5 [18].

1.4. Oksidativna polimerizacija supstituisanih anilina

Oksidativna polimerizacija supstituisanih anilina bila je intenzivno izučavana tokom poslednje tri decenije. Istraživanja su bila fokusirana na oksidaciju *orto/meta*- i *N*-supstituisanih anilina pošto je bilo očekivano da oni predominantno mogu dati N-C4 kuplovane oligomere/polimere nakon oksidacije, slično anilinu.

1.4.1. Oksidativna polimerizacija para-supstituisanih anilina

Značajna pažnja takođe je bila posvećena oksidativnoj polimerizaciji *para*-supstituisanih anilina [39–117], npr., CH₃- (*p*-toluidin) [39–42], CH₃CH₂- [43], (CH₃)₃C- [44], C₆H₅- [45], H₂N-C₆H₄- (benzidin) [46–54], N≡C- [44,55], HOOC- (4-aminobenzoeva kiselina) [55–59], F- [44,60–62], Cl- [42–44,55,61,63,64], Br- [44,55,61,64], J- [64], H₂N- (*p*-fenilendiamin) [47,52,65–91], C₆H₅-NH- (4-aminodifenilamin) [92–103], H₂N-C₆H₄(CH₃)- (*o*-tolidin) [104], O₂N- [44,55,105], HO- (4-aminofenol) [106–113], CH₃O- (*p*-anizidin) [55], CH₃CH₂O- (*p*-fenetidin) [55], HO₃S- (sulfanilna kiselina) [56,114–116] i H₂NO₂S-supstituisani anilin (sulfanilamid) [117]. Elektrohemijske oksidativne polimerizacije su često korišćene u sintezi poli(*p*-supstituisanih anilina) [39–41,44–51,55–61,67–77,97–103,107–112,114–116]. Peroksidisulfati (NH₄⁺, K⁺) su najčešće korišćena oksidaciona sredstva [42,43,52–54,62,64,69,80–85,93–96,104,105, 113]. Brom [66], jod [80], Fe(III) jedinjenja [43,79,92], metalni helat/O₂ [78], tetrahlorzlatna kiselina [91], vodonik-peroksid bez katalizatora [86] i sa peroksidazom iz rena [87,88,106], *cis*-bisglicinato-Cu(II)-monohidrat/Co(II)-dionmonoksim [90], srebro-nitrat [91] i natrijum-dihromat [117] su povremeno korišćeni. Oksidativna polimerizacija *p*-supstituisanih anilina u prisustvu enzima kao katalizatora takođe je korišćena [63,87–89,106]. Određivanja raspodele molarnih masa pokazala su da su oligomeri, a ne polimeri, proizvodi oksidativne polimerizacije *p*-supstituisanih anilina.

1.5. Oksidativna polimerizacija 1-aminonaftalena i njegovih derivata

Polimeri 1-aminonaftalena [118–124] i njegovih derivata kao što su *N*-fenil-1-aminonaftalen [125,126], 1,5-diaminonaftalen [127–129], 1,8-diamino-naftalen [130], 5-amino-1-naftol [131–140], 5-amino-2-naftol [141], 5-amino-1,4-naftohinon [142], 2-metil-5-amino-1,4-naftohinon [143,144], 5-amino-1-naftiloksi-sirćetna kiselina [145], 5-amino-1-naftiloksi-difluorsirćetna kiselina [145], 3-(5-aminonaftiloksi)-1-propansulfonska kiselina [145] i natrijum 4-amino-3-hidroksinaftalen-1-sulfonat [146], postali su predmet povećane pažnje u poslednje dve decenije. Ovi polimeri su predloženi kao materijali koji se mogu upotrebiti u zaštiti od korozije [139,147,148], sensorima [120,121,149–151], elektrokatalizatorima [129,137], adsorbentima [118] i u elektrochromnim uređajima [123,131,133].

1.5.1. Oksidativna polimerizacija 4-amino-3-hidroksinaftalen-1-sulfonske kiseline

Novi poluprovodni, elektroaktivni polimerni materijali, koji su rastvorni u vodi, nedavno su bili sintetizovani elektrohemijском polimerizacijom 4-amino-3-hidroksinaftalen-1-sulfonata (AHNSA–Na) u vodenom rastvoru [146]. Gel-propusna hromatografija (GPC) dokazala je prisustvo oligomernih lanaca sa molarnim masama do ~6300 g/mol i utvrdila da su oligomeri od oktamera do dodekamera predominantne vrste. FTIR i NMR (^1H i ^{13}C) spektroskopski nalazi, koji su ukazali na stvaranje novih kovalentnih veza naftalenskog prstena u poli(AHNSA–Na), korelisani su sa preovlađujućim načinima kovalentnog povezivanja monomernih jedinica koji su teorijski utvrđeni primenom PM3 semi-empirijskih kvantno-mehaničkih izračunavanja. Na osnovu ovih istraživanja, pronađeno je da se poli(AHNSA–Na) sastoji uglavnom od dimernih jedinica formiranih N–C6 i N–C8 povezivanjem. Paramagnetna priroda poli(AHNSA–Na) dokazana je elektronskom paramagnetnom rezonantnom spektroskopijom (EPR), a redoks aktivnost potvrđena je cikličnom voltametrijom. Odnos

intenziteta dve nove trake u UV–vis spektru koje su pripisane polaronskom (delokalizovani poli(katjon-radikal)) i bipolaronskom obliku poli(AHNSA–Na) i prisustvo naftoiminohinonoidnih i benzenoidnih segmenata, detektovanih FTIR i Raman spektroskopijom, ukazali su na to da su delimično i potpuno oksidovani bipolaronski oblici poli(AHNSA–Na) preovlađujući.

1.6. Oksidativna polimerizacija aromatičnih diamina

Polimeri i oligomeri karbocikličnih arildiamina (fenilendiamina [47,52,65–91,152], aminodifenilamina [92–103], diaminonaftalena [127–130,153–157], diaminoantrahinona [158–162], benzidina [46–54], supstituisanih benzidina [104] i naftidina [163]) i heterocikličnih arildiamina (diaminopiridina [164,165], diaminofenazina [166], diaminoakridina [167] i diaminokarbazola [168]) dobijaju sve veću pažnju naučne javnosti u toku poslednje dve decenije [169]. Određivanja raspodele molarnih masa pokazala su da su proizvodi oksidativne polimerizacije arildiamina mnogo češće oligomerne nego polimerne prirode. Arildiamini su podložni oksidativnoj polimerizaciji putem oksidacije jedne ili obe amino-grupe dajući linearne poli(aminoarilamine), polimere/oligomere koji sadrže fenazinske jedinice i “lestvičaste” polifenazine. Poli(arildiamini) su pokazali elektroaktivnost [170], visoku selektivnost prema raznovrsnim elektroaktivnim vrstama [171,172], jedinstveni elektrohromizam [173], linearnu osetljivost elektroprovodljivosti na vlagu [174], kontrolisane promene elektroprovodljivosti sa promenom temperature [175] i jačine spoljnog električnog polja [176], visoku osetljivost polimer-modifikovanih elektroda prema biosupstancama pri ekstremno niskim koncentracijama [177,178], dobre karakteristike u detektovanju elektroneaktivnih anjona [179], izražene elektrokatalitičke osobine [180,181], efikasnu adsorpciju jona teških metala [182–186], jako prijanjanje na metalne površine [187], antikorozivne osobine [148] i veliki električni kapacitet [188,189].

1.6.1. Oksidativna polimerizacija fenilendiamina

Polifenilendiamini su najčešće izučavani poliarildiamini [47,52,65–91,152]. Fenilendiamini su veoma podložni oksidativnoj polimerizaciji putem oksidacije jedne ili obe amino-grupe dajući linearne azopolimere, poliaminoaniline, “lestvičaste” polifenazine i polimere koji sadrže fenazine i iminohinonoidne strukturne jedinice. Određivanja raspodele molarnih masa pokazala su da su proizvodi oksidativne polimerizacije arildiamina mnogo češće oligomerne nego polimerne prirode, sa molarnim masama ispod 10000 g/mol. Zbog njihove složene molekulske strukture, polifenilendiamini su pokazali jedinstvene karakteristike redoks-aktivnih oligomera i mogućnost raznovrsne primene u elektrokatalizatorima, senzorima i uklanjanju jona teških metala. Mehanizmi formiranja polifenilendiamina su i dalje predmet naučnih rasprava.

1.6.2. Oksidativna polimerizacija *p*-fenilendiamina

Pre jednog veka bilo je smatrano da su proizvodi jednoelektronske oksidacije *p*-fenilendiamina (PDA) slobodni radikali (Wurster-ove boje/soli) koji mogu da polimerizuju u dovoljno koncentrovanim rastvorima na niskoj temperaturi ili u čvrstom stanju [65]. Hemijske [52,66,69,78–86,88,90,91] i elektrohemijske [47,67–77] oksidativne polimerizacije bile su često korišćene u sintezi poli(*p*-fenilendiamina) (PPDA), dok su oksidativne polimerizacije katalizovane enzimima retko korišćene [88,89]. Amonijum- i kalijum-peroksidisulfat su bili uobičajeno korišćena oksidaciona sredstva [52,69,80–85]. Brom [66], jod [80], Fe(III) helati [79], metalni helat/O₂ [78], tetrahlorozlatna kiselina [91], vodonik-peroksid bez katalizatora [86] i sa peroksidazom iz rena [88], kao i *cis*-bis-glicinato Cu(II)-monohidrat/Co(II)-dion-monoksim [90] povremeno su korišćeni. Polimerizacije su najčešće vršene u kiselim vodenim rastvorima. Treba napomenuti da je vazdušni kiseonik, koji je prisutan u rastvorima, dovoljan za hemijsku oksidativnu polimerizaciju bez prisustva bilo kakvog katalizatora

i/ili ko-oksidacionog sredstva. Na primer, PDA može da polimerizuje do poluprovodnog PPDA u ključalom vodenom rastvoru sirćetne kiseline [80]. U zavisnosti od primenjene metode sinteze, dato je nekoliko predloga molekulske strukture PPDA: lestvičasta struktura sa kondenzovanim fenazinskim prstenovima [69], iminohinonoidna struktura nalik Bandrowski bazi [85], linearna struktura sa hidrazo [88] i azo vezama [78] i emeraldin-so oblik PANI [72].

1.6.3. Oksidativna polimerizacija diaminoakridina

Postoji samo jedno saopštenje u vezi elektropolimerizacije etakridina (2-etoksi-6,9-diaminoakridin) primenom potenciostatske metode kao i metode ciklične voltometrije [167], međutim, bez strukturne karakterizacije dobivenog filma poli(etakridina) na Pt elektrodi. Glukoza-oksidaza je bila istovremeno ugrađena u polimerni matriks poli(etakridina), u cilju proizvodnje glukoznog senzora koji je pokazao dobru stabilnost i brzi amperometrijski odgovor na glukozu [167].

2. CILJ RADA

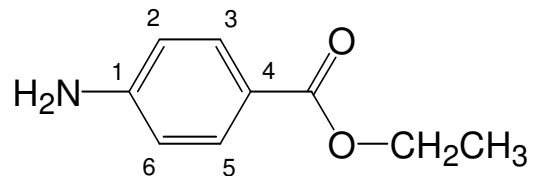
Cilj ove doktorske teze je uporedna teorijska i eksperimentalna studija hemijskih oksidativnih polimerizacija različitih karbocikličnih i heterocikličnih arilamina, upotrebom jednoelektronskih i dvoelektronskih oksidacionih sredstava u vodenim rastvorima, koje vode stvaranju novih funkcionalnih oligo/poliarilamina.

Posebna pažnja je posvećena izučavanju oksidacije i/ili oksidativne polimerizacije arilamina sa APS pošto ovo oksidaciono sredstvo može delovati, u zavisnosti od prirode redukcionog sredstva, kao jedno- ili dvoelektronsko oksidaciono sredstvo. S obzirom na uočene nedostatke klasičnog Behrman-ovog mehanizma Boyland-Sims-ove oksidacije, u okviru ove doktorske teze jedan od zadataka bio je teorijsko izučavanje mehanizma Boyland-Sims-ove oksidacije anilina, dvanaest C-supstituisanih anilina (2-metilanilin, 3-metilanilin, 4-metilanilin, 2,6-dimetilanilin, antranilna kiselina, 4-aminobenzoeva kiselina, sulfanilna kiselina, sulfanilamid, 4-fenilanilin, 4-bromanilin, 3-hloranilin i 2-nitroanilin) i tri N-supstituisana anilina (N-metilanilin, difenilamin, and N,N-dimetilanilin) sa $S_2O_8^{2-}$ u baznim vodenim rastvorima primenom AM1 i RM1 semi-empirijskih kvantno-hemijskih metoda. Teorijska predviđanja mehanizma Boyland-Sims-ove oksidacije, zasnovana na semi-empirijskim kvantno-hemijskim AM1 i RM1 rezultatima, upoređena su sa odgovarajućim eksperimentalnim podacima za Boyland-Sims-ovu oksidaciju anilina, C- i N-supstituisanih anilina, prikupljenih iz literature koja obuhvata poslednjih šest decenija. U cilju boljeg razumevanja mehanizma nastajanja i molekulske strukture nerastvornih oligomernih/polimernih proizvoda Boyland-Sims-ove oksidacije, ispitana je takođe i regioselektivnost reakcija anilina i C-supstituisanih primarnih i sekundarnih anilina sa njihovim nitrenijum-katjonima u baznim vodenim rastvorima, kao i reakcije arilnitrenijum-katjona sa molekulima vode i hidroksidnim anjonima.

U okviru ove doktorske teze definisan je čitav niz specifičnih istraživačkih zadataka vezanih za sintezu i karakterizaciju novih oligo/poliarilamina. Ispitana je mogućnost sinteze rastvorne, preradive i elektroprovodne PANI emeraldin soli oksidacijom anilinjum-5-sulfosalicilata (ANLSSA) sa APS u vodi. So ANLSSA

izabrana je kao potencijalni monomer za efikasnu i jednostavnu sintezu rastvorne, preradive i elektroprovodne PANI emeraldin soli sa funkcionalizovanim dopant anjonom, najviše zbog toga što je SSA, slično svim drugim do sada upotrebljenim sulfonskim kiselinama (kamforsulfonska kiselina i dr.), izvrstan donor protona, tj., jaka kiselina ($pK_{a1} < 1$) za koju se očekivalo da formira stabilne soli sa PANI emeraldin bazom. Pošto se SSA anjon lakše oksiduje nego anilinium-katjon [26–28], očekivano je da će, pored uobičajenih jonskih interakcija PANI polikatjona i SSA dopant anjona, doći do kovalentnog vezivanja SSA za PANI lance, što bi trebalo da dovede do povećane rastvorljivosti PANI.SSA u polarnim rastvaračima u odnosu na neke druge soli PANI emeraldin baze i sulfonskih kiselina. Takođe treba napomenuti da dobro poznata nepoželjna hidroliza PANI emeraldin soli može biti inhibirana delovanjem karboksilne grupe SSA, koja omogućava da je PANI.SSA stabilnija prema degradaciji u baznim uslovima od običnih PANI emeraldin soli. Uzimajući u obzir činjenicu da različiti supstituisani fenoli deluju kao odlični “sekundarni dopanti” [190], proističe zanimljiva mogućnost da SSA, kao supstituisani fenol, može imati i korisni sekundarni doping efekat i time pozitivni uticaj na elektroprovodne osobine PANI emeraldin soli.

Prema našim saznanjima do sada nije publikovan nijedan rad u vezi sa oksidativnom polimerizacijom/oligomerizacijom benzokaina (4-karbetoksi-anilin), dobro poznatog *p*-supstituisanog anilinskog anestetika [191] (slika 1).



Slika 1. Benzokain

Mogućnost sinteze oligomera/polimera benzokaina posebno je interesantna pošto je istraživački tim kompanije Hoffmann-La Roche Inc. dokazao da polimeri koji sadrže strukturne jedinice prokaina (derivata benzokaina) pokazuju lokalno anestetičko i anti-aritmičko dejstvo slično monomeru, ali sa značajno produženim vremenom delovanja [192]. Zbog toga je sinteza oligomera/polimera benzokaina putem oksidativne polimerizacije benzokaina sa APS u vodenom rastvoru hlorovodonične kiseline postavljena kao jedan od specifičnih zadataka ove doktorske teze. U cilju boljeg razumevanja mehanizma nastajanja i preciznijeg određivanja glavnih strukturnih jedinica oligomera/polimera benzokaina, u okviru ove doktorske teze primenjen je objedinjen teorijsko-eksperimentalni pristup zasnovan na AM1/COSMO i RM1/COSMO modelovanju mehanizma oksidacije benzokaina, sa jedne strane, i karakterizaciji proizvoda oksidativne polimerizacije benzokaina primenom gel-propusne hromatografije, skenirajuće elektronske mikroskopije, FTIR i EPR spektroskopije, elementalne analize i merenja elektroprovodljivosti, sa druge strane.

Pored ispitivanja hemijske oksidativne polimerizacije benzokaina, kao *p*-supstituisanog anilina, izučavana je takođe i hemijska oksidativna polimerizacija *p*-fenilendiamina (PDA) sa srebro-nitratom. Semi-empirijska kvantno-hemijska studija mehanizma oksidativne polimerizacije PDA sa AgNO₃ u kiselim vodenim rastvorima urađena je po prvi put. Rezultati kvantno-hemijskih izračunavanja korelisani su sa rezultatima analize molekulske strukture polimera PDA (PPDA), urađene od strane drugih autora, zasnovane na UV-Vis, FTIR i Raman spektrima.

Specifičnost 4-amino-3-hidroksinaftalen-1-sulfonske kiseline (AHNSA) kao supstituisanog aminonaftalenskog monomera zasnovana je na činjenici da su *para*-položaj i oba *orto*-položaja u odnosu na amino-grupu blokirani za poznate polimerizacione reakcione puteve aromatičnih amina. Prema našim saznanjima, pre naše studije nije postojao nijedan publikovan rad posvećen hemijskoj oksidativnoj polimerizaciji AHNSA. Zadatak ovog rada bio je, sa jedne strane da se ispita mogućnost sinteze homopolimera AHNSA u vodenj sredini primenom standardne oksidativne hemijske polimerizacije arilamina sa APS, a sa druge strane da se izuči uticaj kompleksne kiselinsko-bazne ravnoteže AHNSA u vodenim rastvorima na mehanizam polimerizacije, raspodelu molarnih masa, molekulsku strukturu, električnu

provodljivost i rastvorljivost sintetizovanih novih oligomernih/polimernih materijala. Posebna pažnja posvećena je određivanju preovlađujućih reakcija kuplovanja između monomernih AHNSA jedinica, naročito odnosu oksidativnog kuplovanja putem amino-grupe i oksidativnog kuplovanja preko fenolne grupe.

Osim hemijskih oksidativnih polimerizacija karbocikličnih arilamina ispitivana je i mogućnost sinteze nekih novih poli(heterocikličnih arilamina). Fokus ovih istraživanja je jednim delom bio usmeren na poznatu fluorescentnu boju akriflavin-hidrohlorid, antiseptički agens za kožu i mukozne membrane, kao do sada neispitan heterociklični arildiaminski monomer. Kao i u slučaju najvećeg broja poliarildiamina, koji su sintetizovani elektrohemijском polimerizacijom odgovarajućeg arildiamina, pre naše studije nije bilo nijednog publikovanog rada posvećenog hemijskoj oksidativnoj polimerizaciji akriflavina. U okviru ove doktorske teze, jedan od zadataka bio je da se ispita mogućnost hemijske oksidativne polimerizacije akriflavin-hidrohlorida u vodenom rastvoru, kao i da se izuči uticaj molskog odnosa oksidaciono sredstvo/monomer na raspodelu molarnih masa, molekulsku strukturu i električnu provodljivost novih sintetizovanih poliakriflavina. Naročita pažnja je posvećena određivanju dominantnih načina povezivanja monomernih jedinica upotrebom semi-empirijskih kvantno-hemijskih izračunavanja.

U okviru izučavanja hemijskih oksidativnih polimerizacija heterocikličnih arilamina, zadatak rada takođe je bio i ispitivanje oksidacije etakridin-laktata sa APS u vodenom rastvoru, karakterizacija proizvoda oksidacije i izučavanje mehanizma polimerizacije primenom semi-empirijskih AM1 i RM1 kvantno-hemijskih metoda. Posebna pažnja je posvećena ispitivanju uticaja molskog odnosa oksidaciono sredstvo/monomer na fizičko-hemijske osobine proizvoda oksidacije. Glavne strukturne karakteristike proizvoda oksidativne polimerizacije etakridina, određene na osnovu FTIR, EPR i UV-Vis spektroskopskih metoda, korelisane su sa molekulskom strukturom preovlađujućih dimera etakridina, predviđenom na osnovu kvantno-hemijskih izračunavanja.

3. EKSPERIMENTALNI I TEORIJSKI DEO

3.1. Hemikalije

Anilin (p.a., $\geq 99,5\%$, Centrohem) destilovan je pod sniženim pritiskom i čuvan pod argonom ili azotom pre upotrebe. Benzokain (extra pure, 99,9%, Centrohem), 4-amino-3-hidroksinaftalen-1-sulfonska kiselina (AHNSA) (Lachema, p.a.), akriflavin-hidrochlorid (Centrohem, p.a.), koji predstavlja smešu 3,6-diamino-10-metilakridinijum- (akriflavin) i 3,6-diaminoakridin- (proflavin) hidrochlorida, etakridin-laktat (extra pure, 99,9%, Centrohem), APS (p.a., $\geq 99\%$, Centrohem), 5-sulfosalicilna kiselina dihidrat (p.a., $\geq 98\%$, Centrohem), 2-propanol, etanol, dietil-etar, aceton, hlorovodonična kiselina (0.1 M standardni rastvor, Centrohem), sumporna kiselina (p.a., 96%, Centrohem) i dimetil-sulfoksid (DMSO) (p.a., 99,9%, Centrohem) bili su analitičke čistoće i korišćeni su bez prečišćavanja.

3.2. Sinteza ANI.SSA

Monomer, ANI.SSA, sintetizovan je sporim dodavanjem anilina (9,0 g), uz mešanje, u rastvor SSA-dihidrata (25,0 g) u 2-propanolu (50,0 g). Talog ANI.SSA je filtriran, ispiran dietil-etrom i sušen na vazduhu. Sirovi ANI.SSA prečišćen je rekristalizacijom iz etanola. Na taj način dobijen je beli kristalni prah ANI.SSA.

3.3. Oksidacija ANI.SSA sa APS u vodi

Hemijska oksidativna polimerizacija ANI.SSA izvedena je dodavanjem rastvora oksidacionog sredstva (2, mmol APS u 5 ml destilovane vode) u rastvor monomera (2 mmol ANI.SSA u 15 ml destilovane vode (pH = 1,90)). Reakciona smeša ostavljena je da se meša, korišćenjem magnetne mešalice, na sobnoj temperaturi u toku 36 h. Tamno

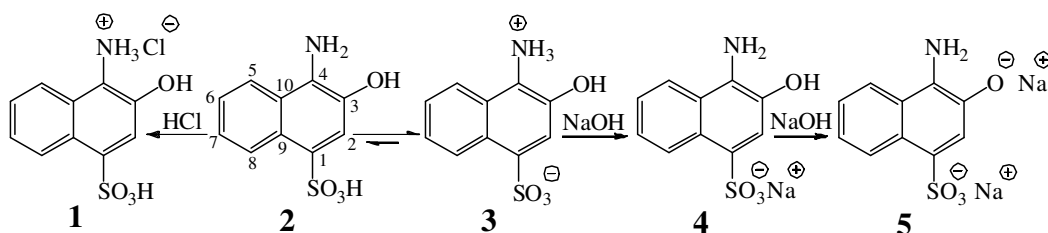
zeleni talog PANI.SSA je filtriran i ispiran prvo sa 10 ml vodenog rastvora 1M SSA, a zatim sa 25 ml acetona i 25 ml dietil-etra. Dobijeni PANI.SSA sušen je u vakuumu na sobnoj temperaturi u toku 3 h. Jedan deo PANI.SSA deprotonovan je sa 0,5 M NaOH u višku u toku 1 h, i tako dobijena PANI baza je procedena na filteru, isprana destilovanom vodom i sušena pod vakuumom na sobnoj temperaturi u toku 3 h. Prinos PANI je 82,2 %.

3.4. Oksidacija benzokaina sa APS u kiselom vodenom rastvoru

Oksidacija benzokaina izvršena je sa APS kao oksidacionim sredstvom pri molskom odnosu APS/monomer = 1,25. Rastvor oksidacionog sredstva (2,85 g APS u 20 ml destilovane vode) sipan je u rastvor monomera (1,65 g benzokaina u 100 ml 0,1 M HCl) i reakciona smeša ostavljena je da se meša u toku 48 h, na 20 °C. Tamno braon talog sakupljen je na filteru, ispran sa 0,01 M HCl i osušen u vakuumu na 60 °C u toku 3 h.

3.5. Oksidacija AHNSA, AHNSA-HCl, AHNSA-Na i AHNSA-Na₂ sa APS u vodi

Hemijska polimerizacija AHNSA (shema 2, **2**) i njenih soli (shema 2, **1**, **4** i **5**) sprovedena je u vodi na sobnoj temperaturi, koristeći konstantni molski odnos APS/monomer 1,25.

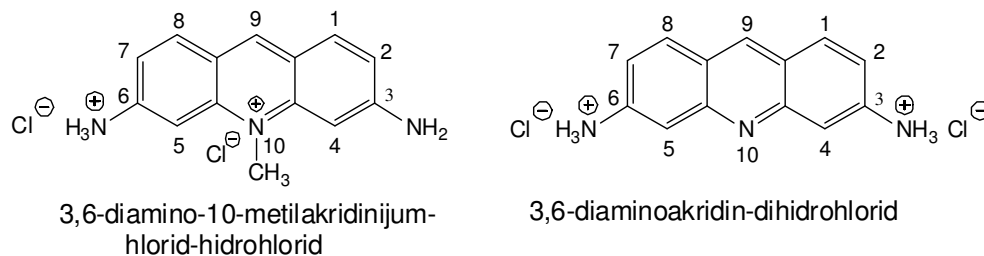


Shema 2. Kiselinsko-bazna ravnoteža AHNSA (**2**), njenog dipolarnog zwitter-jonskog oblika (**3**), AHNSA-HCl (**1**), AHNSA-Na (**4**) i AHNSA-Na₂ (**5**).

Uzorak poliAHNSA sintetizovan je dodavanjem rastvora oksidacionog sredstva (2,85 g APS u 25 ml destilovane vode) u suspenziju monomera (2,39 g AHNSA u 25 ml destilovane vode) uz mešanje. Uzorak poli(AHNSA-HCl) sintetizovan je dodavanjem, uz mešanje, rastvora oksidacionog sredstva (2,85 g APS u 25 ml 1 M HCl) u suspenziju 2,39 g AHNSA u 25 ml 1 M HCl. Sinteza uzorka poli(AHNSA-Na), polazeći od *in-situ* sintetizovane AHNSA mono-natrijumove soli kao monomera (shema 2, 4), izvršena je dodavanjem rastvora oksidacionog sredstva (2,85 g APS u 25 ml destilovane vode) u rastvor 2,9 g AHNSA u 25 ml 0,4 M NaOH. Uzorak poli(AHNSA-Na₂) sintetizovan je polazeći od *in-situ* sintetizovane AHNSA di-natrijumove soli kao monomera (shema 2, 5), dodavanjem rastvora oksidacionog sredstva (2,85 g APS u 25 ml destilovane vode) u rastvor 2,39 g AHNSA u 25 ml 0,8 M NaOH. Reakcione smeše su ostavljene, uz mešanje, na sobnoj temperaturi u toku 7 dana i posle toga filtrirane. Crni polimerni talozi su ispirani destilovanom vodom i sušeni u vakuumu 2 h na 80 °C.

3.6. Oksidacija akriflavin-hidrohlorida sa APS u vodi

Hemijska oksidativna polimerizacija izvršena je u vodenom rastvoru na sobnoj temperaturi, koristeći molski odnos oksidaciono sredstvo (APS)/monomer u opsegu 1,25 – 2,50. Uzorci poliakriflavina sintetizovani su dodavanjem rastvora oksidacionog sredstva (5,0, 7,5 ili 10,0 mmol APS u 10 ml destilovane vode) u rastvor monomera (slika 2) (4,0 mmol akriflavin-hidrohlrid u 20 ml destilovane vode) uz mešanje. Reakcione smeše ostavljene su, uz mešanje, na sobnoj temperaturi u toku 48 h, a zatim filtrirane. Istaloženi tamno braon polimerni talozi ispirani su tri puta sa po 40 ml 0,01 M HCl i sušeni u vakuumu 3 h na 60 °C.



Slika 2. Akriflavin-hidrohlid i proflavin-hidrohlid.

3.7. Oksidacija etakridin-laktata sa APS u vodi

Oksidacija etakridin-laktat-1-hidrata izvršena je sa APS kao oksidacionim sredstvom pri molaskom odnosu APS/monomer 1,25 i 2,5. Proizvodi polimerizacije etakridin-laktata označeni su kao Oligoetakridin-1 (APS/monomer = 1,25) i Oligoetakridin-2 (APS/monomer = 2,5). Rastvor oksidacionog sredstva koji je sadržavao 2,85 ili 5,70 g APS u 20 ml destilovane vode sipan je u rastvor monomera (3,61 g etakridin-laktat-1-hidrata u 250 ml 0,1 M HCl) i reakciona smeša ostavljena je, uz mešanje 48 h, na 20 °C. Tamno braon talozi oksidacionih proizvoda sakupljeni su na filter papiru, isprani sa 0,01 M HCl i sušeni u vakuumu na 60 °C u toku 3 h.

3.8. Karakterizacija

Elementalna analiza (C, H, N, S, Cl) urađena je upotrebom Perkin Elmer CHNS/O Analyzer 2400 u slučaju oligobenzokaina i oligoetakridina.

¹H i ¹³C NMR Spektri ANI.SSA snimljeni su na 200/50 MHz sa tetrametilsilanom (TMS) kao internim standardom na Varian “Gemini 200” spektrometru u D₂O.

Hemijska pomeranja izražena su u ppm vrednostima u odnosu na tetrametilsilan (TMS) kao unutrašnji standard.

Infracrveni spektri praškastih uzoraka ANI.SSA i PANI.SSA dispergovanih u KBr tablete snimljeni su pomoću Perkin Elmer FT-IR 1725X spektrometra u opsegu talasnih brojeva 400–4000 cm^{-1} . Infracrveni spektri praškastih uzoraka oligobenzokaina i oligoetakridina dispergovanih u KBr tableti snimljeni su Thermo Nicolet NEXUS 870 FTIR spektrometrom sa DTGS TEC detektorom u opsegu talasnih brojeva 400–4000 cm^{-1} sa 64 prolaza po spektru i rezolucijom od 2 cm^{-1} . Spektri su korigovani na prisustvo ugljen-dioksida i vlage na optičkom putu. IR Spektri praškastih uzoraka monomera AHNSA i njegovih sintetizovanih polimera snimljeni su pomoću IR spektrofotometra Perkin Elmer 983 G u opsegu 250 – 4000 cm^{-1} u KBr. FTIR Spektri akriflavin-hidrohlorida i sintetizovanih poliakriflavina snimljeni su pomoću FTIR spektrometra MIDAC M 2000 Series Research Laboratory, u opsegu talasnih brojeva 400 – 4000 cm^{-1} , sa rezolucijom od 4 cm^{-1} . Praškasti uzorci dispergovani u KBr kompresovani su u tablete.

EPR Spektri čvrstih uzoraka oligobenzokaina i oligoetakridina snimljeni su na sobnoj temperaturi pomoću EPR spektrometra Varian E104-A sa X-trakom (9,3 GHz) pod sledećim uslovima: modulaciona amplituda od 1 G, modulaciona frekvencija od 100 kHz i mikrotalasna snaga od 10 mW. Spektri su analizirani korišćenjem EW softvera (Scientific Software).

Molekulske mase sintetizovanih uzoraka određivane su metodom GPC koristeći kolonu 500 × 8 mm Labio GM 1000 u slučaju uzoraka PANI.SSA, poli(AHNSA), oligobenzokaina i oligoetakridina, a kolonu SH LF-804 u slučaju uzoraka poliakriflavina. U svim određivanjima korišćen je *N*-metil-2-pirolidon kao mobilna faza, toluen kao unutrašnji standard i spektrofotometrijska detekcija na talasnim dužinama od 290, 436, 500 i 546 nm kod uzoraka PANI.SSA, poli(AHNSA), poliakriflavina i oligobenzokaina/oligoetakridina, redom. Uzorci za GPC pripremani su rastvaranjem 10 mg oligomernog/polimernog uzorka u 5 ml *N*-metil-2-pirolidonu koji je sadržavao 100 mg trietanolamina za deprotonovanje uzorka i poboljšanje njegove rastvorljivosti. Mobilna faza, *N*-metil-2-pirolidon, sadržavala je takođe 0,5 % litijum-

bromida radi sprečavanja agregacije. Brzina protoka je bila 1 ml min⁻¹. GPC podaci obrađeni su softverima CSW1.7 i GPC za Win.

Električna provodljivost oligomernih/polimernih praškastih uzoraka, kompresovanih između klipova od nerđajućeg čelika, u okviru kalupa izolovanog tvrdom plastikom, merena je na sobnoj temperaturi pomoću ac mosta Wayne Kerr Universal Bridge B 224 na fiksnoj frekvenciji u opsegu 1,0-1,5 kHz. U toku merenja održavan je konstantan pritisak od 124 MPa.

Termalna analiza urađena je termoanalitičkim uređajem TA Instruments Model SDT 2960, u vazduhu, pri protoku gasa 90 ml min⁻¹ i brzini grejanja 15 °C min⁻¹, u intervalu temperatura od sobne do 800 °C.

Za karakterizaciju morfologije uzoraka oligobenzokaina, oligoetakridina i poliakriflavina korišćen je skenirajući elektronski mikroskop (SEM) marke JEOL JSM 6460 LV. Pre SEM merenja, praškasti materijal deponovan je na lepljivu traku koja je fiksirana na držač i zatim prekrivena tankim slojem zlata jonskim prskanjem pomoću uređaja BAL-TEC SCD 005 Sputter Coater.

3.9. Kvantno-hemijske metode

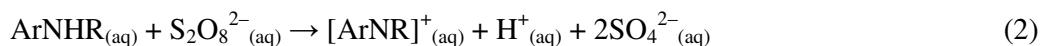
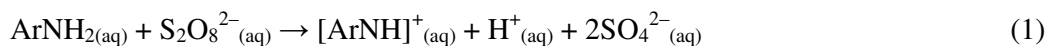
Semiempirijske kvantno-hemijske AM1 [193] i PM3 [194] metode (uključene u molekulsko-orbitalni program [195] MOPAC 97, deo Chem3D Pro 5.0 softverskog paketa, CambridgeSoft Corporation), kao i RM1 metoda [196] (poboljšana/reparametrisovana verzija AM1, uključena u MOPAC 2009) korišćene su za izračunavanje molekulskih orbitala, jonizacionih potencijala, toplota nastajanja (ΔH_f), raspodele naelektrisanja i raspodele gustine spina ispitivanih molekula, jona i slobodnih radikala. AM1 i PM3 metode su dovoljno precizne da se na osnovu njih mogu predvideti osobine molekula, jona i slobodnih radikala, i dovoljno brze da omogućavaju izučavanje velikih molekula kao što su oligomeri arilamina i njihovih intermedijera [26,28,29,95,146,166,197]. U okviru kvantno-hemijske studije fokusirane na torzione uglove između aromatičnih prstenova, za koje je poznato da utiču u velikoj meri na elektronske i optičke osobine konjugovanih polimera, Dávila i saradnici su sugerisali da je AM1 metoda bolja u odnosu na PM3 metodu u slučaju oligomernih lanaca koji sadrže

aromatične prstenove [197]. Semiempirijska kvantno-hemijska studija Ćirić-Marjanović i saradnika [26] jasno je pokazala izuzetno značajan uticaj solvatacije na kiselinsko-bazne i oksido-redukционе osobine anilina, njegovih reaktivnih vrsta, koje nastaju oksidacijom/elektron transferom, i njegovih oligomera. Zbog toga su solvatacioni efekti uzeti u obzir korišćenjem COSMO metode u cilju aproksimacije uticaja vode na osobine ispitivanih molekula, jona i slobodnih radikala [198]. Urađena je konformaciona analiza svih predviđenih intermedijera. Sterna energija je minimizovana korišćenjem MM2 metode molekulske mehanike [199]. Semiempirijska kvantno-hemijska izračunavanja intermedijera rađena su za njihove najstabilnije konformere. Optimizacija geometrije vršena je korišćenjem Eigenvector Following (EF) procedure [200]. Hartree-Fock-ova metoda sa ograničenjem korišćena je za molekulske i jonske strukture, a Hartree-Fock-ova metoda bez ograničenja korišćena je u slučaju slobodnih radikala.

4. REZULTATI I DISKUSIJA

4.1. Semi-empirijska kvantno-hemijska studija mehanizma Boyland-Sims-ove oksidacije

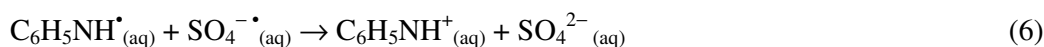
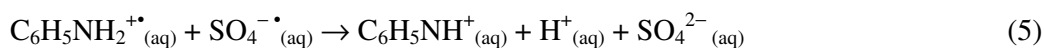
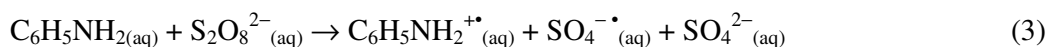
Reakcije oksidacije anilina odvijaju se na dva fundamentalno različita načina. Oksidaciono sredstvo može da bude ili donor kiseonika molekulu anilina ili akceptor elektrona/vodonikovog atoma iz anilina [201]. Dobro poznati efikasni donori kiseonika su vodonik-peroksid, perfosforna kiselina, Caro-ova kiselina (peroksomonosumporna kiselina) i perkarboksilne kiseline (persirćetna, trifluorpersirćetna, perbenzoeva, itd.) [201]. Peroksidisulfat-anjon je jedan od najjačih poznatih elektron-akceptora (+2,0–2,1 V vs. NHE) [202]. U zavisnosti od prirode redukcionog sredstva, $S_2O_8^{2-}$ se ponaša kao jednoelektronsko oksidaciono sredstvo ($Fe^{2+} + S_2O_8^{2-} \rightarrow Fe^{3+} + SO_4^{\cdot-} + SO_4^{2-}$, $Cl^- + S_2O_8^{2-} \rightarrow Cl^{\cdot} + SO_4^{\cdot-} + SO_4^{2-}$), ili dvoelektronsko oksidaciono sredstvo ($Pb^{2+} + S_2O_8^{2-} + 2H_2O \rightarrow PbO_2 + 4H^+ + 2SO_4^{2-}$). Pošto je poznato da se arilamini lako oksiduju blagim jednoelektronskim oksidacionim sredstvima koja nisu donori kiseonika (Fe^{3+} , +0,77 V vs. NHE) [202], vodeći tako nesumnjivo do stvaranja odgovarajućih katjon-radikala arilamina, u mnogim publikovanim radovima u poslednje dve decenije u oblasti elektroprovodnih polimera bilo je pretpostavljeno da katjon-radikali arilamina nastaju u inicijalnoj fazi oksidativne polimerizacije arilamina sa $S_2O_8^{2-}$, kao jakim oksidacionim sredstvom. Nasuprot ove često korišćene mehanicističke sheme, koja zanemaruje Behrman-ove eksperimente sa hvatačima slobodnih radikala u Boyland-Sims-ovoj oksidaciji [6], semi-empirijske kvantno-hemijske studije [26,28,29,95,166] pokazale su da su arilnitrenijum-katjoni $[ArNH]^+$, hidratizani protoni i sulfatni anjoni (reakcije 1–2) početni proizvodi dvoelektronske oksidacije primarnih i sekundarnih arilamina sa $S_2O_8^{2-}$ u vodenom rastvoru :



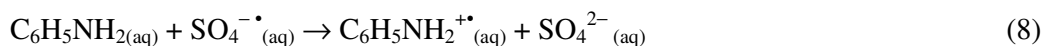
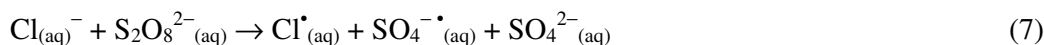
Treba napomenuti da su pre dve decenije, na osnovu spektroelektrohemijskih dokaza inicijalnog formiranja anilinnitrenijum-katjona u toku anodne oksidacije anilina [203,204], Wei i saradnici pretpostavili da se anilinnitrenijum-katjoni inicijalno formiraju u toku oksidativne polimerizacije anilina sa $S_2O_8^{2-}$ u kiselim reakcionim

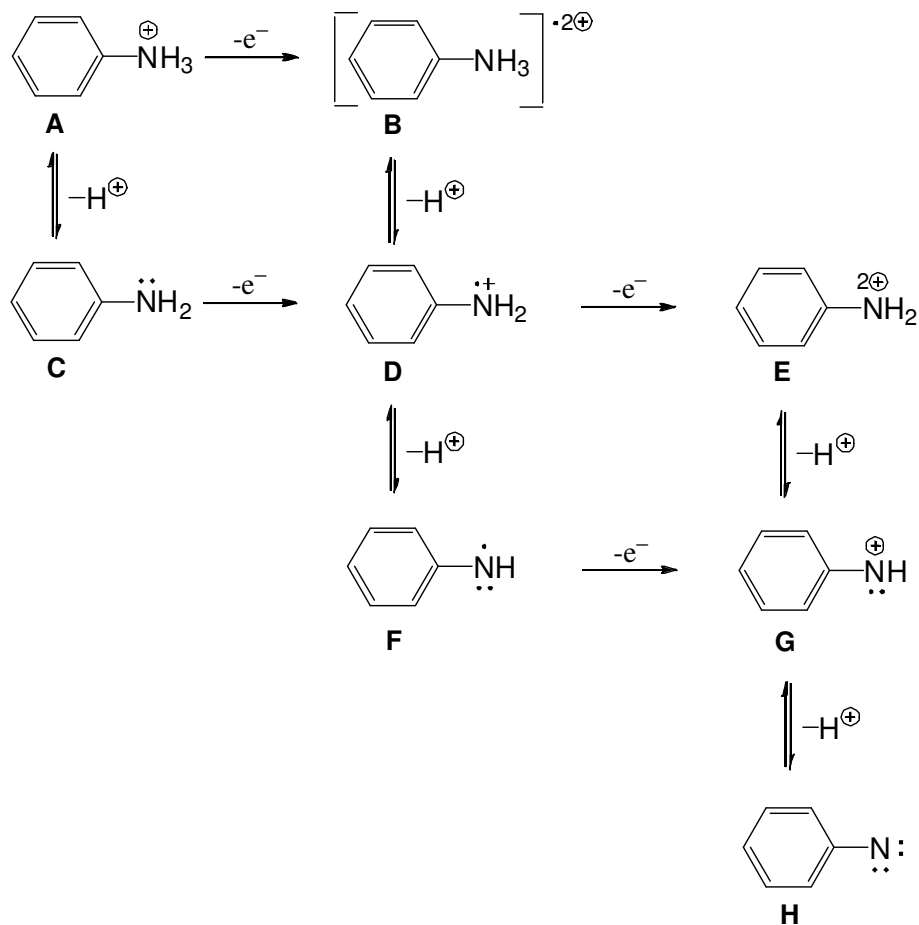
uslovima [205,206]. Oni su dokazali predominantno formiranje 4-aminodifenilamina u fazi dimerizacije i pretpostavili da se njegovo formiranje odvija putem elektrofilne aromatične supstitucione reakcije anilina sa $C_6H_5NH^+$ [205,206].

Nedavna semi-empirijska kvantno-hemijska izračunavanja [26], zasnovana na modifikovanom Epiotis-ovom uslovu $|E_{HOMO(D)} - E_{LUMO(A)}| < |E_{HOMO(A)} - E_{LUMO(D)}|$ koji definiše molekulske-orbitalne ograničenja pod kojima je redoks-proces između dve vrste D (elektron-donor, redukciono sredstvo) i A (elektron-akceptor, oksidaciono sredstvo) moguć [207], pokazala su da slobodno-radikalske vrste formirane jedno-elektronskom oksidacijom anilina [$C_6H_5NH_2^{+\bullet}/C_6H_5NH^{\bullet}$, $pK_a(C_6H_5NH_2^{+\bullet}) = 7,1$, shema 3] [208,209], mogu biti lako oksidovane sa $SO_4^{\bullet-}$, koji predstavlja jače oksidaciono sredstvo (2,5–3,1 V vs NHE) [210] u poređenju sa $S_2O_8^{2-}$. Može se zaključiti da se oksidacija anilina sa $S_2O_8^{2-}$ u vodenom rastvoru ne zaustavlja posle jedno-elektronskog transfera (reakcije 3 i 4) već nastavlja dalje, tj. vodi stvaranju nitrenijum-katjona u toku inicijalne faze (reakcije 5 i 6).



Kiselinsko-bazne osobine anilinnitrenijum-katjona [12] ukazuju da je $C_6H_5NH^+$ slaba kiselina u vodi, $pK_a > 12,4$ (deprotonovanje u odgovarajući nitren, shema 3). Nitrenijum-katjon anilina takođe je slaba baza $pK_b > 13,0$ (protonovanje do anilindikatjona, shema 3). Može se zaključiti da je inicijalno formiranje nitrenijum-katjona zajednička karakteristika svih poznatih oksidacija anilina sa $S_2O_8^{2-}$ u vrlo širokom opsegu pH, u prisustvu kiselina/soli koje se ne mogu oksidovati (sumporna kiselina/sulfati/hidrogen-sulfati, itd.). Sporedne reakcije u fazi inicijacije, koje vode formiranju $C_6H_5NH_2^{+\bullet}/C_6H_5NH^{\bullet}$, moraju biti uzete u razmatranje u slučaju kiselina/soli koje se mogu oksidovati, kao što su hlorovodonična kiselina/hloridi (reakcije 7–9) [166]:





Shema 3: Jednoelektronske oksidacije anilina (C), anilinium-katjona (A), anilin-katjon-radikala (D) i anilin-neutralnog radikala (F), praćene odgovarajućim kiselinobaznim ravnotežama HB^+/B : anilinium-katjon/anilin, anilinium-dikatjon-radikal (B)/anilin-katjon-radikal, anilin-katjon-radikal/anilin-neutralni radikal, anilin-dikatjon (E)/anilinnitrenijum-katjon (G), i anilinnitrenijum-katjon/anilin-nitren (H – singletni nitren).

U okviru ove doktorske disertacije izračunate su toplote nastajanja, ΔH_f , anilina i 14 *C/N*-supstituisanih anilina u vodenom rastvoru, kao i toplote nastajanja reaktivnih vrsta formiranih jednoelektronskom oksidacijom (katjon-radikali i neutralni radikali) i dvoelektronskom oksidacijom (nitrenijum-katjoni) arilamina upotrebom AM1/COSMO i RM1/COSMO metoda (tabela 1) [211].

Tabela 1: Toplote nastajanja, ΔH_f (kcal mol⁻¹), anilina i *C/N*-supstituisanih anilina, i njihovih reaktivnih vrsta formiranih jednoelektronskom oksidacijom (arilamin-katjonradikali, ArNH₂^{•+}/[ArNHR]^{•+}, i neutralni radikali, ArNH[•]/[ArNR][•]) i dvoelektronskom oksidacijom (arilnitrenijum-katjoni, ArNH⁺/[ArNR]⁺) u vodenom rastvoru, izračunate upotrebom AM1/COSMO i RM1/COSMO metoda.

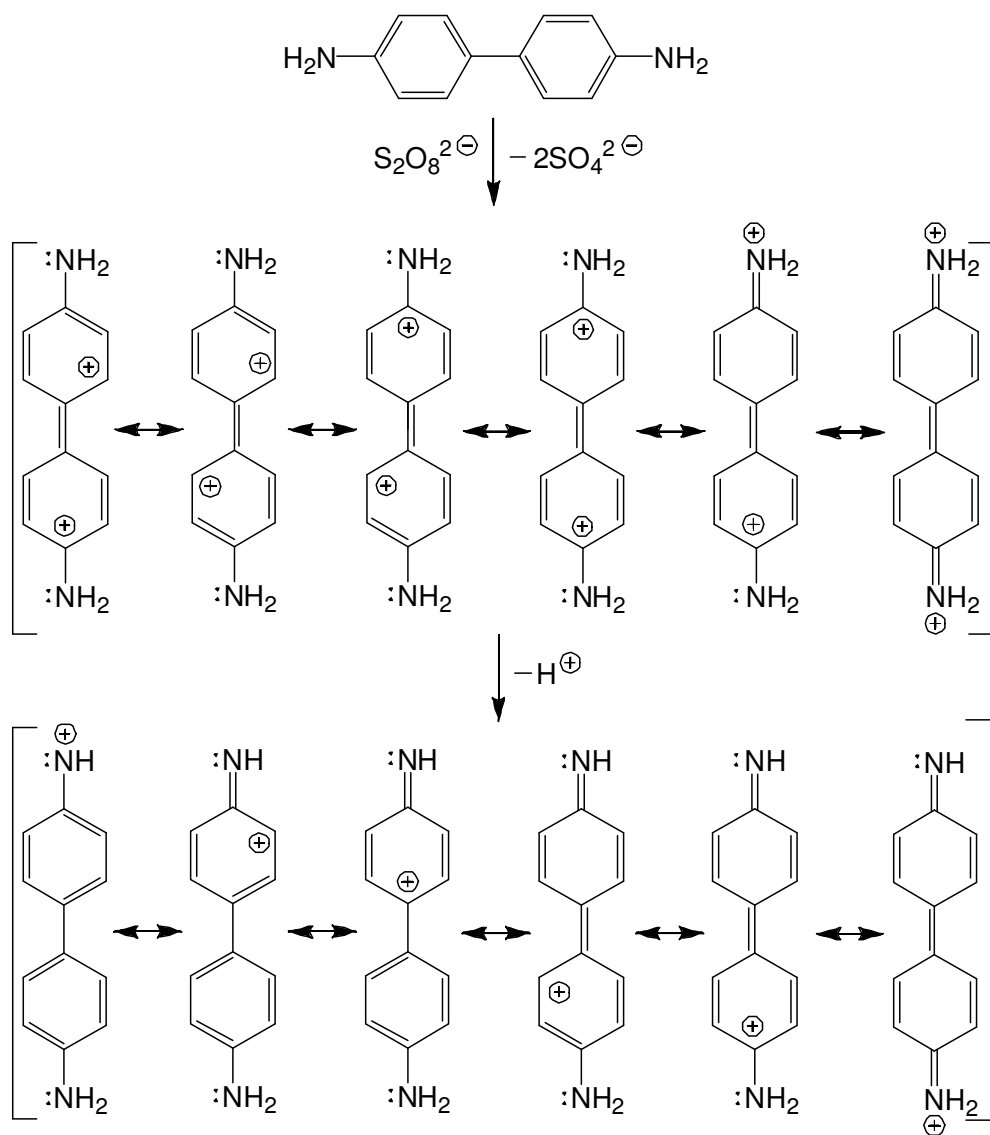
Arilamin	ΔH_f (kcal mol ⁻¹)							
	ArNH ₂ /ArNHR		ArNH ₂ ^{•+} /[ArNHR] ^{•+}		ArNH [•] /[ArNR] [•]		ArNH ⁺ /[ArNR] ⁺	
	AM1	RM1	AM1	RM1	AM1	RM1	AM1	RM1
Anilin	11,38	12,30	143,34	130,14	55,31	47,59	185,59	189,02
2-Metilanilin	6,69	3,98	136,01	121,35	48,65	38,68	177,00	177,52
3-Metilanilin	6,18	2,68	136,17	120,63	48,01	38,13	179,18	180,65
4-Metilanilin	6,30	3,23	134,32	119,50	46,69	37,51	175,16	175,35
2,6-Dimetilanilin	-0,32	-4,10	128,99	112,93	40,74	29,65	168,84	167,03
2-Karboksianilin (Antranilat-anjon)	-180,93	-167,99	-46,61	-50,90	-139,23	-132,43	-5,91	8,83
4-Karboksianilin (4-Aminobenzoat-anjon)	-181,79	-168,47	-47,93	-49,62	-137,43	-131,93	-5,85	8,87
4-Sulfoanilin (Sulfanilat-anjon)	-245,10	-243,81	-104,63	-114,03	-196,25	-199,02	-57,09	-44,50
4-Sulfamoilanilin (Sulfanilamid)	-90,36	-106,78	54,23	29,69	-37,91	-52,85	101,58	103,05
4-Fenilanilin	34,10	32,93	167,43	150,43	78,65	67,94	207,98	206,70
4-Bromanilin	14,35	14,23	149,81	136,15	59,73	51,54	195,51	198,59
3-Hloranilin	6,03	1,69	138,76	124,10	49,02	38,89	182,94	186,68
2-Nitroanilin	4,14	0,93	146,83	132,65	51,44	42,47	192,92	195,18
<i>N</i> -Metilanilin	18,36	16,98	149,09	133,97	54,72	42,04	184,64	183,16
<i>N</i> -Fenilanilin (Difenilamin)	47,30	42,30	184,59	163,02	85,86	67,96	216,65	210,72

Na osnovu ovih podataka, kao i izračunatih vrednosti toplote nastajanja $S_2O_8^{2-}$ ($-569,23 \text{ kcal mol}^{-1}$ AM1/COSMO; $-530,84 \text{ kcal mol}^{-1}$ RM1/COSMO), SO_4^{2-} ($-432,27 \text{ kcal mol}^{-1}$ AM1/COSMO; $-399,42 \text{ kcal mol}^{-1}$ RM1/COSMO), $SO_4^{\cdot-}$ ($-262,09 \text{ kcal mol}^{-1}$ AM1/COSMO; $-240,42 \text{ kcal mol}^{-1}$ RM1/COSMO), H_3O^+ ($43,28 \text{ kcal mol}^{-1}$ AM1/COSMO; $47,23 \text{ kcal mol}^{-1}$ RM1/COSMO), H_2O ($-68,44 \text{ kcal mol}^{-1}$ AM1/COSMO; $-62,97 \text{ kcal mol}^{-1}$ RM1/COSMO) i OH^- ($-137,44 \text{ kcal mol}^{-1}$ AM1/COSMO; $-106,11 \text{ kcal mol}^{-1}$ RM1/COSMO) u vodenom rastvoru, mi smo izračunali toplote jedno- i dvoelektronskih redoks reakcija anilina i *C*-supstituisanih (primarnih) i *N*-supstituisanih (sekundarnih) anilina sa $S_2O_8^{2-}$ u vodenom rastvoru (neutralni i alkalni rastvori), ΔH_r , koje vode formiranju katjon-radikala/neutralnih radikala i nitrenijum-katjona arilamina (tabela 2, podaci za klasičnu Boyland-Sims-ovu oksidaciju u baznim uslovima) [211]. Na taj način smo obezbedili dodatne semi-empirijske kvantno-hemijske dokaze da je dvoelektronski transfer termodinamički povoljniji nego jednoelektronski transfer u Boyland-Sims-ovoj oksidaciji primarnih i sekundarnih arilamina (tabela 2) [211]. Ostaje otvoreno pitanje da li formiranje arilnitrenijum-katjona uključuje dva uzastopna jedno-elektronska transfera i jasno definisane reakcije deprotonovanja (npr., u baznim vodenim rastvorima, $C \rightarrow D \rightarrow E \rightarrow G$, ili $C \rightarrow D \rightarrow F \rightarrow G$, shema 3), ili se arilnitrenijum-katjoni formiraju preko kompleksnog dvoelektronskog transfera praćenog deprotonovanjem. Eksperimenti sa hvatačima slobodnih radikala [6] ukazuju da je kompleksni dvoelektronski transfer verovatniji.

Dobro je poznato da arilamini kao što su benzidin, 4-aminodifenilamin, i dr., ne podležu Boyland-Sims-ovoj oksidaciji, odnosno ne mogu biti transformisani u *o*-aminoaril-sulfate, već radije daju iminohinonoidna jedinjenja kao proizvode dvoelektronske oksidacije sa $S_2O_8^{2-}$ (shema 4) [1–11]. Klasični Behrman-ov mehanizam ne može da objasni ovaj fenomen, pošto E_i benzidina ($E_i = 7,95 \text{ eV}$ AM1/COSMO) i sličnih jedinjenja nije značajno manji u odnosu na E_i arilamina koji podležu Boyland-Sims-ovoj oksidaciji (npr. 1-aminonaftalen, $E_i = 8,18 \text{ eV}$ AM1/COSMO). Prema našem mehanizmu gore navedeni fenomen se može objasniti činjenicom da nitrenijum-katjoni benzidin/4-aminodifenilaminskog tipa, predstavljeni klasičnim strukturnim formulama, predstavljaju sporedne rezonancione strukture rezonancionih hibrida monoprotovanih oblika odgovarajućih iminohinonoidnih jedinjenja (shema 4) [26].

Tabela 2: Toplote jednoelektronskih i dvoelektronskih redoks reakcija, ΔH_r (kcal mol⁻¹), anilina i supstituisanih primarnih (ArNHR, R=H) i sekundarnih anilina (ArNHR, R=alkil, aril) sa peroksidisulfatom u baznom vodenom rastvoru, koje vode formiranju neutralnih radikala [ArNR][•] i nitrenijum-katjona [ArNR]⁺, izračunate primenom AM1/COSMO i RM1/COSMO metoda.

Arilamin	ΔH_r (kcal mol ⁻¹)			
	ArNHR + S ₂ O ₈ ²⁻ + OH ⁻ → [ArNR] [•] + SO ₄ ^{-•} + SO ₄ ²⁻ + H ₂ O		ArNHR + S ₂ O ₈ ²⁻ + OH ⁻ → [ArNR] ⁺ + 2SO ₄ ²⁻ + H ₂ O	
	AM1	RM1	AM1	RM1
Anilin	-12,20	-30,57	-52,10	-48,14
2-Metilanilin	-14,17	-31,16	-56,00	-51,32
3-Metilanilin	-14,30	-30,41	-53,31	-46,89
4-Metilanilin	-15,74	-31,58	-57,45	-52,74
2,6-Dimetilanilin	-15,07	-32,11	-57,15	-53,73
2-Karboksianilin (Antranilatni anjon)	-14,43	-30,30	-51,29	-48,04
4-Karboksianilin (4-Aminobenzoatni anjon)	-11,77	-29,32	-50,37	-47,52
4-Sulfoanilin (Sulfanilatni anjon)	-7,28	-21,07	-38,30	-25,55
4-Sulfamoilanilin (Sulfanilamid)	-3,68	-11,93	-34,37	-15,03
4-Fenilanilin	-11,58	-30,85	-52,43	-51,09
4-Bromanilin	-10,75	-28,55	-45,15	-40,50
3-Hloranilin	-13,14	-28,66	-49,40	-39,87
2-Nitroanilin	-8,83	-24,32	-37,53	-30,61
N-Metilanilin	-19,77	-40,80	-60,03	-58,68
N-Fenilanilin (Difenilamin)	-17,57	-40,20	-56,96	-56,44

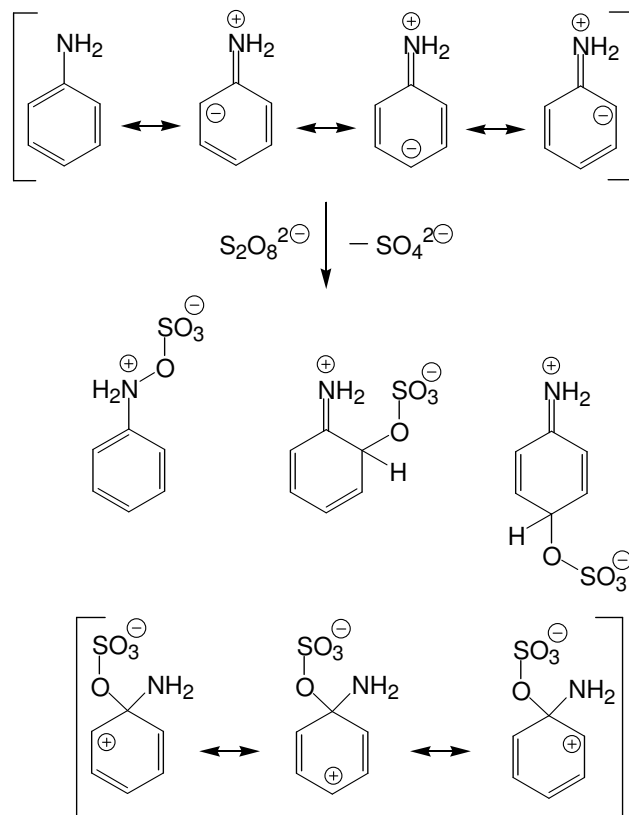


Shema 4. Dvoelektronska oksidacija benzidina sa peroksidisulfatom, koja vodi formiranju diprotonovanog i monoprotonovanog iminobenzohinonoidnog oblika benzidina.

Svi eksperimentalno uočeni uticaji supstituenata na tok Boyland-Sims-ove oksidacije [6,8,9,212–218] u saglasnosti su sa našim mehanizmom u kojem dvoelektronska oksidacija arilamina predstavlja stepen koji određuje brzinu Boyland-Sims-ove oksidacije. Činjenica da elektron-donorski supstituenti na aromatičnom prstenu

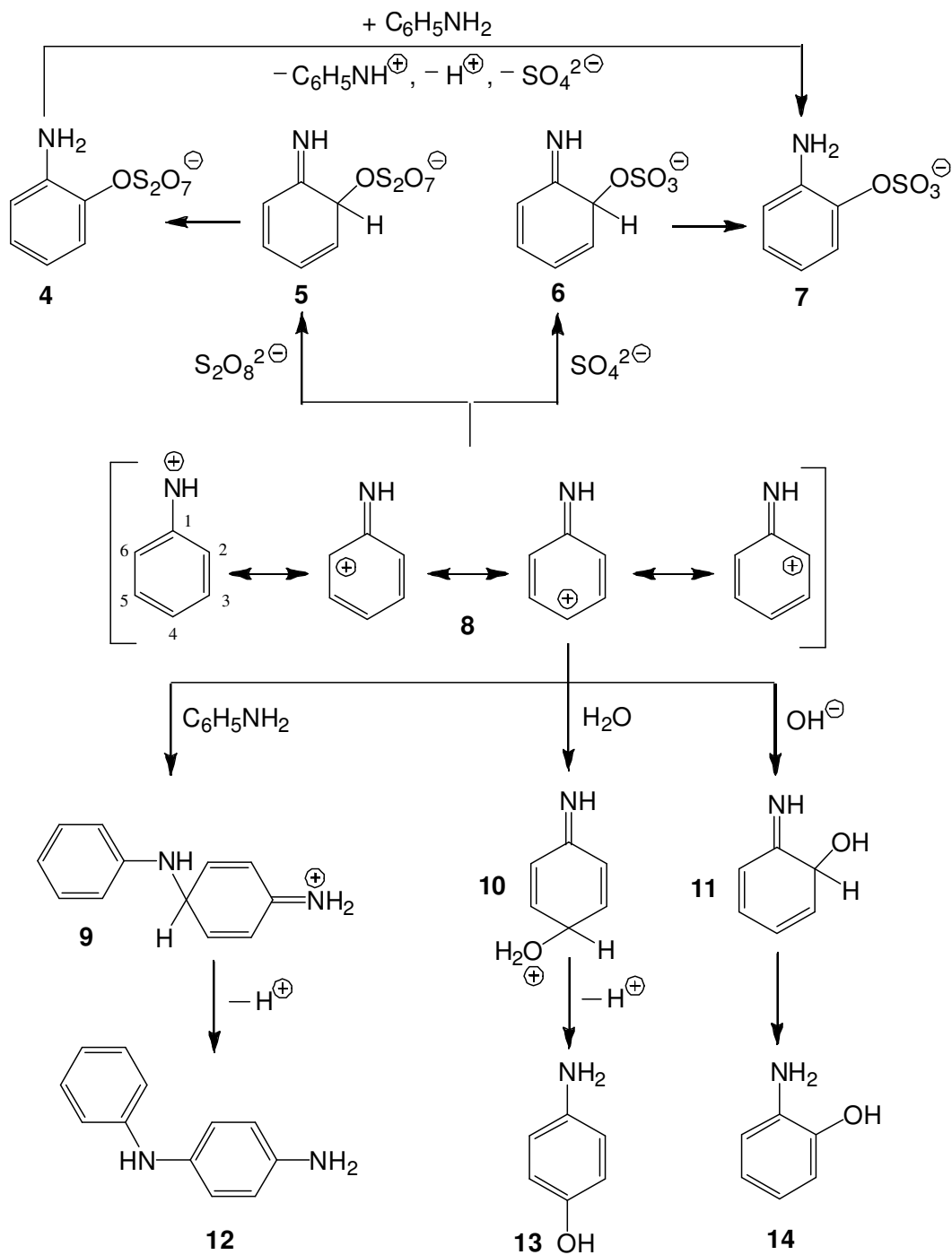
ubrzavaju oksidaciju arilamina sa $S_2O_8^{2-}$, može se objasniti smanjenjem jonizacionih potencijala C-supstituisanih arilamina koji imaju elektron-donorske supstituente, u poređenju sa odgovarajućim nesupstituisanim arilaminima. Takođe, bilo je primećeno da su brzine oksidacije 2-amino-5-metilpiridina, 2,4-dihloranilina i 2-metil-3-nitroanilina veće od brzina oksidacije 2-amino-6-metilpiridina, 2,3-dihloranilina, odnosno 2-metil-4-nitroanilina [6]. Na osnovu vrednosti σ konstanti metal-, hlor-, i nitro-grupa, Behrman je zaključio da gore navedeni kinetički podaci isključuju mogućnost nukleofilne supstitucije preko ugljenikovog atoma (C2 ili C4) C/N-supstituisanog anilina na peroksidni kiseonik $S_2O_8^{2-}$, odnosno, da ukazuju na nukleofilni napad C/N-supstituisanog anilina na peroksidni kiseonik $S_2O_8^{2-}$ preko azotovog atoma [6]. Međutim, naša semi-empirijska, kvantno-hemijska izračunavanja toplote nastajanja intermedijera pretpostavljenih od strane Behrman-a (shema 5) pokazala su da su N–O intermedijeri mnogo nestabilniji u odnosu na C1–O (*ipso*-napad), C2(6)–O (*orto*-napad), i C4–O (*para*-napad) intermedijere; npr., u slučaju anilina: $\Delta H_{f(N-O)} = -155,07 \text{ kcal mol}^{-1}$, $\Delta H_{f(C1-O)} = -157,64 \text{ kcal mol}^{-1}$, $\Delta H_{f[C2(6)-O]} = -181,93 \text{ kcal mol}^{-1}$, i $\Delta H_{f(C4-O)} = -183,12 \text{ kcal mol}^{-1}$ [211].

U skladu sa mehanizmom koji smo mi predložili, mi smatramo da su primećene razlike u reaktivnosti jednostavno posledica činjenice da 2-amino-5-metilpiridin ($E_i = 8,65 \text{ eV}$), 2,4-dihloranilin ($E_i = 8,59 \text{ eV}$), i 2-metil-3-nitroanilin ($E_i = 8,68 \text{ eV}$) imaju niže energije jonizacije nego 2-amino-6-metilpiridin ($E_i = 8,76 \text{ eV}$), 2,3-dihloranilin ($E_i = 9,11 \text{ eV}$), odnosno 2-metil-4-nitroanilin ($E_i = 8,83 \text{ eV}$), kao što je izračunato primenom AM1/COSMO metode [211]. Činjenica, koju je teško bilo uskladiti sa Behrman-ovim mehanizmom, da su brzine oksidacija 2,4- i 2,6-disupstituisanih anilina (npr. 2,4- i 2,6-dimetilanilin) sa $S_2O_8^{2-}$ približno jednake [10] može se objasniti, u skladu sa mehanizmom koji smo mi predložili, približno jednakim jonizacionim potencijalima 2,4- i 2,6-disupstituisanih anilina.



Shema 5: Formiranje mogućih intermedijera u Boyland-Sims-ovoj oksidaciji anilina, prema klasičnom Behrman-ovom mehanizmu.

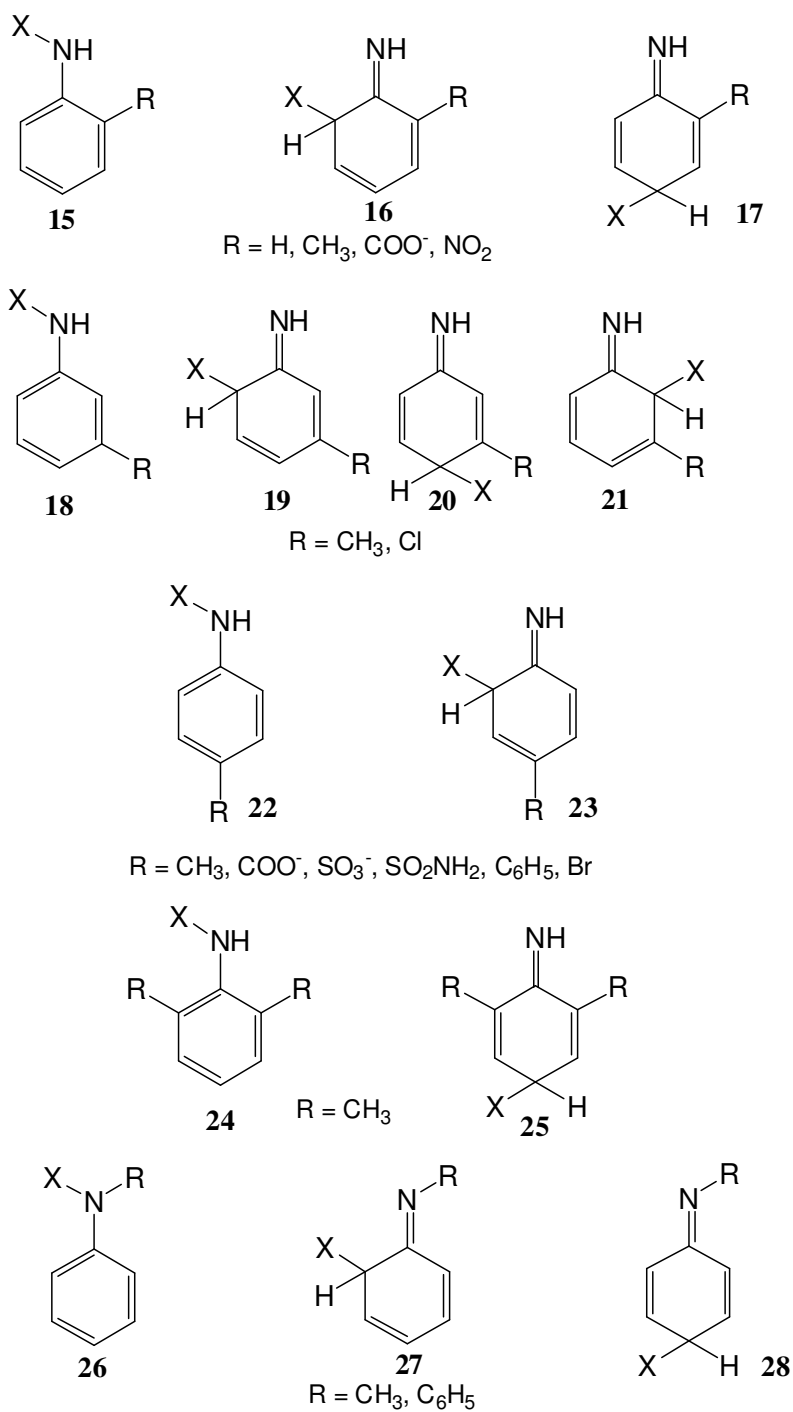
Arilnitrenijum-katjoni su vrlo reaktivne elektrofilne molekulske vrste. Raspodela pozitivnog naelektrisanja nitrenijum-katjona anilina, predstavljena aproksimativno u vidu rezonacionog hibrida (**8**, shema 6), ukazuje da su N, C2(6), i C4 glavni reakcioni centri nitrenijum-katjona anilina i njegovih supstituisanih derivata kao elektrofila. Primarni cilj elektrofilnog napada arilnitrenijum-katjona je sulfatni anjon (shema 6), koji se formira u istom solvatacionom omotaču (kavezu), istovremeno kada i arilnitrenijum-katjon. Mi smo prepostavili da je to glavni reakcioni put ka formiranju aminoaril-sulfata. Reakcija arilnitrenijum-katjona sa SO₄²⁻ predstavlja reakcioni stepen koji određuje regioselektivnost Boyland-Sims-ove oksidacije [211], koja je prema Hamond-ovom postulatu [219], određena stabilnošću intermedijera (tabela 3, slike 3 i 4) koji su strukturno slični odgovarajućim prelaznim stanjima (aktiviranim kompleksima).



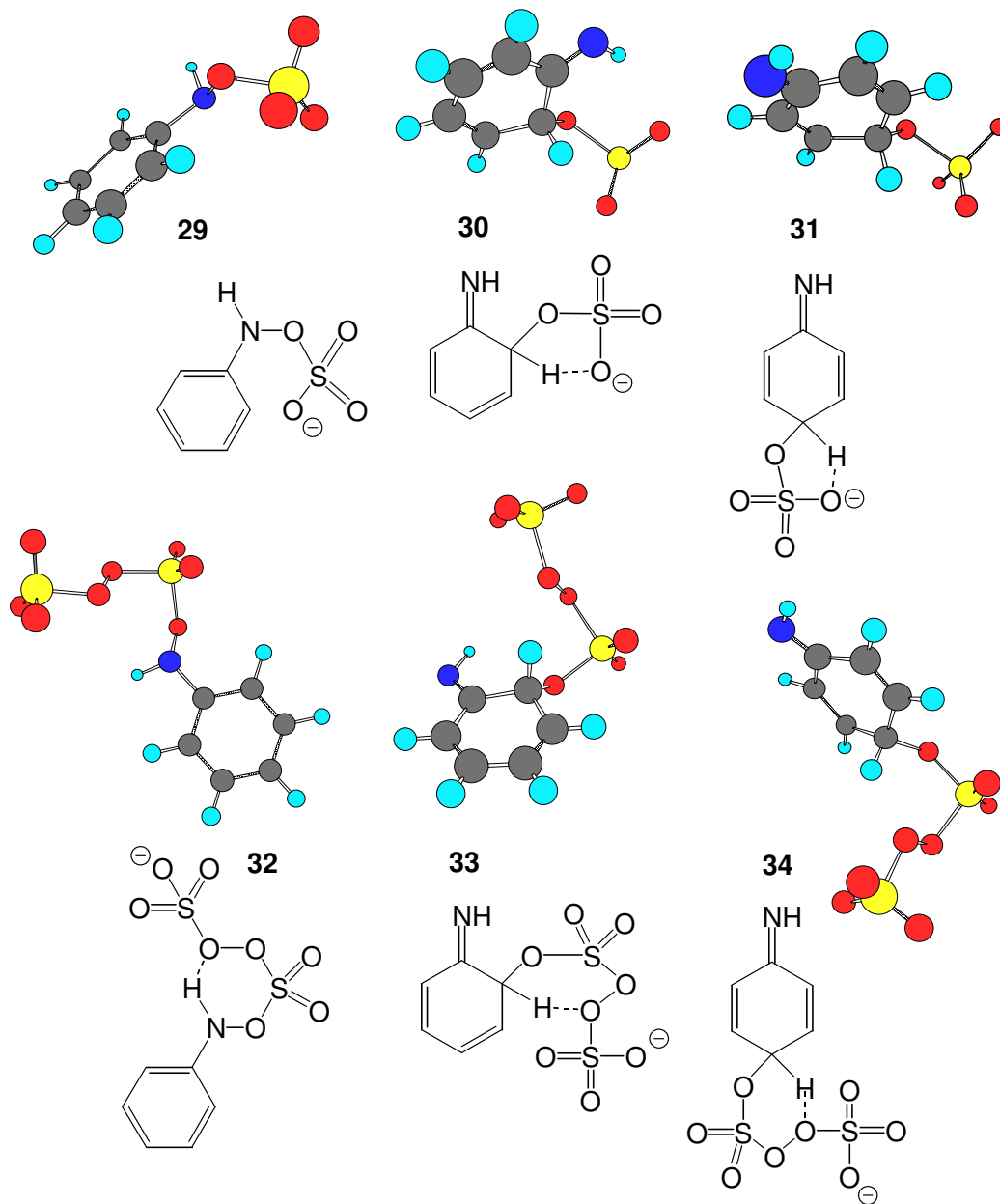
Shema 6. Formiranje glavnih proizvoda (**4,7,12–14**), preko najstabilnijih intermedijera (**5,6,9–11**), u reakcijama nitrenijum-katjona anilina (**8**) sa SO₄²⁻, S₂O₈²⁻, anilinom, OH⁻ i H₂O.

Tabela 3: Toplote nastajanja, ΔH_f (kcal mol⁻¹), intermedijera [ArNR]OSO₃⁻ formiranih u reakcijama nitrenijum-katjona anilina i supstituisanih primarnih (R = H) i sekundarnih anilina (R = alkil, aril) sa SO₄²⁻ u baznom vodenom rastvoru, izračunate primenom AM1/COSMO i RM1/COSMO metoda.

Arilamin	ΔH_f (kcal mol ⁻¹) [ArNR]OSO ₃ ⁻					
	AM1/COSMO			RM1/COSMO		
	N-O	C2(6)-O	C4-O	N-O	C2(6)-O	C4-O
Anilin	-261,76	-273,00	-272,00	-241,34	-249,63	-248,82
2-Metilanilin	-269,87	C6 -277,59	-276,06	-249,74	C6 -257,26	-256,38
3-Metilanilin	-270,26	C2 -277,06 C6 -280,30	-276,27	-250,74	C2 -257,79 C6 -259,48	-257,30
4-Metilanilin	-268,98	-280,64	-	-250,73	-259,34	-
2,6-Dimetilanilin	-271,74	-	-283,85	-253,93	-	-267,02
2-Karboksianilin (Antranilat anjon)	-448,78	C6 -465,61	-465,34	-419,51	C6 -428,70	-428,06
4-Karboksianilin (4-Aminobenzoat anjon)	-456,44	-465,15	-	-420,97	-429,11	-
4-Sulfoanilin (Sulfanilat anjon)	-517,09	-526,03	-	-491,80	-498,22	-
4-Sulfamoilanilin (Sulfanilamid)	-362,37	-368,10	-	-353,88	-355,73	-
4-Fenilanilin	-236,74	-249,18	-	-219,59	-228,40	-
4-Bromanilin	-257,58	-268,24	-	-238,31	-245,71	-
3-Hloranilin	-268,81	C2 -276,60 C6 -278,99	-275,73	-249,39	C2 -257,16 C6 -257,87	-255,83
2-Nitroanilin	-267,33	C6 -276,54	-274,94	-248,33	C6 -257,28	-255,36
N-Metilanilin	-253,34	-270,36	-270,01	-241,00	-252,12	-251,80
N-Fenilanilin (Difenilamin)	-216,60	-239,62	-239,19	-208,98	-225,01	-224,83



Slika 3. Intermedijeri (ukupno 160) u reakcijama arilnitrenijum-katjona sa SO_4^{2-} ($X=OSO_3^-$), $S_2O_8^{2-}$ ($X=OS_2O_7^-$), OH^- ($X=OH$) i H_2O ($X=^+OH_2$).



Slika 4. N–O, C2(6)–O, i C4–O kuplovani intermedijeri (29–34), formirani u reakcijama nitrenijum-katjona anilina sa SO_4^{2-} (29–31) i $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ (32–34).

Naša izračunavanja [211] pokazala su saglasnost sa svim eksperimentalno dostupnim podacima [1–11]. Primenom i AM1/COSMO i RM1/COSMO metode (tabela 3) došlo se do zaključka da se najstabilniji intermedijeri formiraju C2(6)–O– SO_3^- kuplovanjem

[211]. U odličnoj saglasnosti sa eksperimentalnim nalazima Boyland-a i Sims-a [1–11] u slučaju *m*-supstituisanih anilina kao što su 3-metilanilin i 3-hloranilin, koji imaju nesimetrične *orto*-položaje, računskim putem je utvrđeno da su odgovarajući C6–O–SO₃[–] kuplovani aminoaril-sulfati glavni proizvodi Boyland-Sims-ove oksidacije (tabela 3) [211]. U slučaju kada su oba *orto*-položaja blokirana supstuentima, npr. kod 2,6-dimetilanilina, semi-empirijska kvantno-hemijska izračunavanja potvrdila su poznate eksperimentalne nalaze da se predominantno odvija *para*-supstitucija (tabela 3) [211].

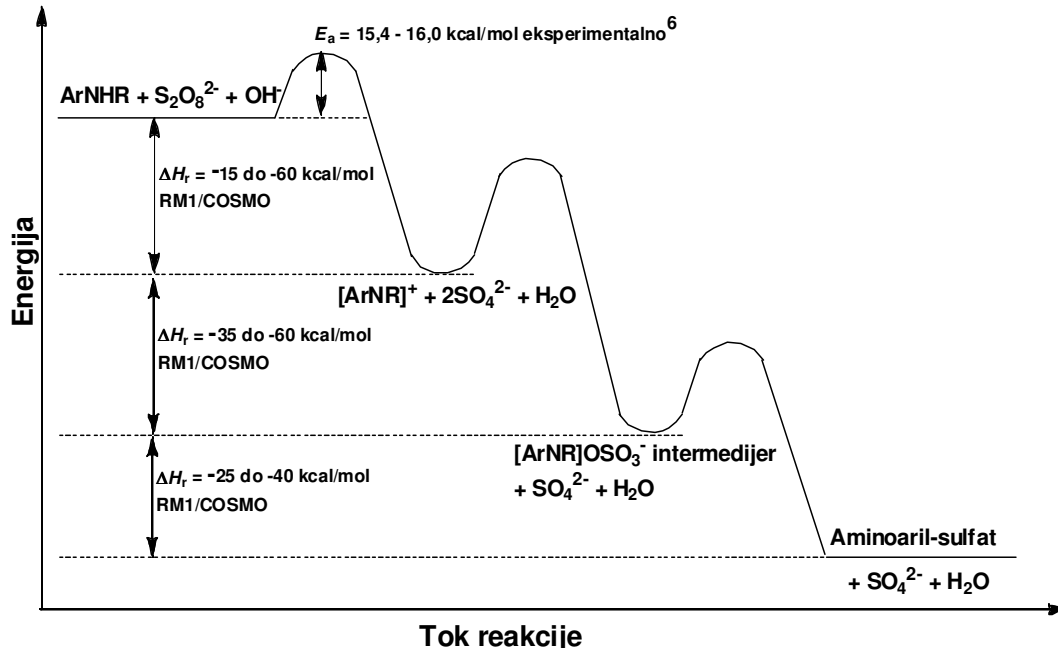
AM1/COSMO i RM1/COSMO izračunavanja pokazala su da su reakcije između arilnitrenijum-katjona i sulfatnih anjona, koje vode stvaranju C4–O–SO₃[–] kuplovanih intermedijera u slučaju 2,6-dimetilanilina, i C2(6)–O–SO₃[–] kuplovanih intermedijera u svim drugim slučajevima, u opštem slučaju egzotermni procesi (tabela 4) [211]. Transformacija formiranih intermedijera u aminoaril-sulfate kao finalne proizvode je generalno takođe egzoterman proces (tabela 4) [211]. Na osnovu izračunatih termodinamičkih podataka (tabele 2 i 4) može se prikazati opšti reakcioni dijagram Boyland-Sims-ove oksidacije primarnih i sekundarnih arilamina (slika 5) [211].

Važno je napomenuti da je, u skladu sa eksperimentalnim rezultatima [10], računski potvrđeno formiranje značajnih količina *para*-supstituisanih pored *orto*-supstituisanih proizvoda [211], posebno u slučaju oksidacije antranilne kiseline [3] (tabela 3). Uzimajući u obzir razlike u toplotama nastajanja C4–O–SO₃[–] i C2(6)–O–SO₃[–] kuplovanih intermedijera ($\Delta H_{fC4-O-SO_3^-} - \Delta H_{fC2(6)-O-SO_3^-}$, tabela 3), pod pretpostavkom da ove vrednosti odgovaraju razlikama u energiji odgovarajućih prelaznih stanja (aktivacionih kompleksa) ($E_{aC4-O-SO_3^-} - E_{aC2(6)-O-SO_3^-}$), odnos konstanti brzina $k_{C2(6)-O-SO_3^-}/k_{C4-O-SO_3^-}$ na $T=298$ K može se izračunati (tabela 5), pošto je $A_{C2(6)-O-SO_3^-} \approx A_{C4-O-SO_3^-}$, primenom sledeće jednačine:

$$\frac{k_{C2(6)-O-SO_3^-}}{k_{C4-O-SO_3^-}} = \frac{A_{C2(6)-O-SO_3^-}}{A_{C4-O-SO_3^-}} e^{\frac{E_{aC4-O-SO_3^-} - E_{aC2(6)-O-SO_3^-}}{RT}} \cong e^{\frac{\Delta H_{fC4-O-SO_3^-} - \Delta H_{fC2(6)-O-SO_3^-}}{RT}}$$

Tabela 4: Toplote reakcija, ΔH_r (kcal mol⁻¹), arilnitrenijum-katjona [ArNR]⁺ anilina i supstituisanih primarnih (R=H) i sekundarnih anilina (R=alkil, aril) sa sulfatnim anjonima u baznom vodenom rastvoru, koje vode formiranju najstabilnijih intermedijera ([ArNR]OSO₃⁻, C4-O-SO₃⁻ kuplovani intermedijer u slučaju 2,6-dimetilanilina, i C2(6)-O-SO₃⁻ kuplovanih intermedijera u svim drugim slučajevima), izračunate primenom AM1/COSMO i RM1/COSMO metoda. Toplote reakcija premeštanja formiranih intermedijera, koje neposredno zatim slede, u finalne aminoaril-sulfate, takođe su date.

Arlamin	ΔH_r (kcal mol ⁻¹)			
	[ArNR] ⁺ + SO ₄ ²⁻ → [ArNR]OSO ₃ ⁻ intermedijer		[ArNR]OSO ₃ ⁻ intermedijer → Aminoaril-sulfat	
	AM1	RM1	AM1	RM1
Anilin	-26,32	-39,23	-24,95	-30,63
2-Metilanilin	-22,32	-35,36	-27,40	-31,33
3-Metilanilin	-27,21	-40,71	-25,18	-30,44
4-Metilanilin	-23,53	-35,27	-24,92	-30,53
2,6-Dimetilanilin	-20,42	-34,63	-26,55	-31,91
2-Karboksianilin (Antranilat anjon)	-27,43	-38,11	-25,38	-30,54
4-Karboksianilin (4-Aminobenzoat anjon)	-27,03	-38,56	-26,16	-31,95
4-Sulfoanilin (Sulfanilat anjon)	-36,67	-54,30	-26,09	-36,07
4-Sulfamoilanilin (Sulfanilamid)	-37,41	-59,36	-29,85	-42,22
4-Fenilanilin	-24,89	-35,68	-25,70	-30,89
4-Bromanilin	-31,48	-44,88	-26,23	-32,17
3-Hloranilin	-29,66	-45,13	-26,41	-32,68
2-Nitroanilin	-37,19	-53,04	-26,66	-33,04
N-Metilanilin	-22,73	-35,86	-22,46	-24,25
N-Fenilanilin (Difenilamin)	-24,00	-36,31	-22,72	-25,30



Slika 5. Reakcioni dijagram Boyland-Sims-ove oksidacije primarnih ($R = H$) i sekundarnih ($R = \text{alkil, aril}$) arilamina.

U slučaju anilina ($k_{C2(6)-O-SO_3^-}/k_{C4-O-SO_3^-} = 3,93$), pošto postoje dva *orto*-položaja i jedan *para*-položaj, može se izračunati da nastaje $\sim 88,7\%$ *orto*-aminofenil-sulfata i $\sim 11,3\%$ *para*-aminofenil-sulfata [211].

U saglasnosti sa eksperimentalnim zapažanjima o nestabilnosti fenilhidroksilamin-*O*-sulfonata [220] i drugih arilhidroksilamin-*O*-sulfonata [221–226], naša izračunavanja ukazuju da su $N-O-SO_3^-$ kuplovani arilhidroksilamin-*O*-sulfonatni intermedijeri (29, slika 4) vrlo nestabilni, tj., mnogo su nestabilniji nego $C2(6)-O-SO_3^-$ i $C4-O-SO_3^-$ kuplovani intermedijeri [211]. Može se zaključiti da se arilhidroksilamin-*O*-sulfonatni intermedijeri formiraju u zanemarljivim količinama u toku Boyland-Sims-ove oksidacije. Naša je pretpostavka da je niska termodinamička stabilnost arilhidroksilamin-*O*-sulfonata u vodenim rastvorima glavni razlog njihove eksperimentalno dokazane brze transformacije u odgovarajuće *o*-aminoaril-sulfate [220–226], najverovatnije putem heterolitičke disocijacije u arilnitrenijum-katjone i SO_4^{2-} , praćene formiranjem stabilnijih intermedijera (30, slika 4) koji zatim daju *o*-aminoaril-sulfate. Polarni rastvarači, kao što je voda, najverovatnije ubrzavaju heterolitičku disocijaciju

arilhidroksilamin-*O*-sulfonata u arilnitrenijum-katjone i SO_4^{2-} , kao što je to eksperimentalno primećeno u slučaju 4- $\text{PhC}_6\text{H}_4\text{NHOCtBu}$ [12] i protonovanih arilhidroksilamina, npr. PhNHOH_2^+ [12]. Iz svega navedenog sledi da eksperimentalno uočena brza transformacija arilhidroksilamin-*O*-sulfonata u *o*-aminoaril-sulfate u vodenom rastvoru [10,220–226] ne predstavlja ključni argument u prilog Behrman-ove teze o njihovoj intermedijernoj ulozi u Boyland-Sims-ovoj oksidaciji [6,10], već samo nesumnjiv eksperimentalni dokaz izuzetno male termodinamičke stabilnosti arilhidroksilamin-*O*-sulfonata, koja je u ovom radu potvrđena primenom semi-empirijskih kvantno-hemijskih metoda.

Tabela 5: Odnosi konstanti brzina $k_{\text{C2(6)-O-SO}_3^-}/k_{\text{C4-O-SO}_3^-}$ na $T=298$ K u reakcijama nitrenijum-katjona anilina i supstituisanih primarnih i sekundarnih anilina sa SO_4^{2-} u baznim vodenim rastvorima, izračunati primenom RM1/COSMO metode.

Arilamin	$k_{\text{C2(6)-O}/k_{\text{C4-O}}}$ $\text{ArNH}^+ + \text{SO}_4^{2-}$
Anilin	3,93
2-Metilanilin	4,42
3-Metilanilin	C6 39,7
2-Karboksianilin (Antranilat-anjon)	2,95
3-Hloranilin	C6 31,4
2-Nitroanilin	25,6
<i>N</i> -Metilanilin	1,72
<i>N</i> -Fenilanilin (Difenilamin)	1,36

Reakcije arilnitrenijum-katjona sa $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ u vodenom rastvoru, praćene redukcionim razlaganjem formiranih aminoaril-peroksidisulfata, mogu takođe voditi formiranju aminoaril-sulfata ($4 \rightarrow 7$, shema 6) [211]. Naši računi pokazuju da $\text{C2(6)-O-S}_2\text{O}_7^-$

kuplovani intermedijeri predominantno nastaju u reakcijama nitrenijum-katjona anilina, primarnih i sekundarnih anilina sa $S_2O_8^{2-}$ (tabela 6) [211].

Tabela 6. Toplote nastajanja, ΔH_f (kcal mol⁻¹), intermedijera [ArNR]OS₂O₇⁻ formiranih u reakcijama nitrenijum-katjona anilina i supstituisanih primarnih (R = H) i sekundarnih anilina (R = alkil, aril) sa $S_2O_8^{2-}$ u baznim vodenim rastvorima, izračunate primenom AM1/COSMO metode.

Arilamin	ΔH_f (kcal mol ⁻¹) [ArNR]OS ₂ O ₇ ⁻ AM1/COSMO		
	N-O	C2(6)-O	C4-O
Anilin	-378,34	-389,55	-388,29
2-Metilanilin	-380,51	C6 -394,24	-393,45
3-Metilanilin	-384,53	C2 -393,66 C6 -395,78	-391,46
4-Metilanilin	-385,79	-395,03	-
2,6-Dimetilanilin	-382,61	-	-399,78
2-Karboksianilin (Antranilatni anjon)	-337,34 ^a	C6 -347,12 ^a	-345,59 ^a
4-Karboksianilin (4-Aminobenzoatni anjon)	-336,42 ^a	-342,06 ^a	-
4-Sulfoanilin (Sulfanilatni anjon)	-385,68 ^a	-394,58 ^a	-
4-Sulfamoilanilin (Sulfanilamid)	-336,86 ^a	-348,21 ^a	-
4-Fenilanilin	-355,30	-363,63	-
4-Bromanilin	-374,58	-381,19	-
3-Hloranilin	-384,99	C2 -391,89 C6 -395,18	-391,86
2-Nitroanilin	-256,33 ^a	C6 -270,61 ^a	-269,64 ^a
N-Metilanilin	-367,57	-386,55	-386,45
N-Fenilanilin (Difenilamin)	-328,31	-355,44	-353,36

^aIzračunato primenom AM1 metode u gasnoj fazi.

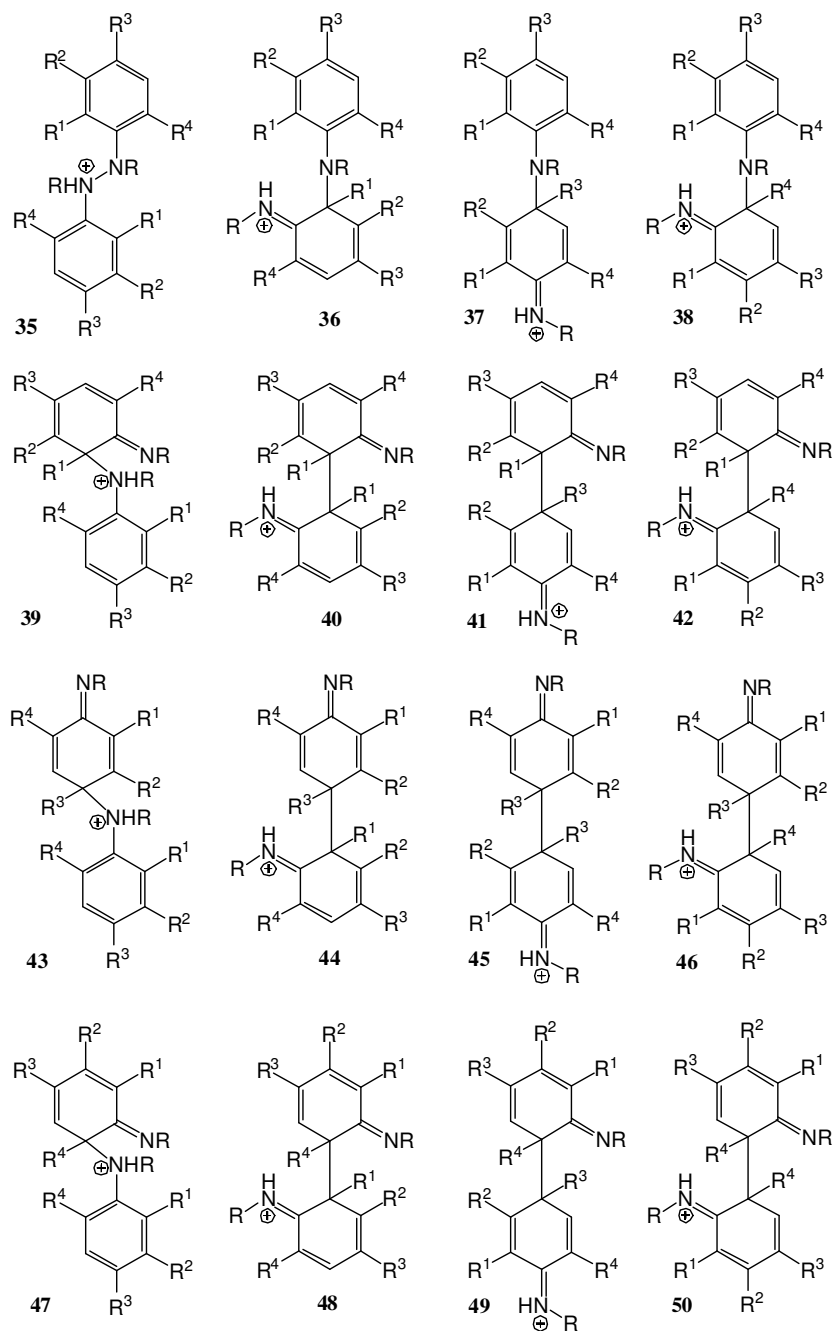
Semi-empirijska kvantno-hemijska studija stabilnosti ispitivanih 80 intermedijera aminoaril-sulfata i peroksidisulfata (tabele 3 i 6, slika 3) pokazala je da su ovi intermedijeri stabilizovani intramolekulskim $C_{prsten}-H...O_{sulfat/peroksidisulfat}$ i $N-H...O_{sulfat/peroksidisulfat}$ vodoničnim vezama (slika 4), gde C_{prsten} predstavlja C2(6) i/ili C4, sa izuzetkom N-O kuplovanih intermedijera aminoaril-sulfata [211]. Neobična $C_{prsten}-H...O_{sulfat/peroksidisulfat}$ vodonična veza potiče od jake polarizacije odgovarajuće $C_{prsten}-H$ veze, odnosno velike kiselosti vodonikovog atoma koji je vezan za C2(6)-atom i/ili C4-atom u intermedijeru, a koji je predstavljao reakcioni centar nukleofilnog napada sulfatnog/peroksidisulfatnog anjona.

Na osnovu do sada publikovanih rezultata [26,28,29,95,166] mi pretpostavljamo da reakcija između arilamina i njegovog nitrenijum-katjona (**8**→**9**→**12**, shema 6) predstavlja opšti reakcioni put dimerizacije u toku oksidativne oligomerizacije primarnih i sekundarnih arilamina sa $S_2O_8^{2-}$, u slučaju kada oksidacijom arilamina u fazi inicijacije ne može da nastane stabilno iminohinonoidno jedinjenje [211]. Primenom semi-empirijskih kvantno-hemijskih metoda analizirana je regioselektivnost elektrofilnih aromatičnih supstitucionih reakcija anilina i supstituisanih primarnih i sekundarnih anilina sa njihovim nitrenijum-katjonima u baznim vodenim rastvorima (tabela 7, slika 6) [211]. Pokazano je da su N-C4 kuplovani di-arilamini glavni proizvodi oksidativne dimerizacije primarnih i sekundarnih arilamina sa $S_2O_8^{2-}$, sa izuzetkom 3-metilnilina i N-fenilanilina koji daju N-C6 i C4-C4 kuplované dimere, respektivno [211]. Arilamini supstituisani u *para*-položaju podležu N-C2(6) kuplovanju (tabela 7) [211]. Interesantno je napomenuti da eksperimentalno dokazano formiranje dimera arilamina, *npr.* 4-aminodifenilamina (**12**, shema 6) u slučaju anilina, u toku oksidacije arilamina sa $S_2O_8^{2-}$ u kiselim uslovima [205,206], nikada nije objašnjeno korišćenjem Behrman-ovog mehanizma Boyland-Sims-ove oksidacije. Arilhidroksilamin-O-sulfonati, predloženi od strane Behrman-a kao ključni intermedijeri u Boyland-Sims-ovoj oksidaciji, nikada nisu razmatrani kao mogući intermedijeri u mehanizmu oksidativne polimerizacije anilina sa $S_2O_8^{2-}$ [26,28,29,95,166,205,206,227–235]. Dimeri arilamina (**12**, shema 6) se dalje oksiduju sa $S_2O_8^{2-}$ u odgovarajuća iminohinonoidna jedinjenja [26,28,29,95,166]. Oligomerizacija uključuje redoks reakcije arilamina/oligo(arilamina) sa oligomernim iminohinonoidnim jedinjenjima, kao i elektrofilne aromatične supstitucione reakcije

arilamina/oligo(arilamina) sa nitrenijum-katjonima arilamina i potpuno oksidovanih oligo(arilamina) sa neparnim brojem arilaminskih jedinica [26,28,29,95,166].

Tabela 7: Toplote nastajanja, ΔH_f (kcal mol⁻¹), intermedijera [ArNR]ArNH⁺R formiranih u reakcijama anilina i supstituisanih primarnih (R = H) i sekundarnih anilina (R = alkil, aril) sa njihovim nitrenijum-katjonima ([ArNR]⁺ + ArNHR) u baznim vodenim rastvorima, izračunate AM1/COSMO metodom.

Arlamin	AM1/COSMO ΔH_f (kcal mol ⁻¹) [ArNR]ArNH ⁺ R								
	N-N	N-C2(6)	N-C4	C2(6)-N	C2(6)-C2(6)	C2(6)-C4	C4-N	C4-C2(6)	C4-C4
Anilin	183,31	161,88	159,93	177,65	176,00	173,33	174,93	176,49	171,72
2-Metilanilin	172,57	C6 148,47	147,30	C6 162,17	C6-C6 165,17	C6 161,26	162,49	C6 165,78	160,20
3-Metilanilin	168,78	C2 148,56 C6 144,98	145,42	C2 161,28 C6 160,85	C2-C2 165,29 C2-C6 162,73 C6-C2 164,25 C6-C6 161,52	C2 160,54 C6 160,69	161,95	C2 179,07 C6 164,61	161,04
4-Metilanilin	167,84	145,87	-	160,67	162,82	-	-	-	-
2,6-Dimetilanilin	159,89	-	136,83	-	-	-	150,26	-	147,03
2-Karboksianilin (Antranilat)	-201,94	C6 -222,58	-225,88	C6 -206,56	C6-C6 -207,53	C6 -212,38	-207,61	C6 -208,91	-215,02
4-Karboksianilin (4-Aminobenzoat)	-204,64	-226,35	-	-210,79	-209,45	-	-	-	-
4-Sulfoanilin (Sulfanilat)	-322,64	-345,69	-	-327,27	-326,00	-	-	-	-
4-Sulfamoilaniline (Sulfanilamid)	-8,31	-33,47	-	-12,19	-10,78	-	-	-	-
4-Fenilanilin	230,70	209,11	-	224,22	228,73	-	-	-	-
4-Bromanilin	193,81	170,57	-	187,74	188,73	-	-	-	-
3-Hloranilin	171,60	C2 156,95 C6 149,95	148,59	C2 165,56 C6 164,51	C2-C2 168,94 C2-C6 166,54 C6-C2 167,72 C6-C6 166,37	C2 166,70 C6 164,54	165,78	C2 181,84 C6 169,01	164,34
2-Nitroanilin	189,53	C6 164,13	158,88	C6 177,35	C6-C6 175,12	C6 170,78	181,37	C6 177,18	172,34
N-Metilanilin	204,25	178,26	176,37	190,74	186,87	181,89	188,17	185,29	179,06
N-Fenilanilin (Difenilamin)	281,45	247,40	246,52	259,39	253,70	247,69	257,84	248,54	244,13



Slika 6. Izučavani intermedijeri (ukupno 114) u reakcijama arilnitrenijum-katjona sa arilaminima iz kojih su nastali: anilin ($R=R^1=R^2=R^3=R^4=H$; 36=38, 39=47, 40=42=48=50, 41=49, 44=46) i supstituisani anilini ($R=H, CH_3, C_6H_5$; $R^1=H, CH_3, COO^-, NO_2$; $R^2=H, CH_3, Cl$; $R^3=H, CH_3, COO^-, SO_3^-, SO_2NH_2, C_6H_5, Br$; $R^4=H, CH_3$) *npr.* 3-metilanolin ($R=R^1=R^3=R^4=H, R^2=CH_3$).

Poznati eksperimentalni nalaz da su slobodno-radikalske vrste uključene u mehanizam formiranja oligo(arilamina) u toku Boyland-Sims-ove oksidacije, zasnovan na uočenom inhibitornom efektu alil-acetata i alil-alkohola [6], u saglasnosti je sa nedavnim kvantno-hemijskim nalazima da se mehanizam oksidacije arilamina sa iminohinonoidnim jedinjenjima odvija uz intermedijerno učešće slobodnih radikala arilamina/oligo(arilamina) [26,28,29].

Aminoaril-sulfati mogu biti kovalentno ugrađeni u lance oligo(arilamina) u toku Boyland-Sims-ove oksidacije. Trchová i saradnici su eksperimentalno utvrdili prisustvo značajnog sadržaja kovalentno vezanog sumpora u oligoanilinima istaloženim u toku ranih stadijuma oksidativnih polimerizacija anilina sa $S_2O_8^{2-}$ u vodi bez dodatka kiseline, koje počinju u neutralnim/slabo baznim reakcionim uslovima i završavaju se na $pH < 2$ [13]. Manohar-ova grupa takođe je dokazala prisustvo rezidualnog sumpora u oligoanilinskim talozima, dobijenim oksidacijom anilina sa $S_2O_8^{2-}$ u puferovanim vodenim rastvorima u pH opsegu 2,5 – 10 [17]. Najveći sadržaj sumpora imali su oligoanilini istaloženi na $pH = 4,5$, dok je značajno manji sadržaj sumpora detektovan u oligoanilinima istaloženim na $pH 10$. Pretpostavljeno je da rezidualni sumpor potiče od nekompletne hidrolize aminoaril-sulfata formiranih kao rezultat Boyland-Sims-ovog tipa reakcije [17]. Oksidativna ko-oligomerizacija arilamina sa aminofenolima, formiranim hidrolizom aminoaril-sulfata kao i reakcijama arilnitrenijum-katjona sa OH^- u jako baznim rastvorima (11→14, shema 6, tabela 8) i molekulima vode u jako razblaženim vodenim rastvorima (10→13, shema 6, tabela 9), predstavlja moguć sporedni proces u toku faze oligomerizacije [211]. Rezultati naše semi-empirijske kvantno-hemijske studije pokazuju da su *orto*-aminofenoli glavni proizvodi u reakcijama arilnitrenijum-katjona sa OH^- (tabela 8), sa izuzetkom 2,6-dimetilanilina i *N*-metilanilina koji daju odgovarajuće *para*-aminofenole kao glavne proizvode [211]. Ova reakcija može biti glavni razlog značajnog smanjenja prinosa aminoaril-sulfata sa porastom pH [9]. Deprotonovanje arilnitrenijum-katjona do odgovarajućih nitrena (shema3) u jako baznim rastvorima ($pH > 13$), praćena formiranjem 1,2-didehidroazepina [12], takođe može uticati na smanjenje prinosa aminoaril-sulfata. U saglasnosti sa eksperimentalnim nalazima [12], rezultati naše semi-empirijske kvantno-hemijske studije pokazuju da su *para*-aminofenoli glavni proizvodi u reakcijama arilnitrenijum-katjona sa H_2O (tabela 9), sa izuzetkom 3-metilanilina, 2-nitroanilina i

para-supstituisanih anilina koji predominantno daju odgovarajuće *orto*-aminofenole [211].

Tabela 8: Toplote nastajanja, ΔH_f (kcal mol⁻¹), intermedijera [ArNR]OH formiranih u reakcijama nitrenijum-katjona anilina i supstituisanih primarnih (R = H) i sekundarnih anilina (R = alkil, aril) sa OH⁻ u baznim vodenim rastvorima, izračunate primenom AM1/COSMO metode.

Arilamin	ΔH_f (kcal mol ⁻¹) [ArNR]OH AM1/COSMO		
	N-O	C2(6)-O	C4-O
Anilin	2,54	-12,03	-10,84
2-Metilanilin	-4,64	C6 -18,34	-16,92
3-Metilanilin	-5,07	C2 -19,09 C6 -20,15	-17,68
4-Metilanilin	-5,16	-19,93	-
2,6-Dimetilanilin	-6,33	-	-24,39
2-Karboksianilin (Antranilatni anjon)	-189,83	C6 -205,88	-205,41
4-Karboksianilin (4-Aminobenzoatni	-189,48	-206,89	-
4-Šulfoanilin (Sulfanilatni anjon)	-252,83	-266,17	-
4-Sulfamoilanilin (Sulfanilamid)	-96,86	-105,95	-
4-Fenilanilin	25,54	11,38	-
4-Bromanilin	6,29	-7,67	-
3-Hloranilin	-4,56	C2 -17,56 C6 -18,69	-15,94
2-Nitroanilin	-0,56	C6 -16,43	-12,61
<i>N</i> -Metilanilin	10,09	-9,80	-10,11
<i>N</i> -Fenilanilin (Difenilamin)	45,60	20,18	20,29

Tabela 9: Toplote nastajanja, ΔH_f (kcal mol⁻¹), intermedijera [ArNR]OH₂⁺ formiranih u reakcijama nitrenijum-katjona anilina i supstituisanih primarnih (R = H) i sekundarnih anilina (R = alkil, aril) sa H₂O u baznim vodenim rastvorima, izračunate primenom AM1/COSMO metode.

Arilamin	ΔH_f (kcal mol ⁻¹) [ArNR]OH ₂ ⁺ AM1/COSMO		
	N-O	C2(6)-O	C4-O
Anilin	139,50	115,50	114,52
2-Metilanilin	131,99	C6 109,47	108,84
3-Metilanilin	131,42	C2 111,50 C6 107,82	108,30
4-Metilanilin	131,04	107,73	–
2,6-Dimetilanilin	126,47	–	102,01
2-Karboksianilin (Antranilatni anjon)	-55,56	C6 -78,48	-78,82
4-Karboksianilin (4-Aminobenzoatni	-55,61	-78,67	–
4-Sulfoanilin (Sulfanilatni anjon)	-114,42	-133,11	–
4-Sulfamoilanilin (Sulfanilamid)	42,34	22,53	–
4-Fenilanilin	162,53	140,02	–
4-Bromanilin	142,52	121,97	–
3-Hloranilin	131,11	C2 113,61 C6 112,01	111,96
2-Nitroanilin	137,74	C6 114,67	117,57
N-Metilanilin	147,18	116,19	115,16
N-Fenilanilin (Difenilamin)	180,81	148,29	146,25

Pretpostavljeno je da potpuno oksidovani razgranati oligo(arilamini), koji sadrže supstituisane fenazinske i iminohinonoidne strukturne jedinice, predstavljaju glavne komponente istaloženih proizvoda [13,15,18–20,26,29]. Prisustvo iminohinonskih/-fenoksazinskih segmenata u oligo(arilaminima), kao posledica ugradnje aminofenola u lance oligo(arilamina), može biti značajno u jako baznim i/ili jako razblaženim

vodenim rastvorima. Prisustvo kovalentno vezanog kiseonika kao i prisustvo imino-hinonskih strukturnih segmenata u oligoanilinima dobijenim oksidacijom anilina sa $S_2O_8^{2-}$ na $pH \geq 2,5$ eksperimentalno je dokazano u nekoliko studija [16,17,236].

Naš zaključak o ključnoj ulozi arilnitrenijum-katjona primarnih i sekundarnih arilamina u formiranju *o*-aminoaril-sulfata otvara pitanje mehanizma Boyland-Sims-ove oksidacije tercijarnih arilamina, koji ne mogu da daju arilnitrenijum-katjone dvoelektronskom oksidacijom. Poznato je da tercijarni arilamini, slično primarnim i sekundarnim arilaminima, mogu biti lako oksidovani blagim jedno-elektronskim oksidacionim sredstvima koja nisu donori kiseonika ($[Fe(CN)_6]^{3-}$, +0,36 V vs. NHE) [237], vodeći tako putem jedno-elektronskog transfera nespornom formiranju odgovarajućih katjon-radikala. Takođe je nedvosmisleno dokazano da tercijarni arilamini, kao što je *N,N*-dimetilanilin (DMA), lako podležu reakcijama jedno- i dvoelektronskog transfera u toku anodne oksidacije [238–241], vodeći tako formiranju odgovarajućih katjon-radikala, odnosno dikatjona. Iako kiselinsko-bazne osobine dikatjona tercijarnih arilamina nisu izučavane, odnosno, pK_a vrednosti dikatjona tercijarnih arilamina nisu do sada određene, formiranje imonijum-katjona tercijarnih arilamina (deprotonovanih oblika dikatjona tercijarnih arilamina) u baznim rastvorima pretpostavljeno je u nekoliko studija [242]. U okviru ove doktorske disertacije mi smo došli do semi-empirijskih kvantno-hemijskih dokaza da Boyland-Sims-ova oksidacija DMA [1,10] (55, shema 7) vodi inicijalnom formiranju DMA dikatjona (DMA^{2+}) (56, shema 7) i/ili DMA imonijum-katjona (54, shema 7) putem dvoelektronskog transfera (stepen koji određuje brzinu Boyland-Sims-ove oksidacije), koji je praćen reakcijom između DMA^{2+}/DMA imonijum-katjona i SO_4^{2-} u solvacionom omotaču/kavezu (stepen koji određuje regioselektivnost Boyland-Sims-ove oksidacije), shema 7 [211].

Na osnovu modifikovanog Epiotis-ovog uslova [207], naša molekulsko-orbitalna izračunavanja [211] pokazala su da DMA katjon-radikal ($DMA^{+\bullet}$) ($E_{SOMO} = -9,94$ eV, $E_{LUMO} = -0,32$ eV, RM1/COSMO), formiran jedno-elektronskom oksidacijom DMA sa $S_2O_8^{2-}$ (reakcija 10), može dalje biti lako oksidovan sa *in situ* nastalim $SO_4^{\bullet-}$ radikal-anjonima ($E_{SOMO} = -12,55$ eV, $E_{LUMO} = +1,24$ eV, RM1/COSMO) (reakcija 11), odnosno da je zadovoljen uslov:

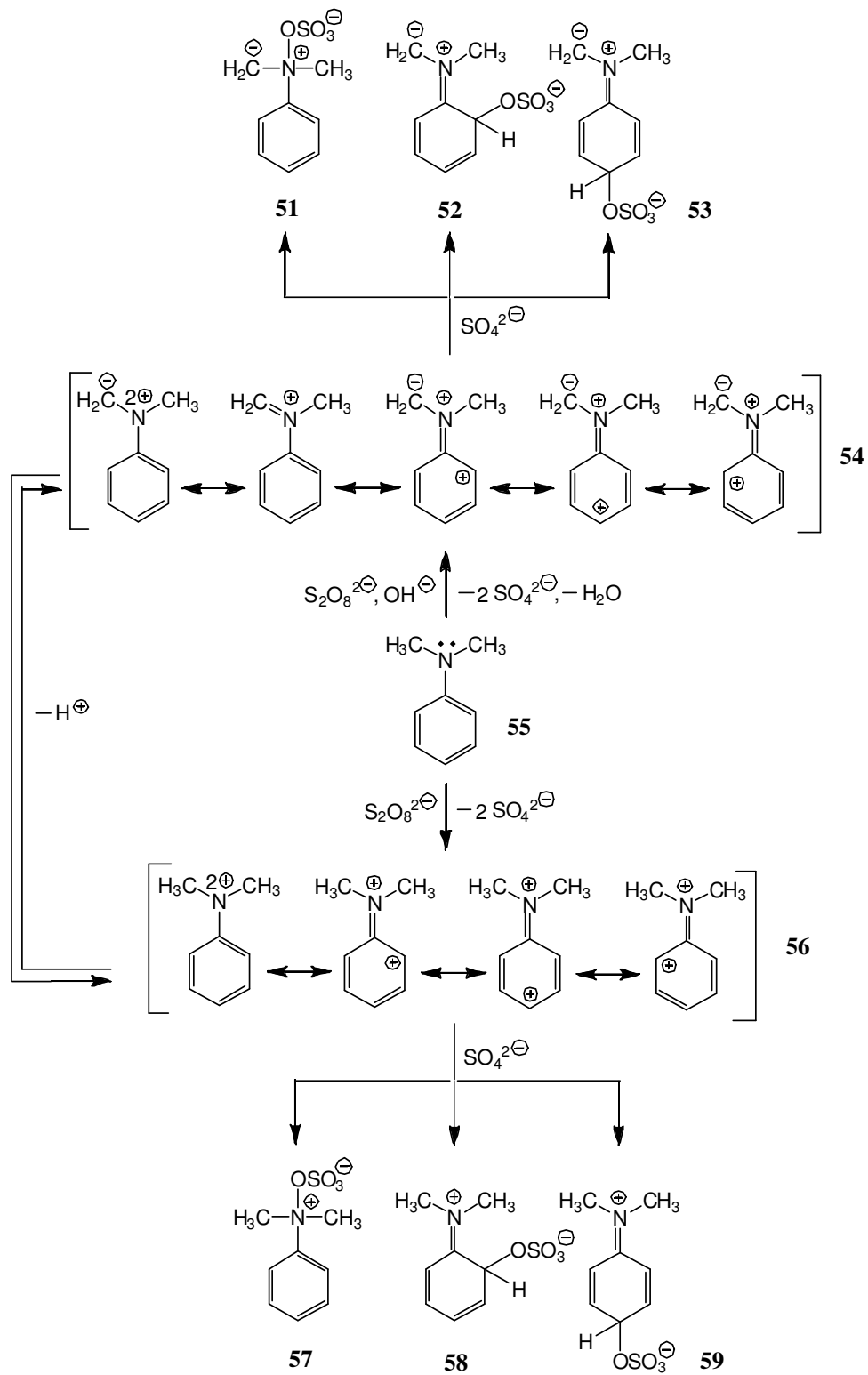
$$|E_{SOMO}(DMA^{+\bullet}) - E_{LUMO}(SO_4^{\bullet-})| < |E_{SOMO}(SO_4^{\bullet-}) - E_{LUMO}(DMA^{+\bullet})|.$$

Sledi da oksidacija DMA sa $S_2O_8^{2-}$ u vodenim rastvorima ne staje posle jedno-elektronskog transfera (reakcija 10) već se odvija dalje, tj., dolazi do formiranja DMA^{2+} u fazi inicijacije (reakcija 11). Ostaje otvoreno pitanje da li se formiranje DMA^{2+} odvija putem dva odvojena, uzastopna jedno-elektronska transfera (reakcije 10 i 11), ili se DMA^{2+} formira putem usklađenog dvo-elektronskog transfera (reakcija 12).



Mi smo izračunali toplotu nastajanja $DMA_{(aq)}$ (25.67 kcal mol⁻¹ AM1/COSMO), $DMA^{+\bullet}_{(aq)}$ (156.98 kcal mol⁻¹ AM1/COSMO), i $DMA^{2+}_{(aq)}$ (307.58 kcal mol⁻¹ AM1/COSMO). Na osnovu ovih podataka, kao i na osnovu izračunatih toplota nastajanja $S_2O_8^{2-}(aq)$, $SO_4^{2-}(aq)$, i $SO_4^{-\bullet}(aq)$, izračunate su toplote jedno-elektronske (reakcija 10, $\Delta H_r = +6,18$ kcal mol⁻¹ AM1/COSMO) i dvo-elektronske (reakcija 12, $\Delta H_r = -13,4$ kcal mol⁻¹ AM1/COSMO) oksidacije DMA sa $S_2O_8^{2-}$ u vodenom rastvoru. Na taj način smo obezbedili dodatne semi-empirijske kvantno-hemijske dokaze da je dvo-elektronski transfer u Boyland-Sims-ovoj oksidaciji DMA, koji dovodi do formiranja DMA^{2+} , termodinamički favorizovaniji nego jedno-elektronski transfer koji vodi formiranju $DMA^{+\bullet}$ [211].

Pošto je kinetika deprotonovanja DMA^{2+} nepoznata, ostaje otvoreno pitanje za diskusiju da li DMA^{2+} ili DMA imonijum-katjon reaguje dalje sa *in situ* formiranim SO_4^{2-} u stepenu koji određuje regioselektivnost Boyland-Sims-ove oksidacije DMA. Delokalizacija pozitivnog naelektrisanja DMA^{2+} (56) i DMA imonijum-katjona (54), prikazana pojednostavljeno u obliku odgovarajućih rezonacionih hibrida (shema 7), ukazuje da su N, C2(6), i C4 glavni reakcioni centri DMA^{2+} i DMA imonijum-katjona. Regioselektivnost reakcija kuplovanja DMA^{2+} i DMA imonijum-katjona sa SO_4^{2-} određena je stabilnošću intermedijera (51–53 i 57–59, shema 7) koji su strukturno slični odgovarajućim prelaznim stanjima (aktivacionim kompleksima). U skladu sa eksperimentima Boyland-a i Sims-a [1], dokazano je primenom AM1 i RM1 metoda (tabela 10) da se najstabilniji intermedijeri (52 i 58) formiraju C2(6)–O– SO_3^- kuplovanjem u reakciji DMA^{2+} i DMA imonijum-katjona sa SO_4^{2-} [211].



Shema 7. Boyland-Sims-ova oksidacija *N,N*-dimetilanilina: Formiranje mogućih intermedijera.

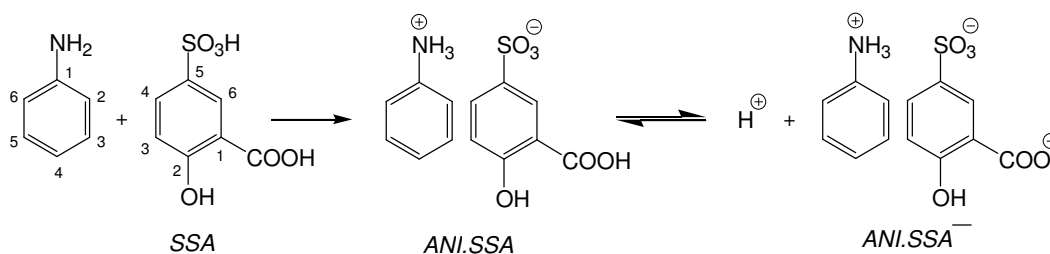
Tabela 10: Toplote nastajanja, ΔH_f (kcal mol⁻¹), intermedijera [C₆H₅N⁺(CH₃)₂]OSO₃⁻ i [C₆H₅N⁺CH₂⁻(CH₃)]OSO₃⁻ formiranih u reakcijama SO₄²⁻ sa *N,N*-dimetilnilin dikatjonom i imonijum-katjonom, respektivno, izračunate primenom AM1 i RM1 metoda.

Intermedijer	ΔH_f (kcal mol ⁻¹)					
	AM1			RM1		
	N-O	C2(6)-O	C4-O	N-O	C2(6)-O	C4-O
[C ₆ H ₅ N ⁺ (CH ₃) ₂]OSO ₃ ⁻	-74,61	-100,58	-91,81	-93,50	-112,83	-105,02
[C ₆ H ₅ N ⁺ CH ₂ ⁻ (CH ₃)]OSO ₃ ⁻	-81,43	-145,15	-139,81	-109,11	-163,01	-158,87

4.2. Oksidativna polimerizacija anilinjum-5-sulfosalicilata sa APS u vodi

4.2.1. Karakterizacija ANI.SSA

Eksperimentalno određeni elementalni sastav (w_i (određeno)/%, tabela 11) sintetizovanog ANI.SSA (shema 8) u odličnoj je saglasnosti sa elementalnim sastavom izračunatim na osnovu očekivane molekulske formule ANI.SSA ($C_{13}H_{13}NO_6S$, w_i (izračunato)/%, tabela 11), što ukazuje na visoku čistoću sintetizovanog ANI.SSA [243]. Pretpostavljena molekulska struktura ANI.SSA (shema 8) potvrđena je spektroskopskim IR i NMR analizama (tabela 12).



Shema 8. Formiranje ANI.SSA i delimična disocijacija ANI.SSA u vodenom rastvoru.

Tabela 11. Podaci za elementalnu analizu, prinos i tačku topljenja (T.t.) ANI.SSA.

Jedinjenje	Formula	M_r	w_i (izračunato)/%					Prinos (%)
			C	H	N	S	O	T.t. (°C)
ANI.SSA	$C_{13}H_{13}NO_6S$	311,31	50,16	4,21	4,50	10,30	30,83	76,6
			49,92	4,24	4,54	10,53	30,77	226-228

Tabela 12. Spektroskopski podaci za ANI.SSA.

Jedinjenje	Spektroskopski podaci
ANI.SSA	<p>IR: $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$: 3404 [$\nu(\text{O-H})$], 2998 [$\nu(\text{N-H}^+$ in $-\text{NH}_3^+$)/$\nu(\text{O-H})$], 2593 [$-\text{NH}_3^+$ viši harmonik], 1669 [$\nu(\text{C=O})$], 1608 [prsten $\nu(\text{C=C})$]/asim. NH_3^+ def. vib.], 1589 [prsten $\nu(\text{C=C})$], 1519 [prsten $\nu(\text{C=C})$]/sim. NH_3^+ def. vib.], 1493, 1477 i 1434 [prsten $\nu(\text{C=C})$], 1353 i 1198 [kombinaciona traka O-H def. vib. i C-O istezanja u fenolu], 1173 [asim. $\nu(\text{SO}_3^-)$ sulfonat], 1125 [$\delta(\text{C-H})$], 1082 [$\nu(\text{C-COOH})$], 1030 [sim. $\nu(\text{SO}_3^-)$ sulfonat], 885, 835 i 804 [$\gamma(\text{C-H})$ u SSA], 743 i 688 [$\gamma(\text{C-H})$ u $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_3^+$], 664 [$\gamma/\delta$ (SSA benzenov prsten)], 595 [γ (SSA benzenov prsten), $\gamma(\text{OH})$, $\delta(\text{SO}_2)$].</p> <p>^1H NMR (D_2O), δ: 7,07 [d, 1H, H-C(3) u SSA], 7,37–7,59 [m, 5H, u $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_3^+$], 7,88 [d, 1H, H-C(4) u SSA], 8,26 [s, 1H, H-C(6) u SSA].</p> <p>^{13}C NMR (D_2O), δ: 116,9 [C(3) u SSA], 122,0 [C(1) u SSA], 127,5 – 128,3 (6C u $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_3^+$), 129,2 [C(6) u SSA], 131,6 [C(5) u SSA], 133,0 [C(4) u SSA], 161,4 [C(2) u SSA].</p>

Molekulska struktura ANI.SSA (shema 8) u saglasnosti je sa podacima za kiselost pojedinih funkcionalnih grupa SSA [$\text{pK}_{\text{a}(\text{SO}_3\text{H})} < 1$, $\text{pK}_{\text{a}(\text{COOH})} \sim 2,85$, $\text{pK}_{\text{a}(\text{OH})} \sim 13,4$] [244], kao i sa eksperimentalno potvrđenom činjenicom da SSA formira soli sa Lewis-ovim bazama koje sadrže azotov atom, prenošenjem protona sulfonske grupe SSA na azot Lewis-ove baze [245,246]. ANI.SSA je kisela so [$\text{pK}_{\text{a}(\text{COOH})} \sim 2,85$, $\text{pK}_{\text{a}(\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_3^+)} \sim 4,6$, $\text{pK}_{\text{a}(\text{OH})} \sim 13,4$] i zbog toga delimično disosuje u vodenom rastvoru (shema 8). Kiselost vodenih rastvora ANI.SSA zavisi od koncentracije ANI.SSA ($C_{\text{ANI.SSA}}$). Pošto je $[\text{H}^+] = [\text{ANI.SSA}^-]$ (shema 8), kiselost rastvora ANI.SSA poznate koncentracije se može izračunati rešavanjem jednačine $[\text{H}^+]^2 + K_{\text{a}(\text{COOH})} \cdot [\text{H}^+] - K_{\text{a}(\text{COOH})} \cdot C_{\text{ANI.SSA}} = 0$. Eksperimentalno određena vrednost pH rastvora ANI.SSA (1,90) u odličnoj je saglasnosti sa izračunatom vrednošću (1,89) za primenjenu koncentraciju ANI.SSA ($0,133 \text{ mol dm}^{-3}$) [243].

4.2.2. Karakterizacija PANI.SSA

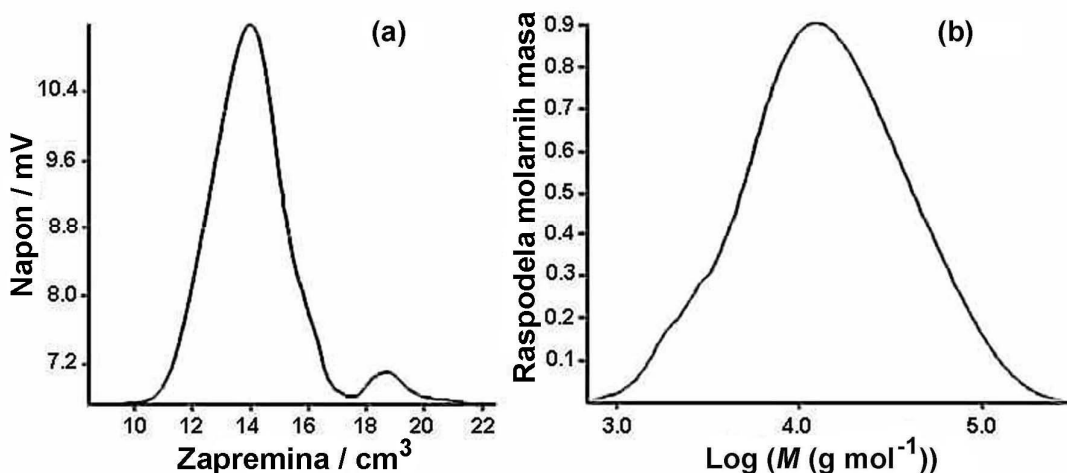
Na osnovu podataka elementalne analize za PANI.SSA, određena je empirijska formula PANI.SSA $[\text{C}_6\text{H}_5\text{N}]^{0,39+}(\text{SSA}^-)_{0,324}(\text{HSO}_4^-)_{0,066}(\text{H}_2\text{O})_{0,35}$ (tabela 13), gde $[\text{C}_6\text{H}_5\text{N}]^{0,39+}$ označava delimično pozitivno naelektrisanu strukturnu jedinicu PANI lanca, a SSA^- označava 5-sulfosalicilatni anjon [243]. Ovo ukazuje na značajno veći sadržaj SSA^- , u odnosu na hidrogensulfat, u PANI.SSA. Srednja vrednost pozitivnog naelektrisanja (0,39) $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}$ strukturne jedinice ukazuje da je oksidaciono stanje PANI.SSA niže od onog karakterističnog za emeraldin-polikatjon $[(\text{-C}_6\text{H}_4\text{NH-C}_6\text{H}_4\text{NH}^{+\bullet-})_n]$ (0,5 za $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}$ strukturnu jedinicu), a sa druge strane više od oksidacionog stanja karakterističnog za protoemeraldin-polikatjon $[(\text{-C}_6\text{H}_4\text{NH-})_{3n}(\text{-C}_6\text{H}_4\text{NH}^{+\bullet-})_n]$ (0,25 za $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}$ strukturnu jedinicu). Izmeren sadržaj sumpora u PANI bazi ukazuje na relativno mali opseg kovalentnog vezivanja sulfosalicilatnih anjona za PANI (~1 SSA na 40 anilinskih jedinica, tabela 13).

Tabela 13. Elementalna analiza PANI.SSA i PANI baze, sa odgovarajućim empirijskim formulama.

Polimerni proizvod	Formula	$W_{i(\text{pronađeno})}/\%$				
		C	H	N	S	O
PANI.SSA	$[\text{C}_6\text{H}_5\text{N}]^{0,39+}(\text{SSA}^-)_{0,324}(\text{HSO}_4^-)_{0,066}(\text{H}_2\text{O})_{0,35}$	54,94	4,30	7,75	6,92	26,09
PANI baza	$[\text{C}_6\text{H}_4,5\text{N}](\text{SSA})_{0,026}(\text{H}_2\text{O})_{0,274}$	74,12	5,22	13,97	0,83	5,86

Gel-propusna hromatografija pokazala je postojanje jednog velikog pika, koji odgovara PANI.SSA sa velikim molarnim masama, i jednog malog pika koji odgovara oligomerima anilina (slika 7) [243]. Srednja masena, M_w , i srednja brojna molarna

masa, M_n , iznose 22900 g mol^{-1} , odnosno 8490 g mol^{-1} , a molarne mase dostižu vrednosti od $\sim 100,000 \text{ g mol}^{-1}$ [243]. Indeks polidisperznosti je 2,7 [243].



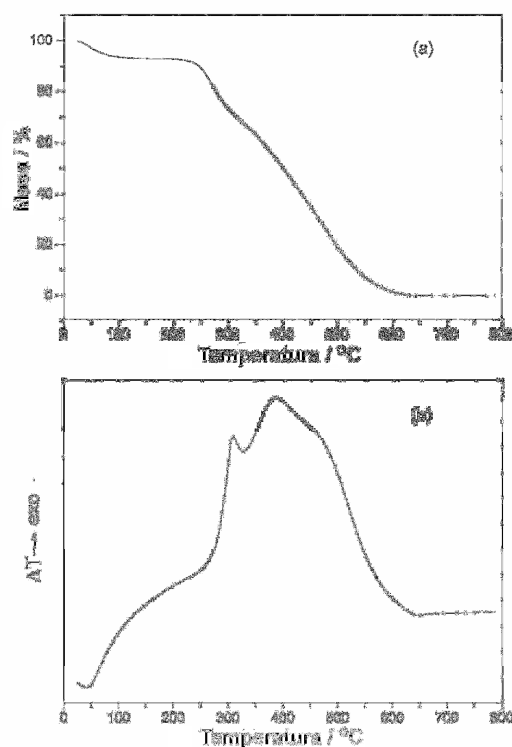
Slika 7. (a) Gel propusni hromatogram za PANI.SSA i (b) odgovarajuća raspodela molarnih masa.

PANI.SSA je slabo rastvoran u etanolu, acetonu, acetonitrilu i tetrahidrofuranu, dok je rastvoran u dimetil-sulfoksidu, *N,N*-dimetilformamidu i *N*-metil-2-pirolidonu. Najveća rastvorljivost PANI.SSA od $9,8 \text{ g dm}^{-3}$ primećena je u dimetil-sulfoksidu [243].

Električna provodljivost zelenog PANI.SSA praha iznosi $0,13 \text{ S cm}^{-1}$ [243]. Ova vrednost je za jedan red veličine veća od vrednosti električne provodljivosti PANI baze protonovane sa SSA [247], i istog reda veličine kao vrednost električne provodljivosti PANI soli sintetizovane oksidativnom polimerizacijom anilina sa APS u vodenoj sredini u prisustvu velikog viška SSA ($[\text{SSA}]/[\text{anilin}] = 10$, $\sigma = 0,2 \text{ S cm}^{-1}$, [35]).

Termička stabilnost PANI.SSA na vazduhu ispitana je primenom termogravimetrijske analize (TGA, slika 8a) i diferencijalne termičke analize (DTA, slika 8b) [243]. Prvi gubitak mase u temperaturnom opsegu od 30 do $\sim 240 \text{ }^\circ\text{C}$, koji je primećen na TGA krivoj, kao i endotermni pik na oko $50 \text{ }^\circ\text{C}$ prisutan na DTA krivoj, odgovaraju izdvajanju rezidualne vode. Gubitak mase u temperaturnom opsegu od ~ 240 do $650 \text{ }^\circ\text{C}$ pripisan je izdvajanju SSA i sumporne kiseline iz PANI.SSA,

praćenom progresivnom termičkom degradacijom i razlaganjem PANI lanaca. Treba napomenuti da progresivna termička degradacija i razlaganje PANI.SSA koji je dobijen protonovanjem PANI baze počinje da se odvija na nešto nižim temperaturama (200-225 °C) [248], što ukazuje na veću termičku stabilnost PANI.SSA sintetizovanog oksidativnom polimerizacijom ANI.SSA sa peroksidisulfatom u poređenju sa PANI.SSA dobijenim primenom standardne dedoping/redoping procedure. DTA kriva PANI.SSA pokazuje egzotermni pik sa maksimumom na 300 °C, koji se može pripisati termičkoj oksidativnoj degradaciji i sagorevanju oligoanilinske frakcije u PANI.SSA. Prisustvo egzoternog DTA pika sa maksimumom na 400 °C i ramenom na 460 °C, potiče najverovatnije od termičke degradacije PANI lanaca veće molarne mase, koja se odigrava u dve faze.

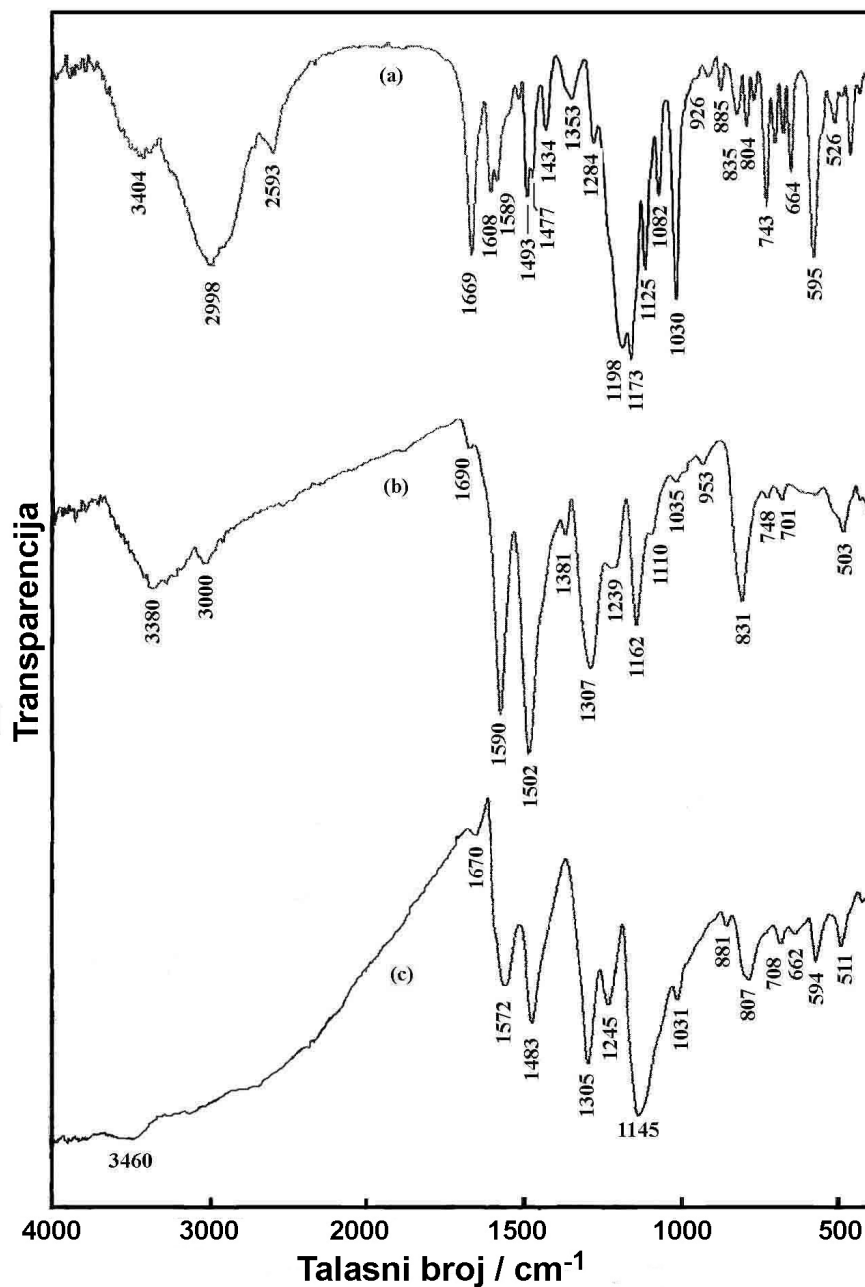


Slika 8. TGA (a) i DTA (b) krive za PANI.SSA snimljene u struji vazduha.

FTIR-Spektar PANI.SSA (slika 9) [243] pokazuje karakteristične trake PANI emeraldin soli na 1572 cm^{-1} [istežuća vibracija hinonoidnog (Q) prstena], 1483 cm^{-1} [istežuća vibracija benzenovog (B) prstena], 1305 cm^{-1} (C–N istežuća vibracija sekundarnih arilamina), 1245 cm^{-1} (C–N⁺ istežuća vibracija), 1145 cm^{-1} (B–NH⁺=Q istežuća vibracija), i 807 cm^{-1} [C–H deformaciona vibracija van-ravni u 1,4-disupstituisanom benzenovom prstenu, γ (C–H), u N–C4-kuplovanom PANI lancu] [18]. Široka traka primećena na $\sim 3460\text{ cm}^{-1}$ odgovara N–H istežućoj vibraciji sekundarnih amino-grupa u PANI lancu. Prisustvo SSA anjona u PANI-SSA uzorcima potvrđeno je prisustvom karakterističnih traka na 1670 cm^{-1} (C=O istežuća vibracija u COOH), 881 cm^{-1} [γ (C–H) vibracije 1,2,4-trisupstituisanog SSA prstena], i 662 cm^{-1} (savijajuća vibracija u-ravni i/ili van-ravni SSA prstena). Trake na 1031 cm^{-1} (simetrična istežuća vibracija SO₃[–] grupe u SSA i HSO₄[–] anjonima) i 594 cm^{-1} (savijajuća vibracija van-ravni SSA prstena i/ili δ (SO₂) HSO₄[–] anjona) mogu se pripisati i SSA i HSO₄[–] anjonima. Asimetrična istežuća vibracija SO₃[–] grupe u SSA i HSO₄[–] anjonima, pored već pomenute B–NH⁺=Q istežuće vibracije, doprinosi takođe jakoj traci na 1145 cm^{-1} . Prisustvo monovalentnih SSA anjona i hidrogen-sulfatnih anjona u PANI.SSA posledica je potpunog otpuštanja jednog protona odgovarajućih jakih kiselina, SSA i sumporne kiseline (formirane kao sporedni proizvod u toku polimerizacije), kao i suspregnute disocijacije drugog protona obe kiseline, pK_{a2} (SSA) = 2,85; pK_{a2} (H₂SO₄) = 2,0, na kraju procesa polimerizacije kada reakciona smeša postaje jako kisela, pH ~ 1,5.

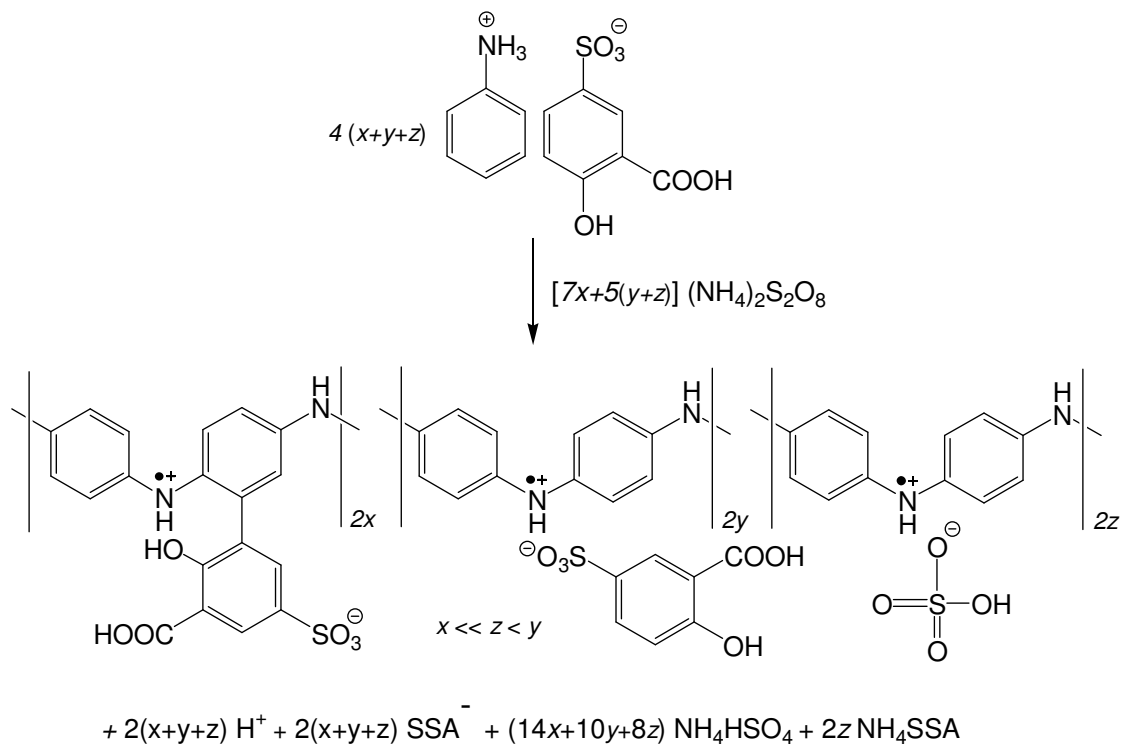
FTIR-Spektar PANI baze (slika 9) [243] pokazuje karakteristične trake PANI emeraldin baze na 1590 cm^{-1} [istežuća vibracija hinonoidnog (Q) prstena], 1502 cm^{-1} [istežuća vibracija benzenovog (B) prstena], 1381 cm^{-1} (C–N istežuća vibracija u QB_tQ strukturnoj jedinici, B_t označava *trans*-benzenoidnu jedinicu), 1307 cm^{-1} (C–N istežuća vibracija u QB_cQ, QBB, i BBQ jedinicama, B_c označava *cis*-benzenoidnu jedinicu), 1162 cm^{-1} (N=Q=N istežuća vibracija), i na 831 cm^{-1} [deformaciona vibracija van-ravni C–H u 1,4-disupstituisanom benzenovom prstenu, γ (C–H), u N–C4-kuplovanom PANI lancu] [13,18]. Trake SSA anjona i dalje se mogu uočiti u FTIR spektru PANI baze, mada su slabijeg intenziteta i nešto pomerene (1690 , 1035 , 660 i 591 cm^{-1}) u poređenju sa odgovarajućim trakama u PANI.SSA. Prisustvo SSA u PANI bazi može se objasniti kovalentnim vezivanjem jednog dela SSA molekula i/ili anjona za PANI lanac

u toku oksidativne polimerizacije. Primećeno pomeranje traka SSA posledica je činjenice da SSA koji je kovalentno vezan za lanac PANI baze egzistira u obliku dianjona zbog deprotonovanja obe kiselinske grupe (sulfonske i karboksilne) u procesu deprotonovanja PANI.SSA.



Slika 9. FTIR-Spektri (a) ANI.SSA, (b) PANI baze i (c) PANI.SSA.

Uzimajući u obzir podatke dobijene karakterizacijom PANI.SSA, kao i ranije publikovane rezultate semi-empirijske kvantno-hemijske studije [27] da se povezivanje rastućeg PANI lanca i SSA molekula/anjona uglavnom odigrava preko C2, C3, C5 i C6 položaja anilinskih jedinica u PANI lancu i C3 položaja SSA, predložena je molekulska struktura PANI.SSA (shema 9) [243].

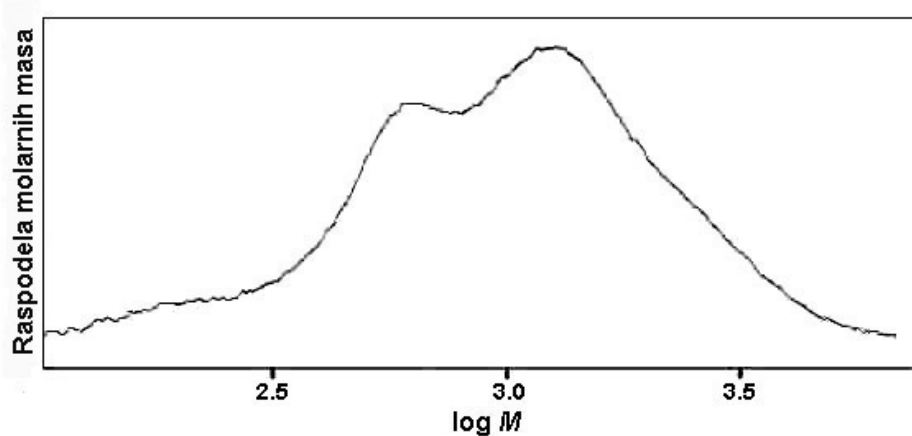


Shema 9. Formiranje funkcionalizovane emeraldin soli PANI.SSA oksidacijom ANI.SSA sa APS.

4.3. Oksidativna polimerizacija benzokaina sa APS u vodi

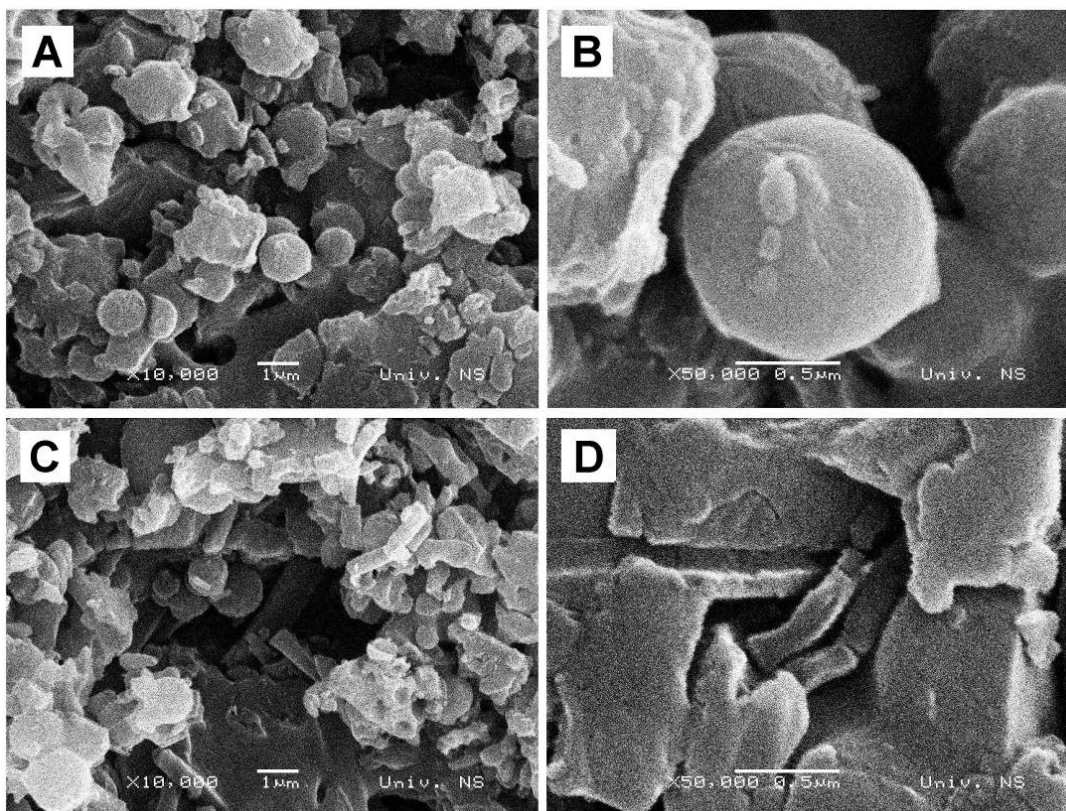
4.3.1. Raspodela molarnih masa, električna provodljivost i morfologija

Na osnovu rezultata GPC dokazano je da su oksidacioni proizvodi benzokaina oligomeri malih molarnih masa (slika 10) [249], koji pokazuju bimodalnu raspodelu molarnih masa sa molarnim masama pikova $M_{p1} = 630 \text{ g mol}^{-1}$ i $M_{p2} = 1330 \text{ g mol}^{-1}$, srednjom masenom molarnom masom $M_w = 1370 \text{ g mol}^{-1}$, srednjom brojnom molarnom masom $M_n = 820 \text{ g mol}^{-1}$ i indeksom polidisperznosti $M_w/M_n = 1,7$ [249].



Slika 10. Raspodela molarnih masa proizvoda oksidacije benzokaina, određena gel-propusnom hromatografijom u *N*-metil-2-pirolidonu.

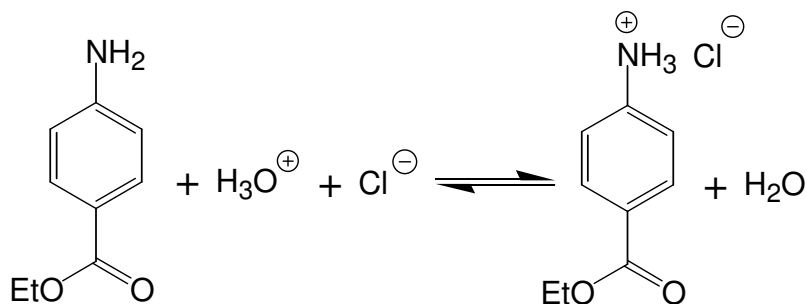
Oligobenzokaini su neprovodni ($\sigma = 8,4 \times 10^{-9} \text{ S cm}^{-1}$) [249] i pokazuju fragmentisanu morfologiju uz prisustvo submikro- i mikrosfera (slika 11) [249].



Slika 11. SEM slike oligobenzokaina (A, C, i D su različiti delovi istog uzorka prikazani sa dva uvećanja; B je uvećani deo slike A).

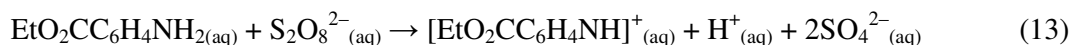
4.3.2. *Semi-empirijska kvantno-hemijska studija oksidativne oligomerizacije benzokaina*

Kiselost protonovanog benzokaina ($pK_a = 2,54$) [250] ukazuje da benzokain nakon reakcije sa ekvimolarnom količinom HCl u vodenom rastvoru (pH 0,1 M rastvora *in situ* dobijenog benzokain-hidrohlorida je 1,73) postoji uglavnom (86,6 %) u obliku hidrohlordne soli (shema 10), dok je 13,4 % benzokaina u neprotonovanom obliku zbog hidrolize benzokain-hidrohlorida (shema 10).



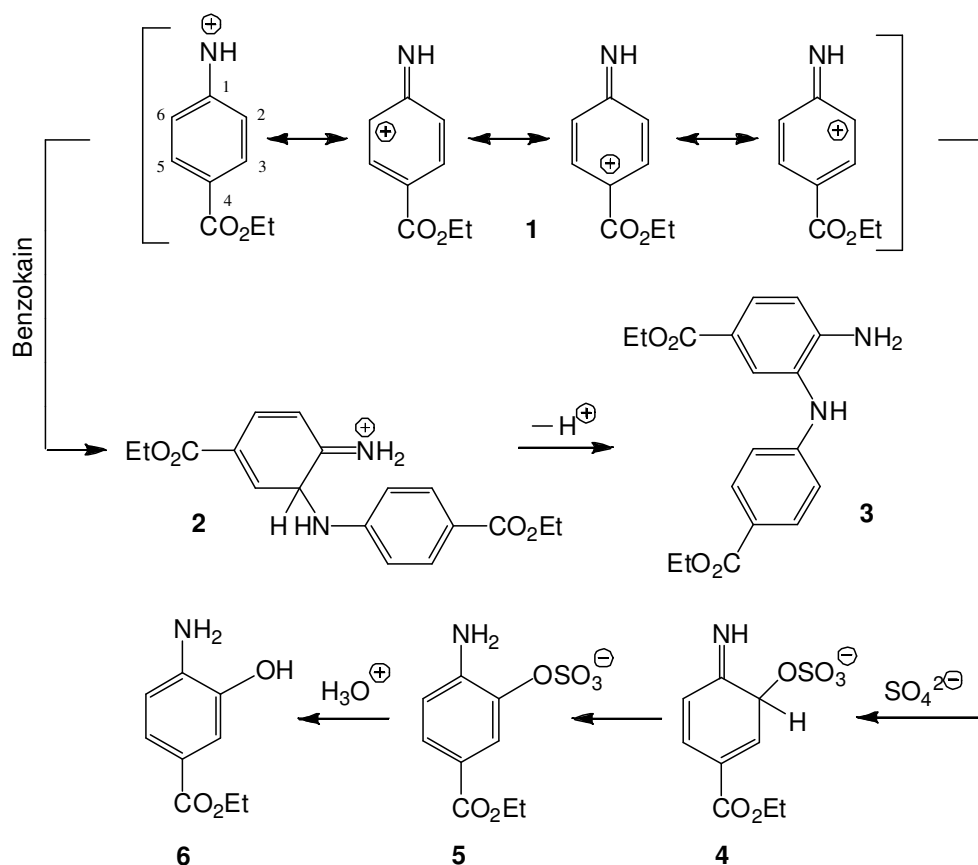
Shema 10. Formiranje benzokain-hidrohlorida.

Niža vrednost jonizacione energije benzokaina u vodenom rastvoru ($E_i = 8,72$ eV AM1/COSMO, $8,51$ eV RM1/COSMO), u poređenju sa protonovanim benzokainom ($E_i = 10,36$ eV AM1/COSMO, $10,25$ eV RM1/COSMO) u kiselim rastvorima, potvrđena je semi-empirijskim kvantno-hemijskim proračunima [249]. Može se zaključiti da oksidacija neprotonovanog molekula benzokaina sa peroksidisulfatom ($S_2O_8^{2-}$), kao jakim oksidacionim sredstvom ($2,0-2,1$ V vs. NHE) [202], preovlađuje u odnosu na odgovarajuću oksidaciju protonovanog benzokaina. Nedavno je bilo pokazano da se arilnitrenijum-katjoni formiraju u početnoj fazi oksidacije primarnih arilamina sa $S_2O_8^{2-}$ u vodenom rastvoru, u slučajevima kada formiranje *para*-orto-iminohinonoidnih intermedijera i/ili proizvoda nije moguće [26,28,29,95,166,211]. Na osnovu toga sledi da dvoelektronska oksidacija benzokaina sa peroksidisulfatom vodi formiranju nitrenijum-katjona benzokaina, hidratisanog protona i sulfatnih anjona:



Formirani nitrenijum-katjon benzokaina je jak elektrofil. Raspodela pozitivnog naelektrisanja na nitrenijum-katjonu benzokaina (rezonacioni hibrid, **1**, shema 11), ukazuje da su N i C2(6) glavni reaktivni centri nitrenijum-katjona benzokaina za elektrofilni napad (C4 je blokiran karbetoaksi-supstutuentom). Oksidativna dimerizacija benzokaina predstavlja elektrofilnu aromatičnu supstuticijonu reakciju neprotonovanog molekula benzokaina sa njegovim nitrenijum-katjonom (shema 11) [249]. Boyland-Sims-ova oksidacija [211] benzokaina, tj. formiranje odgovarajućih rastvornih *orto*-

aminoaril-sulfata (**5**) reakcijom između nitrenijum-katjona benzokaina i sulfatnog anjona, predstavlja moguću sporednu reakciju (shema 11).



Shema 11. Formiranje glavnih proizvoda (**3** i **5**) u reakcijama nitrenijum-katjona benzokaina (**1**) sa benzokainom i sulfatnim anjonom.

Prema Hammond-ovom postulatu [219], regioselektivnost ovih reakcija nije određena stabilnošću finalnih proizvoda (**3** i **5**, shema 11), već je određena stabilnošću intermedijera (**2** i **4**, shema 11) koji su strukturno slični odgovarajućim prelaznim stanjima (aktivacionim kompleksima). Iz tog razloga je sprovedeno semi-empirijsko kvantno-hemijsko ispitivanje stabilnosti intermedijera (Tabele 14 i 15) [249].

AM1/COSMO i RM1/COSMO izračunavanja su pokazala da se $N_{(ArNH^+)}-C2_{(ArNH_2)}$ kuplovani intermedijer dibenzokaina (**2**, shema 11, tabela 14) predominantno formira u elektrofilnoj aromatičnoj supstitucionoj reakciji benzo-

kainskog nitrenijum-katjona sa benzokainom, dok je C2–OSO₃⁻ kuplovani intermedijer (**4**, shema 11, tabela 15) predominantan u slučaju reakcije nitrenijum-katjona benzokaina sa sulfatnim anjonom [249]. Ovi intermedijeri dalje podležu brznoj transformaciji u N–C2 kuplovani dibenzokain (**3**, shema 11) i 2-amino-5-karbetoksi-fenil-sulfat (**5**, shema 11), koji je podložan hidrolizi (**5** → **6**) pod primenjenim kiselim reakcionim uslovima.

Tabela 14: Toplote nastajanja, ΔH_f (kcal mol⁻¹), intermedijera koji se formiraju u reakciji benzokaina (ArNH₂) sa njegovim nitrenijum-katjonom (ArNH⁺) u vodenom rastvoru, izračunate primenom AM1/COSMO i RM1/COSMO metoda.

Način vezivanja	ΔH_f (kcal mol ⁻¹)	
	AM1	RM1
ArNH ⁺ + ArNH ₂		
N–N	-3,81	-14,22
N–C2(6)	-26,46	-35,08
C2(6)–N	-9,24	-16,92
C2(6)–C2(6)	-10,17	-11,57

Tabela 15: Toplote nastajanja, ΔH_f (kcal mol⁻¹), intermedijera [EtO₂CC₆H₄NH]OSO₃⁻ formiranih u reakciji nitrenijum-katjona benzokaina sa SO₄²⁻ u vodenom rastvoru, izračunate primenom AM1/COSMO i RM1/COSMO metoda.

ΔH_f (kcal mol ⁻¹) [EtO ₂ CC ₆ H ₄ NH]OSO ₃ ⁻			
AM1		RM1	
N–O	C2(6)–O	N–O	C2(6)–O
-355,54	-366,74	-328,09	-341,78

Dalji rast oligobenzokainskog lanca, slično rastu polianilinskog lanca [28,29], odigrava se kroz reakcije oksidacije benzokaina sa potpuno oksidovanim iminohinonoidnim

oligobenzokainima koji sadrže paran broj benzokainskih jedinica, kao i putem elektrofilne aromaticne supstitucije benzokaina sa potpuno oksidovanim oligobenzokainskim nitrenijum-katjonima koji sadrže neparan broj benzokainskih jedinica. Naša molekulska-orbitalna izračunavanja ukazuju da oligobenzokaini sadrže N–C2 kuplovane dibenzokainske jedinice kao glavne strukturne segmente koji mogu postojati u redukovanom (aminobenzenoidnom) i oksidovanom (iminohinonoidnom) obliku. Formiranje supstituisanih fenazinskih jedinica intramolekulskom oksidativnom ciklizacijom N–C2 kuplovanih dibenzokainskih jedinica (supstituisanih 2-amino-difenilaminskih jedinica), kao i oksidativna kopolimerizacija benzokaina sa 2-amino-5-karbetoksi-fenil sulfatom (**5**) i 2-amino-5-karbetoksi-fenolom (**6**) takođe su mogući sporedni procesi u toku oksidativne polimerizacije benzokaina.

4.3.3. Molekulska struktura oligobenzokaina

4.3.3.1. Elementalna analiza

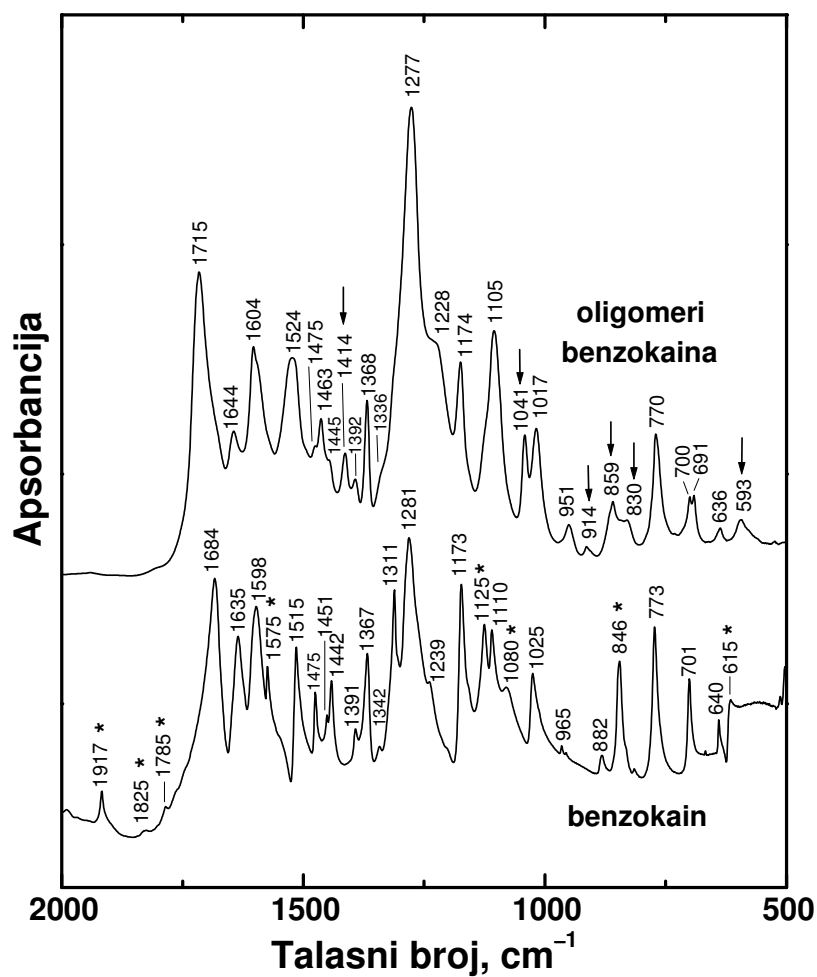
Elementalni sastav oligobenzokaina (tabela 16) pokazuje prisustvo sumpora i hlora koji potiču od sulfatnih/hidrogen sulfatnih i hloridnih anjona kao kontra-jona pozitivno naelektrisanih lanaca benzokaina [249]. Niži N/C molski odnos u sintetizovanom oligobenzokainu (0,097) u odnosu na benzokain (0,11) najverovatnije potiče od delimične hidrolize C=NH⁺ veze u C=O vezu u iminohinonoidnim segmentima.

Tabela 16. Elementalni sastav benzokainskih oligomera, određen elementalnom analizom (C, H, N, S i Cl) kao i na osnovu razlike (O), i izračunat elementalni sastav monomera benzokaina.

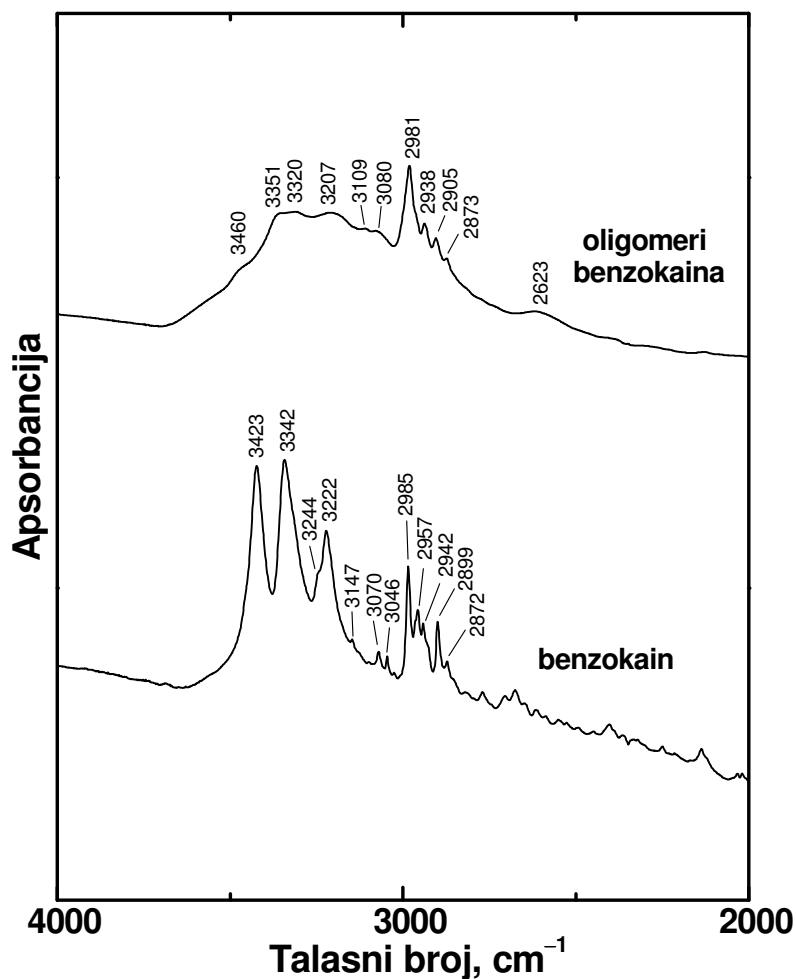
Uzorak	Sadržaj (tež. %)					
	C	H	N	O	S	Cl
Benzokain	65,44	6,71	8,48	19,37	–	–
Oligobenzokain	58,06	4,90	6,58	27,08	2,54	0,84

4.3.3.2. FTIR spektroskopija

FTIR-Spektar monomera benzokaina pokazuje veoma jake, oštre trake na 3423 i 3342 cm^{-1} (slika 12), koje odgovaraju asimetričnim i simetričnim N–H istežućim vibracijama, $\nu_{\text{asim}}(\text{N–H})$ odnosno $\nu_{\text{sim}}(\text{N–H})$, kao i traku na 1635 cm^{-1} (slika 13) koja potiče od N–H makazaste vibracije, $\delta(\text{NH}_2)$, primarne aromatične amino-grupe [95,166,251–253].



Slika 12. FTIR-Spektri benzokaina i njegovih oligomera u opsegu talasnih brojeva 4000–2000 cm^{-1} .



Slika 13. FTIR-Spektri benzokaina i njegovih oligomera u opsegu talasnih brojeva 2000–500 cm^{-1} . Nove trake koje se pojavljuju u spektru oligomera u odnosu na spektar monomera označene su strelicama; trake monomera koje nestaju u spektru oligomera označene su zvezdicama.

Oksidativna transformacija primarnih amino-grupa benzokaina u toku polimerizacije u sekundarne amino- i imino-grupe potvrđena je pojavom nove široke trake na 3460 cm^{-1} u spektru oligomera benzokaina, pripisane istežućim N–H vibracijama sekundarnih amino-grupa i imino-grupa [249]. Doprinos $\nu_{\text{asim}}(\text{N–H})$ vibracije preostalih terminalnih NH_2 grupa u oligomerima malih molekulskih masa

takođe je moguć. Prisustvo terminalnih NH_2 i NH_3^+ grupa u strukturi oligomera benzokaina [249] potvrđeno je prisustvom traka na 3351 , 3320 , 1644 cm^{-1} koje potiču od $\nu_{\text{sim}}(\text{N-H})$, $\nu(\text{N-H}^+)$, i $\delta(\text{NH}_2)$ vibracija (Tabele 17 i 18) [95,166,251–253]. Ove trake su šire i pomerenе u odnosu na odgovarajuće trake monomera zbog uticaja vodoničnog vezivanja na N–H vibracije. Izraženo širenje traka u regionu $3700\text{--}3000 \text{ cm}^{-1}$ u spektru oligomera benzokaina potiče od jakog vodoničnog vezivanja koje uključuje različite tipove intra- i intermolekulskih vodoničnih veza u oligomerima (*npr.* $\text{N-H}\cdots\text{N}$, $\text{NH}^+\cdots\text{N}$, $\text{N-H}\cdots\text{O=C}$) [95,166,251,253,254].

Transformacija 1,4-disupstituisanog benzenovog prstena monomera u 1,2,4-trisupstituisane i 1,2,3,5-tetrasupstituisane benzenove prstene u oligobenzokainima, kao rezultat polimerizacije, dokazana je nestankom trake monomera na 846 cm^{-1} i pojavom novih traka na 914 , 859 i 830 cm^{-1} u spektru oligobenzokaina (slika 13, tabela 18) [251,252].

Karakteristične trake karboksigrupe (O=C-OEt) nalaze se u spektru benzokaina na 2985 , 2957 , 2942 , 2899 , 2872 , 1684 , 1475 , 1451 , 1442 , 1391 , 1367 , 1281 , 1125 , 1110 , 773 , i 701 cm^{-1} , dok se u spektru oligobenzokaina nalaze na 2981 , 2938 , 2905 , 2873 , 1715 , 1475 , 1463 , 1445 , 1392 , 1368 , 1277 , 1105 , 770 , i 700 cm^{-1} (Tabele 17 i 18), pokazujući tako da ova funkcionalna grupa ne učestvuje u procesu polimerizacije [249]. Talasni broj C=O istežuće vibracije [$\nu(\text{C=O})$] u spektru benzokaina (1684 cm^{-1}) nalazi se niže u odnosu na oblast talasnih brojeva koji je karakterističan za ovu vibraciju aril-estara ($1740\text{--}1705 \text{ cm}^{-1}$) zbog konjugacije sa benzenovim prstenom, kao i zbog $\text{C=O}\cdots\text{H-N}$ intermolekulskog vodoničnog vezivanja [251,253]. Za oligobenzokaine takav tip vodoničnog vezivanja manje je izražen pošto se $\nu(\text{C=O})$ traka nalazi na 1715 cm^{-1} [249].

U regionu talasnih brojeva $\sim 1360\text{--}1250 \text{ cm}^{-1}$ dolazi do preklapanja traka karakterističnih za C–N istežuće vibracije arilamina sa jakim/vrlo jakim trakama koje potiču od asimetričnih C–O–C istežućih vibracija aril-estara, $\nu_{\text{asim}}(\text{C–O–C})$ (tabela 18) [251]. Može se videti da je traka na 1277 cm^{-1} kod oligobenzokaina značajno jača od odgovarajuće trake monomera, što je najverovatnije posledica doprinosa C–N istežućih vibracija novoformiranih sekundarnih amino-grupa u oligobenzokainima (odgovarajuća

traka u polianilinima nalazi se uobičajeno na $\sim 1304\text{ cm}^{-1}$) traci $\nu_{\text{asim}}(\text{C}-\text{O}-\text{C})$ vibracije [249].

Tabela 17. Glavne FTIR trake benzokaina i njegovih oligomera u opsegu talasnih brojeva $4000\text{--}2000\text{ cm}^{-1}$.

<i>Taladni broj, cm^{-1}</i>		<i>Asignacija^a</i>	<i>Reference</i>
<i>Benzokain</i>	<i>Oligomeri benzokaina</i>		
	3460 sr	$\nu(\text{N}-\text{H})$ u Ar-NH- i $-\text{C}=\text{NH}$ / $\nu_{\text{asim}}(\text{N}-\text{H})$ u Ar-NH ₂	[95,166,251–253]
3423 vj		$\nu_{\text{asim}}(\text{N}-\text{H})$ u Ar-NH ₂	[95,166,251–253]
3342 vj	3351 j 3320 j	$\nu(\text{N}-\text{H}^+)$ u NH ₃ ⁺ / $\nu_{\text{sim}}(\text{N}-\text{H})$ u Ar-NH ₂ /viši harmonik $\delta(\text{NH}_2)$ vibracije	[95,166,251–253]
3222 j		Vodonično vezana $\nu(\text{N}-\text{H})$ / $\nu(\text{N}-\text{H}^+)$ u $-\text{NH}_3^+$ / viši harmonik $\delta(\text{NH}_2)$ vibracije	[95,251,253]
	3207 j	Vodonično vezana $\nu(\text{N}-\text{H})$ / Vodonično vezana $-\text{NH}^+$ = istežuća vib. / $\nu(\text{N}-\text{H}^+)$ u NH ₃ ⁺	[95,251,253]
3147 sl-sr		Vodonično vezana $\nu(\text{N}-\text{H})$ / $\nu(\text{N}-\text{H}^+)$ u NH ₃ ⁺	[166,251]
	3109 sr	Vodonično vezana $\nu(\text{N}-\text{H})$	[166]
3070 sl-sr	3080 sr	Vodonično vezana $\nu(\text{N}-\text{H})$ / $\nu(\text{C}-\text{H})$ na Ar prstenu	[95,166]
3046 sl-sr		Vodonično vezana $\nu(\text{N}-\text{H})$ / $\nu(\text{C}-\text{H})$ na Ar prstenu	[166,254]
2985 j	2981 vj	$\nu_{\text{asim}}(\text{CH}_3)$	[251]
2957 sr		$\nu_{\text{asim}}(\text{CH}_3)$ (uz interakciju sa višim harmonikom $\delta(\text{CH}_3)$ vibracije)	[251,253]
2942 sr	2938 sr-j	$\nu_{\text{asim}}(\text{CH}_2)$	[251,253]
2899 sr	2905 sr	$\nu_{\text{sim}}(\text{CH}_3)$	[251]
2872 sr	2873 sr	$\nu_{\text{sim}}(\text{CH}_2)$	[251]
	2623 sr	Kombinaciona traka pojačana Fermi-jevom rezonancijom, uključujući i def. vibracije, u Ar-NH ₃ ⁺ soli	[253]

Skraćenice: ν –istezanje; δ –savijanje u ravni; vj–vrlo jaka; j–jaka; sr–srednja; sl–slaba; sim–simetrična; asim–asimetrična; Ar–aromatičan.

Tabela 18. Glavne FTIR trake benzokaina i njegovih oligomera u opsegu talasnih brojeva 2000–500 cm⁻¹.

<i>Taladni broj, cm⁻¹</i>		<i>Asignacija^a</i>	<i>Reference</i>
<i>Benzokain</i>	<i>Oligomeri benzokaina</i>		
1684 vj	1715 vj	$\nu(\text{C}=\text{O})$	[251]
1635 j	1644 sr-j	$\delta(\text{NH}_2)$ (makazasta) sa vodoničnim vezivanjem	[251–253]
1598 j-vj	1604 j	Aromatična $\nu(\text{C}=\text{C})$ sa doprinosima istezanja Q prstena (u $\text{N}=\text{Q}=\text{N}$) i $\delta_{\text{asim}}(\text{NH}_3^+)$ u oligobenzokainima	[251,253,255]
1575 sr-j		aromatična $\nu(\text{C}=\text{C})$ vib.	[251]
1515 j	1524 j	aromatična $\nu(\text{C}=\text{C})$, sa doprinosom $\delta_{\text{sim}}(\text{NH}_3^+)$ u oligobenzokainima	[251,253,255]
1475 sr	1463 sr-j, 1475 r	$-\text{CH}_2-$ makazasta/ aromatična $\nu(\text{C}=\text{C})$ / $-\text{OCH}_2$ deformaciona vib.	[251]
1451 sr, 1442 sr	1445 r	$\delta_{\text{asim}}(\text{CH}_3)$	[251]
	1414 sr	Istezanje prstena u Phz-tipu jedinice	[18]
1391 sl-sr	1392 sl	$-\text{OCH}_2$ klanjajuća vib.	[251]
1367 j	1368 j	$\delta_{\text{sim}}(\text{CH}_3)$	[251]
1342 sl		CH_2 klanjajuća vib.	[251]
1311 vj		$\nu_{\text{asim}}(\text{C}-\text{O}-\text{C})$	[251]
1281 vj	1277 vj	$\nu_{\text{asim}}(\text{C}-\text{O}-\text{C})$	[251]
1239 r	1228 r	$\nu(\text{C}-\text{N})$	[18]
1173 vj	1174 j	aromatična $\delta(\text{C}-\text{H})$ vib.	[251]
1125 j		$\nu_{\text{sym}}(\text{C}-\text{O}-\text{C})$	[251]
1110 j	1105 j	$\nu_{\text{sym}}(\text{C}-\text{O}-\text{C})$ / aromatična $\delta(\text{C}-\text{H})$ vib.	[251]
1080 sr		aromatična $\delta(\text{C}-\text{H})$ vib.	[251]
	1041 j	$\nu_{\text{sim}}(\text{SO}_3)$ u HSO_4^-	[251]
1025 sr-j	1017 j	aromatična $\delta(\text{C}-\text{H})$ vib.	[251]
	914 sl	$\gamma(\text{C}-\text{H})$ 1,2,3,5-tetrasupstituisani prsten (1H)	[252]
882 sl		$\nu(\text{C}-\text{C})$ / $\nu(\text{C}-\text{O})$ u karbetoksi grupi	[251]
	859 sr	$\gamma(\text{C}-\text{H})$ 1,2,4-trisupstituisani prsten (1H)	[252]
846 j		$\gamma(\text{C}-\text{H})$ 1,4-disupstituisani prsten (2H)	[252]
	830 sl-sr	$\gamma(\text{C}-\text{H})$ 1,2,4-trisupstituisani prsten (2H) / deformacija prstena (Phz-tip prstena)	[252]
773 j	770 j	CH_2 ljuljajuća vib.	[251]
701 sr-j	700/691 sr	$\text{C}=\text{O}$ klanjajuća/ aril CH klanjajuća vib. u aril benzoatnim estrima	[253]
640 sr	636 sl	NH_2 klanjanje/ljuljanje ili deformaciona vib. u ravni CO_2 grupe of aromatičnom estru	[251]
	593 sl-sr	HSO_4^- joni	[251]

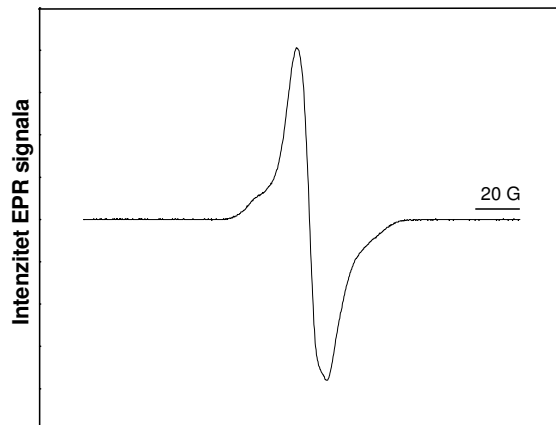
Skraćenice: ν –istezanje; δ –savijanje u ravni; γ –savijanje van ravni; Q–hinonoidni; vj–vrlo jaka; s–jaka; m–srednja; w–slaba; r–rame; sim–simetrična; asim–asimetrična; Phz–fenazin; vib.–vibracija.

Trake koje potiču od istežućih vibracija benzenovog (B) prstena nalaze se na 1598, 1575, i 1515 cm^{-1} u spektru monomera, i na 1604 i 1524 cm^{-1} u spektru oligobenzokaina, sa mogućim doprinosom istežuće vibracije hinonoidnog (Q) prstena i $\delta_{\text{asim}}(\text{NH}_3^+)$ vibracije traci na 1604 cm^{-1} [251,253,255]. Spektralne karakteristike povezane sa visokom električnom provodljivošću i visokim stepenom delokalizacije elektrona u polianilinima, kao što su jaka traka na $\sim 1140 \text{ cm}^{-1}$, koja potiče od B–NH⁺=Q istežuće vibracije, i široka apsorpciona traka jakog intenziteta na talasnim brojevima $>2000 \text{ cm}^{-1}$ [18], nisu primećene u spektru oligobenzokaina.

Prisustvo hydrogen-sulfatnih anjona povezanih jonskom vezom sa pozitivno naelektrisanim lancem oligobenzokaina dokazano je trakama na 1041 i 593 cm^{-1} [249], koje ne postoje u spektru monomera (tabela 18) [251]. Nova traka na 1414 cm^{-1} u spektru oligobenzokaina može se pripisati istežućoj vibraciji supstituisanih fenazinskih prstenova, formiranih intramolekulskom oksidativnom ciklizacijom [13].

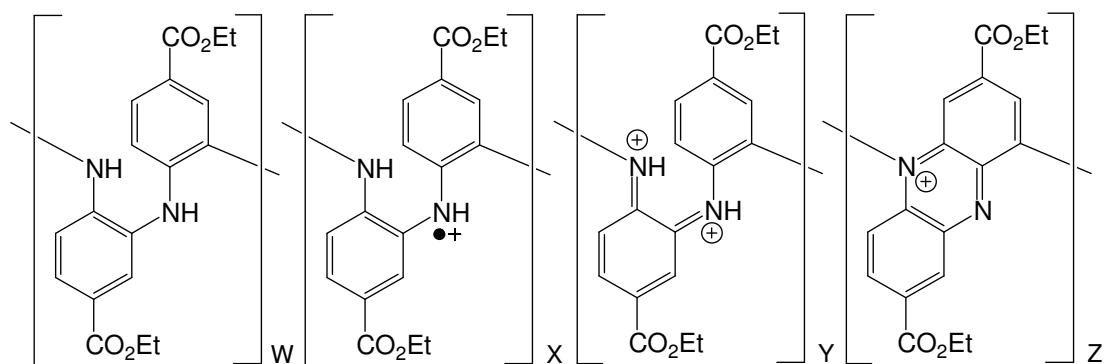
4.3.3.3. EPR spektroskopija

Postojanje paramagnetnih, katjon-radikalskih strukturnih segmenata u oligomerima benzokaina, na koje je ukazala FTIR spektroskopija, dokazano je EPR spektroskopijom, slika 14 [249].



Slika 14. EPR spektar oligobenzokaina.

Na osnovu elementalne analize i FTIR i EPR spektroskopije, može se zaključiti da oligobenzokaini predstavljaju N-C2 kuplovane oligoaniline, funkcionalizovane sa etil-estarskim grupama, koji sadrže i redukovane (aminobenzenoidne) i oksidovane (paramagnetične semihinonoidne, dijamagnetične hinonoidne, i supstituisane fenazinske) strukturne segmente (slika 15). Oligobenzokaini sadrže sulfatne/hydrogen-sulfatne i hloridne anjone kao kontra-jone pozitivno naelektrisanih oligomernih lanaca. Ovi eksperimentalni nalazi su u odličnoj saglasnosti sa molekulskom strukturom benzokainskih dimernih strukturnih jedinica predloženom na osnovu semi-empirijskih kvantno-hemijskih izračunavanja.



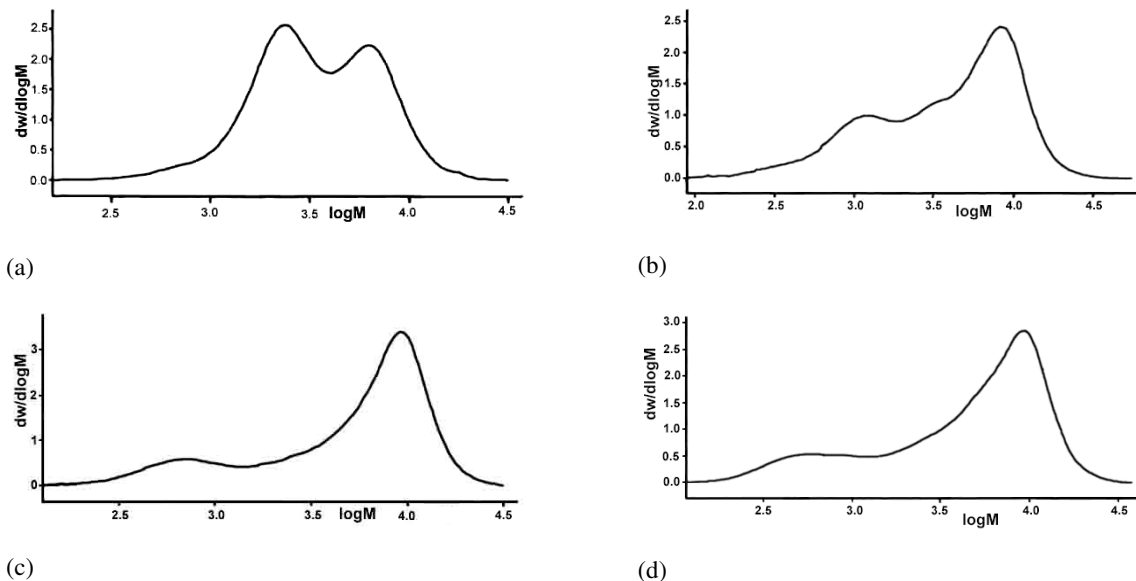
Slika 15. Strukturne jedinice oligobenzokaina.

4.4. Oksidativna polimerizacija AHNSA sa APS u vodi

Vrednosti srednjih masenih (M_w) i srednjih brojnih molarnih masa (M_n), kao i vrednosti molarnih masa pikova maksimalnog intenziteta (M_p), zajedno sa indeksima polidisperznosti (M_w/M_n) za sintetizovane istaložene proizvode polimerizacije AHNSA dati su u Tabeli 19 [256]. Svi sintetizovani oligomerni/polimerni proizvodi su polidisperzni. Indeks polidisperznosti ima minimalnu vrednost 1,7 za poliAHNSA, dok drugi oligomerni/polimerni proizvodi imaju indeks polidisperznosti u relativno uskom opsegu 2,6–2,9. Utvrđeno je da polyAHNSA ima bimodalnu raspodelu molarnih masa (slika 16 a), i da sadrži zanemarljivu količinu oligomera izuzetno malih molarnih masa (dimeri – pentameri) [256]. Glavni pikovi raspodele molarnih masa poliAHNSA odgovaraju ~10-merima i ~27-merima, dok broj monomernih jedinica u lancu dostiže maksimalnu vrednost od ~85. Poli(AHNSA-HCl) pokazuje raspodelu molarnih masa sa izražena tri pika (slika 16 b): prvi pik koji odgovara najnižim molarnim masama (tetrameri – pentameri), srednji pik koji odgovara ~14-merima, i treći pik koji odgovara lancima sa oko 35 monomernih jedinica [256]. Molarne mase poli(AHNSA-HCl) dostižu maksimalnu vrednost od ~25200, koja odgovara polimernim lancima sa ~100 monomernih jedinica. Poli(AHNSA-Na) i poli(AHNSA-Na₂) pokazuju međusobno slične raspodele molarnih masa sa širokim glavnim pikom na ~ 9400 g mol⁻¹ (Slike 27 c, d), koji odgovara ~35-merima [256]. Molarne mase poli(AHNSA-Na) i poli(AHNSA-Na₂) dostižu maksimalnu vrednost od ~25200.

Tabela 19. Molarne mase i indeksi polidisperznosti različitih oligomernih/polimernih proizvoda dobijenih oksidativnom polimerizacijom AHNSA i njenih soli sa peroksidisulfatom.

Polimerni uzorak	M_p	M_n	M_w	M_w / M_n
PoliAHNSA	2487	2753	4669	1,70
Poli(AHNSA-HCl)	8538	2289	6192	2,70
Poli(AHNSA-Na)	9407	2853	7456	2,61
Poli(AHNSA-Na ₂)	9443	2462	7037	2,86



Slika 16. Raspodele molarnih masa: (a) poliAHNSA, (b) poli(AHNSA-HCl), (c) poli(AHNSA-Na) i (d) poli(AHNSA-Na₂).

Elementalna analiza je pokazala značajno smanjenje molskog odnosa S/C za sve ispitivane oligomerne/polimerne materijale u poređenju sa polaznim monomerom (tabela 20) [256], što se može objasniti delimičnom eliminacijom sulfonske grupe AHNSA u toku procesa polimerizacije. Takođe je primećeno smanjenje molskog odnosa N/C za sve uzorke, najverovatnije zbog delimične hidrolize imino-grupa u naftoiminohinonoidnim jedinicama koja dovodi do formiranja naftohinonske C=O grupe u polimerima.

Tabela 20. Elementalni sastav AHNSA i oligomera/polimera AHNSA i njenih soli.

Uzorak	Elementalni sastav (wt. %)			
	N	C	H	S
AHNSA monomer	5,85	50,20	3,79	13,40
PoliAHNSA	4,14	52,48	4,32	6,78
Poli(AHNSA-HCl)	2,74	54,90	4,09	5,94
Poli(AHNSA-Na)	3,49	51,14	4,28	7,26
Poli(AHNSA-Na ₂)	3,35	50,65	4,34	7,02

Električna provodljivost polimernih proizvoda AHNSA i njenih soli reda je veličine 10^{-5} – 10^{-7} S cm⁻¹ (tabela 21) [256]. Uzorak poli(AHNSA-HCl) ima najveću provodljivost. Svi polimerni uzorci pokazuju odličnu rastvorljivost u dimetil-sulfoksidu, *N,N*-dimetil-formamidu i *N*-metil-2-pirolidonu, i dobru rastvorljivost u etanolu [256].

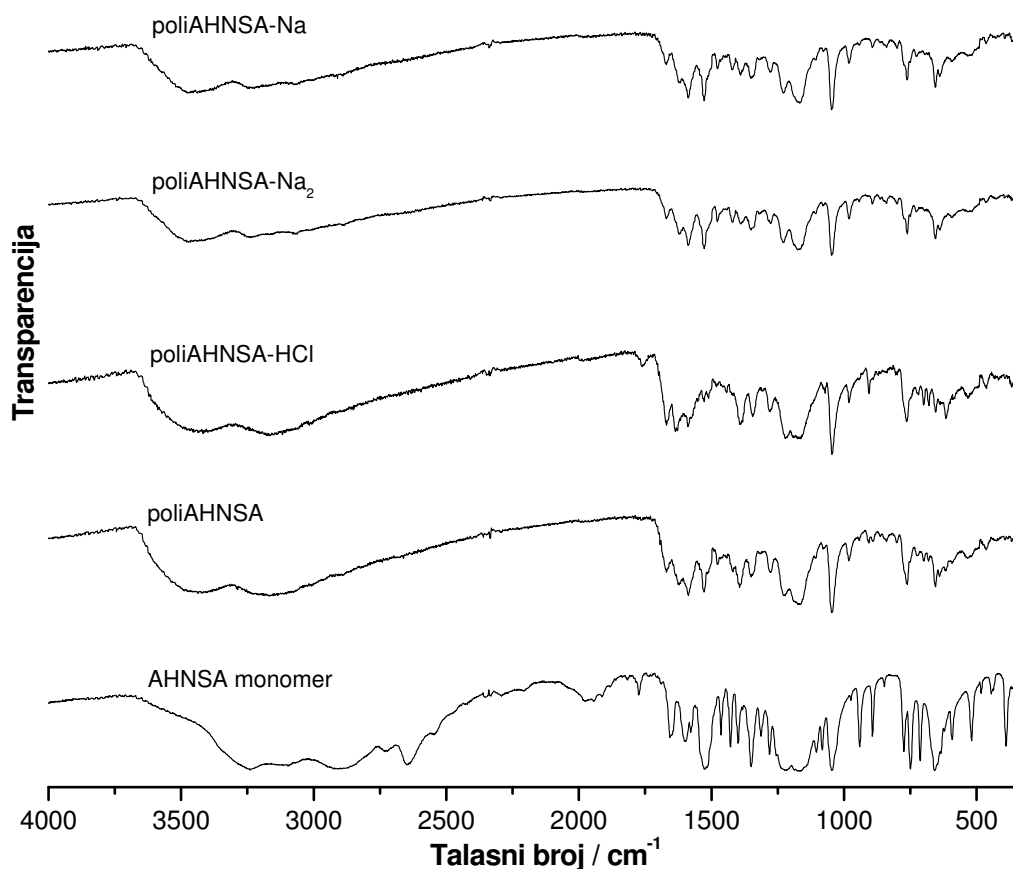
Tabela 21. Električna provodljivost poliAHNSA i oligomera/polimera AHNSA soli.

Polimerni uzorak	Provodljivost (S cm ⁻¹)
PoliAHNSA	$1,9 \times 10^{-6}$
Poli(AHNSA-HCl)	$1,3 \times 10^{-5}$
Poli(AHNSA-Na)	$3,3 \times 10^{-7}$
Poli(AHNSA-Na ₂)	$4,1 \times 10^{-7}$

U IR spektrima svih oligomera/polimera (slika 17) [256] nekoliko novih traka primećeno je u “supstytucionom” regionu 965–650 cm⁻¹. Pojava ovih γ (C–H) traka koje potiču od naftalenskih C–H deformacionih vibracija van-ravni [251,252] ukazuje da dolazi do supstytucionih reakcija na naftalenskom prstenu u toku procesa polimerizacije. Tip supstytucije sa tri susedna H atoma može se povezati sa pojavom traka na 762 i 800 cm⁻¹, dok tip supstytucije sa jednim izolovanim i dva susedna H atoma odgovara trakama na 840, 864 i 906 cm⁻¹ [251,252]. Svi navedeni podaci ukazuju da dolazi do supstytucionih reakcija na kondenzovanom benzenovom prstenu koji nema funkcionalnih grupa.

Trake na ~1477, 1511, 1527, 1588, i 1622 cm⁻¹ odgovaraju istežućim vibracijama supstytucisanih naftalenskih/naftohinonoidnih prstenova u oligomerima/polimerima AHNSA i njenih soli [251,252]. Nova traka na ~1511 cm⁻¹ može takođe poticati i od C–N–H savijajuće vibracije sekundarnih arilamina [253]. Traka na 1588 cm⁻¹ (istežuća vibracija naftohinonoidnog prstena) značajno je jača od trake na 1527 cm⁻¹ (istežuća vibracija naftalenskog prstena) u spektru poli(AHNSA-HCl), što ukazuje na značajan sadržaj naftohinonoidnih strukturnih jedinica u poli(AHNSA-HCl). U

spektrima drugih oligomernih/polimernih proizvoda trake na 1588 i 1527 cm^{-1} imaju skoro iste intenzitete. Nova traka na 1635 cm^{-1} koja se pojavljuje u spektrima svih ispitivanih proizvoda polimerizacije AHNSA i njenih soli može se pripisati istežućoj C=N vibraciji i relativno je najizraženija u spektru poli(AHNSA-HCl) [251,252]. Nova traka na 1670 cm^{-1} potiče od prisustva C=O grupe u naftohinonoidnim strukturnim jedinicama [251], što je u saglasnosti sa smanjenim sadržajem N u svim oligomernim/polimernim proizvodima. Relativni intenzitet trake na 1670 cm^{-1} najveći je za poli(AHNSA-HCl), što je u saglasnosti sa najmanjim izmerenim sadržajem N u poli(AHNSA-HCl) i drugim navedenim indikacijama najvećeg sadržaja naftohinonoidnih jedinica u u poli(AHNSA-HCl).

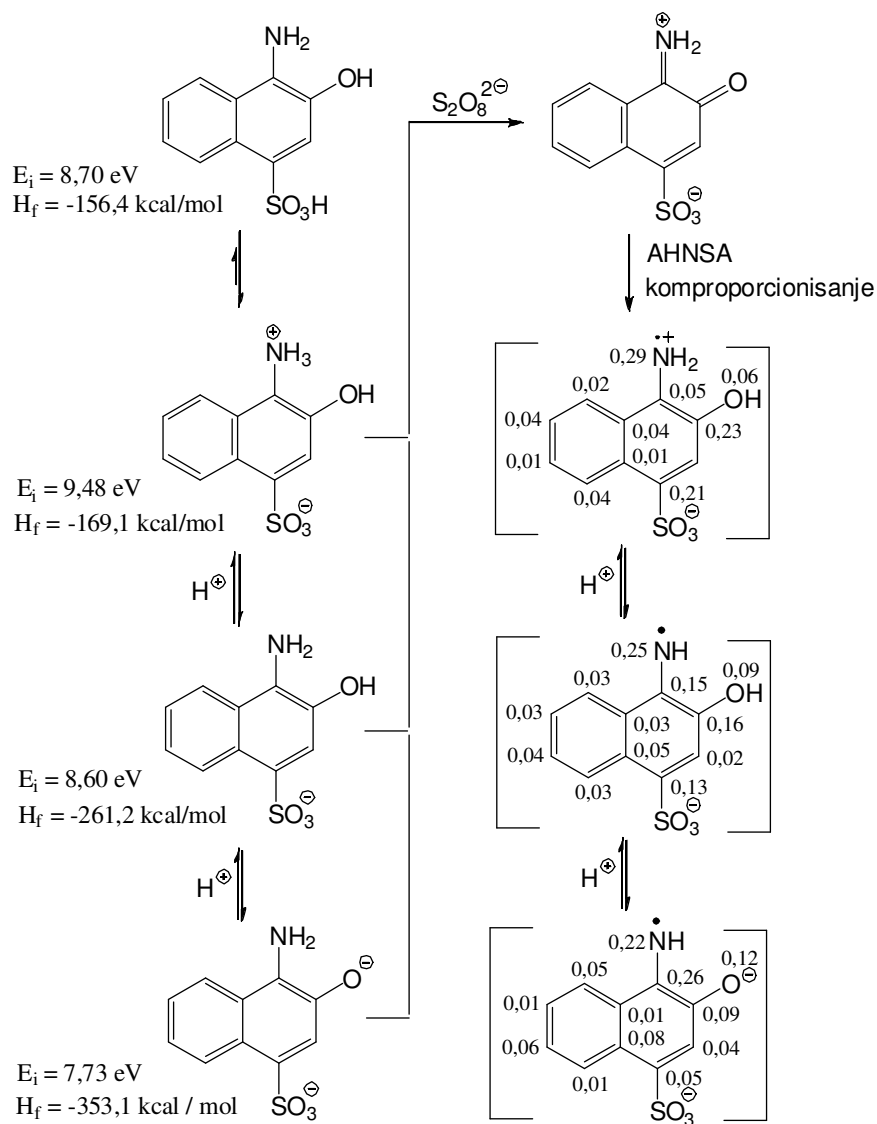


Slika 17. IR-Spektri AHNSA, poliAHNSA, poli(AHNSA-HCl), poli(AHNSA-Na) i poli(AHNSA-Na₂).

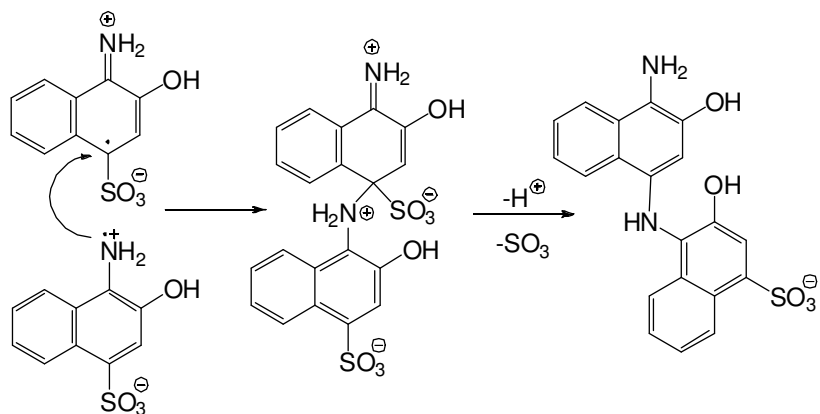
Jaka traka na 1218 cm^{-1} u spektru monomera, koja odgovara C—O istežućoj vibraciji fenola [257], takođe se pojavljuje u svim spektrima oligomernih/polimernih proizvoda pomena na 1222 cm^{-1} (polyAHNSA), 1215 cm^{-1} (poli(AHNSA-HCl)), 1229 cm^{-1} (poli(AHNSA-Na)), i 1228 cm^{-1} (poli(AHNSA-Na₂)). U regionu talasnih brojeva $3600\text{--}2500\text{ cm}^{-1}$ nalaze se trake koje potiču od N—H i O—H (fenol) istežućih vibracija [251,253]. Veoma široka traka na 3419 cm^{-1} u spektrima poliAHNSA i poli(AHNSA-HCl), koja je pomena na $\sim 3480\text{ cm}^{-1}$ u poli(AHNSA-Na) i poli(AHNSA-Na₂) spektrima, potiče od N—H istežućih vibracija sekundarnih amina sa mogućim doprinosom istežućih N—H vibracija terminalnih primarnih amino-grupa N—H. Široka traka na $\sim 3200\text{ cm}^{-1}$ može se pripisati istežućim vibracijama O—H i N—H funkcionalnih grupa koje učestvuju u vodoničnom vezivanju [251,253,257].

PM3/COSMO-Semi-empirijska kvantno-hemijska izračunavanja (shema 12) pokazuju da AHNSA u vodi postoji predominantno u obliku dipolarnog zwitter-jona [256]. Podložnost oksidaciji koju pokazuje AHNSA, izražena preko jonizacionih energija hidratiranih AHNSA molekularnih vrsta različitog stepena protonovanja, raste sa porastom pH [256].

Peroksidisulfat u inicijalnoj fazi oksidacije dvoelektronskim transferom oksiduje AHNSA do odgovarajućeg *orto*-naftohinona, koji u reakciji komproporcionisanja sa AHNSA daje katjon-radikale u kiselj sredini i neutralne radikale u baznoj sredini. Na osnovu raspodele gustine spina kod slobodnih AHNSA radikala na različitim pH može se zaključiti da rekombinacija slobodnih AHNSA radikala preko fenolne —OH grupe postaje značajna tek na visokim pH vrednostima. Međutim, čak i u izuzetno baznim vodenim rastvorima C—N kuplovanje preovlađuje nad C—O kuplovanjem, gde C pripada nesupstituisanom naftalenskom prstenu. Reakcija kuplovanja N—C₁, koja vodi eliminaciji sulfonske grupe, takođe je važna i njena važnost raste sa povećanjem kiselosti rastvora, tj. raspodela gustine spina ukazuje da je reakcija kuplovanja N—C₁ najizraženija u slučaju poli(AHNSA-HCl), što je u saglasnosti sa podacima elementalne analize (shema 13).

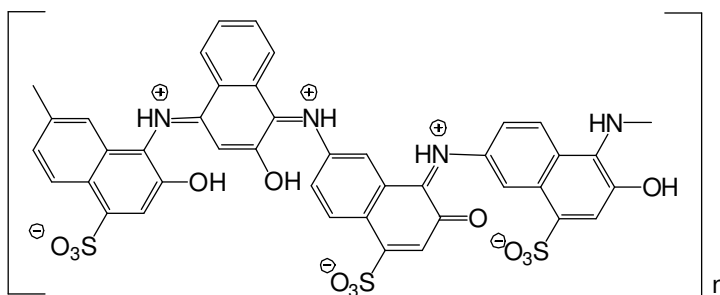


Shema 12. Jonizacione energije i toplote nastajanja različitih hidratiranih AHNSA molekularnih oblika, kao i raspodela gustine spina odgovarajućih AHNSA slobodnih radikala formiranih jedno-elektronskom oksidacijom AHNSA sa odgovarajućim *orto*-naftohinonom, nastalim dvo-elektronskom oksidacijom AHNSA sa peroksidisulfatom.



Shema 13. N-C₁-Reakcija rekombinacije AHNSA katjon-radikala, praćena eliminacijom sumpor(VI)-oksida.

IR spektroskopski rezultati u kombinaciji sa PM3/COSMO semi-empirijskim kvantno-hemijskim izračunavanjima ukazuju da molekulska struktura proizvoda polimerizacije AHNSA i njenih soli sadrži naftoiminohinonoidne i naftalenske forme N-C₁, N-C₅, N-C₆, N-C₇, i N-C₈ dimernih jedinica (slika 18) [256].



Slika 18. Molekulska struktura oligomernih/polimernih proizvoda AHNSA.

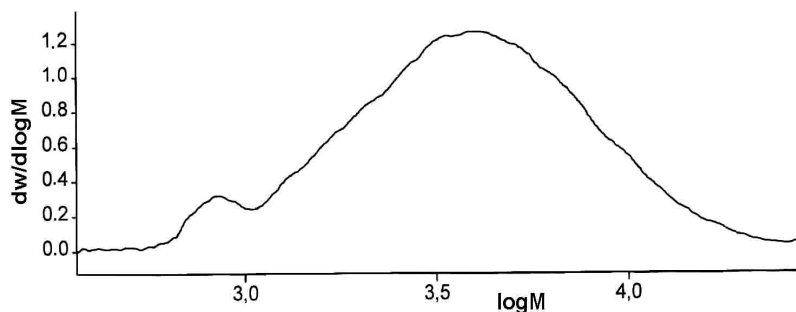
4.5. Oksidativna polimerizacija akriflavin-hidrohlorida sa APS u vodi

Vrednosti srednjih masenih (M_w) i srednjih brojnih molarnih masa (M_n), kao i vrednosti molarnih masa pikova maksimalnog intenziteta (M_p), zajedno sa indeksima polidisperznosti (M_w/M_n) za sintetizovane precipitovane proizvode polimerizacije akriflavin-hidrohlorida dati su u tabeli 22 [258]. Svi sintetizovani oligomerni/polimerni proizvodi su polidisperzni.

Tabela 22. Molarne mase i indeksi polidisperznosti različitih istaloženih proizvoda dobijenih oksidativnom polimerizacijom akriflavin-hidrohlorida sa peroksidisulfatom.

APS / monomer molski odnos	Molarne mase i indeks polidisperznosti			
	M_p	M_n	M_w	M_w/M_n
1,25	1900	750	2430	3,2
1,88	4190	3020	5210	1,7
2,50	4600	3460	6190	1,8

Indeks polidisperznosti raste sa smanjenjem molskog odnosa APS/monomer. Indeks polidisperznosti ima najmanju vrednost 1,7 za molski odnos APS/monomer 2,50 a najveću vrednost 3,2 za molski odnos APS/monomer 1,25. Bimodalna raspodela molarnih masa primećena je za proizvode polimerizacije akriflavin-hidrohlorida upotrebom molskog odnosa APS/monomer 1,88 (slika 19), dok drugi proizvodi polimerizacije pokazuju unimodalnu raspodelu molarnih masa [258]. Molarne mase proizvoda polimerizacije akriflavin-hidrohlorida dostižu maksimalnu vrednost ~20000, koja odgovara ~70-merima.

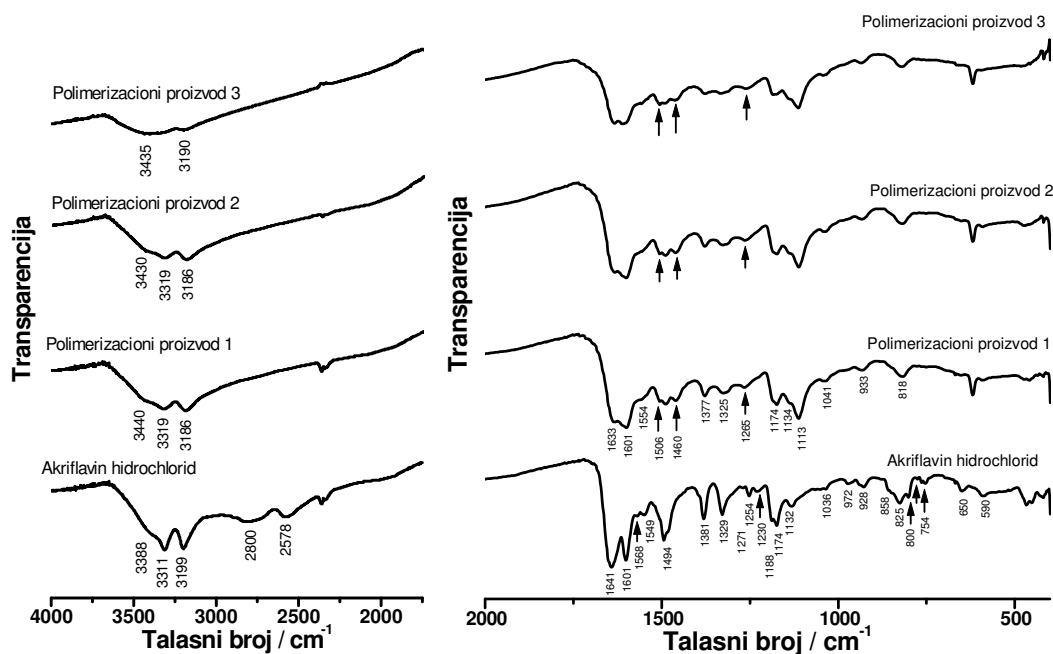


Slika 19. Raspodela molarnih masa oligoakriflavina dobijenog korišćenjem molskog odnosa APS/monomer 1,88.

Raspodela molarnih masa pokazuje da su oligomeri akriflavina malih molarnih masa (trimeri – dekameri) glavni proizvodi oksidativne polimerizacije akriflavin hidrohlorida sa APS u vodenim rastvorima.

U FTIR spektrima svih oligoakriflavina (slika 20) [258], nove trake primećene na ~ 1460 i 1506 cm^{-1} , kojih nema u spektru monomera, ukazuju na formiranje novih aromatičnih prstenova u proizvodima polimerizacije: kondenzovani pirazinski prsten između dva akridinska prstena, odnosno kondenzovani fenazinski prsten između dva hinolinska prstena. Traka na $\sim 1460\text{ cm}^{-1}$ može da se pripíše istežućoj vibraciji novoformiranog supstituisanog (kondenzovanog) fenazinskog prstena [259,260]. Traka na 1506 cm^{-1} odgovara istežućoj vibraciji (b_{2u}) fenazinskog prstena, uz doprinos istežuće vibracije (b_1) akridinskog prstena [259]. Kondenzovani fenazinski prsten može biti formiran oksidacijom N–C2 kuplovanog dimera, koja je praćena intramolekulskom ciklizacionom reakcijom, shema 14. U opsegu talasnih brojeva $1200\text{--}1400\text{ cm}^{-1}$, gde se očekuje pojavljivanje traka koje odgovaraju C–N istežućim vibracijama [251,253], spektar monomera pokazuje trake na 1230 , 1254 i 1271 cm^{-1} dok se u spektrima oligoakriflavina pojavljuje samo traka na 1265 cm^{-1} . Ove promene ukazuju na oksidativnu transformaciju primarnih amino-grupa monomera u sekundarne i/ili tercijarne amino-grupe u toku polimerizacije [251,253]. Supstiticioni tip sa jednim izolovanim H atomom i dva susedna H atoma na kondenzovanim benzenovim prstenovima u akriflavin-hidrohloridu odgovara trakama na 928 i 858 cm^{-1} u spektru monomera, koje potiču od C–H deformacionih vibracija van-ravni aromatičnih prstenova ($\gamma(\text{C–H})$), za izolovan H atom, a takođe odgovara i traci na 825 cm^{-1} koja

potiče od $\gamma(\text{C-H})$ vibracija dva susedna H atoma [251–253]. U spektrima oligoakriflavina, $\gamma(\text{C-H})$ trake se nalaze na ~ 933 (1H), 854 (1H) (rame) i 818 cm^{-1} (2H). Niži intenziteti $\gamma(\text{C-H})$ traka u spektrima oligoakriflavina i njihova pomenost u odnosu na odgovarajuće trake u spektru monomera, ukazuju na transformaciju tipa supstitucije kondenzovanih benzenovih prstenova: trisupstituisan \rightarrow tetrasupstituisan (kondenzovan) benzenov prsten sa dva izolovana H atoma koji su međusobno u *para*-položaju. Formiranje kondenzovanog benzenovog jezgra sa novim tipom supstitucije u saglasnosti je sa nestankom trake monomera na 972 cm^{-1} (C–H deformaciona vibracija u-ravni) kao i sa nestankom $\gamma(\text{C-H})$ traka monomera na 775 , 764 i 754 cm^{-1} u spektrima oligoakriflavina [252].

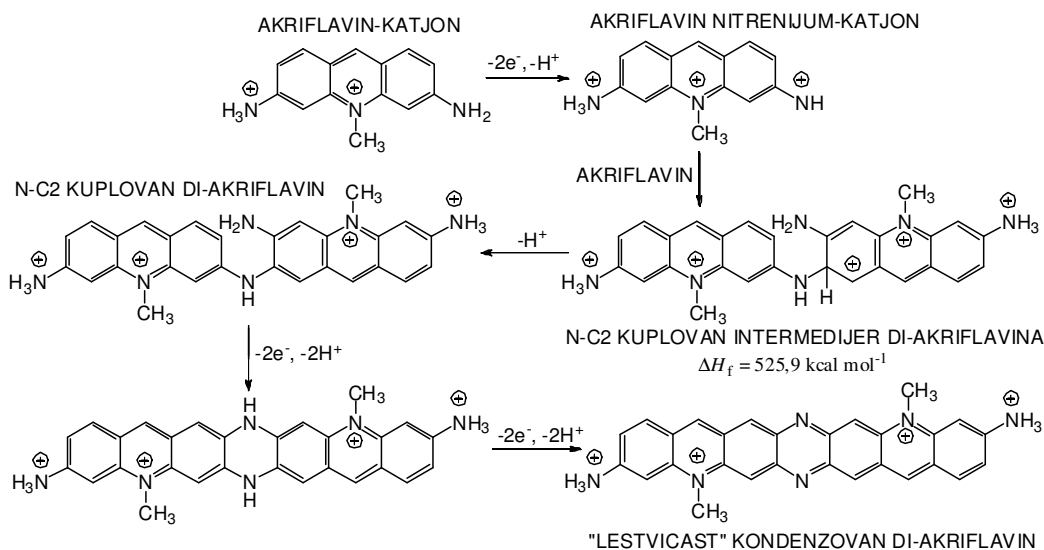


Slika 20. FTIR spektri akriflavin-hidrohlorida i proizvoda njegove polimerizacije, pri molskom odnosu APS/monomer: 1,25 - Proizvod 1; 1,88 - Proizvod 2; 2,50 - Proizvod 3.

Traka koja odgovara istežućoj N-H^+ vibraciji protonovane amino-grupe ($-\text{NH}_3^+$) [251,253] primećena je na 3311 cm^{-1} u spektru monomera, dok se u spektrima oligoakriflavina, sintetizovanih pri molskim odnosima APS/monomer 1,25 i 1,88 ova

traka nalazi na 3319 cm^{-1} . Traka koja odgovara istežućoj N–H⁺ vibraciji –NH₃⁺ grupe nije primećena u slučaju oligoakriflavina sintetizovanih pri molском odnosu APS/monomer 2,50 što ukazuje na najmanji sadržaj –NH₃⁺ grupa pri ovom molском odnosu zbog najvećeg sadržaja novoformiranih kondenzovanih fenazinskih prstenova.

Na osnovu nedavnih nalaza da se arilnitrenijum-katjoni formiraju u početnoj fazi oksidacije primarnih arilamina sa S₂O₈²⁻ u vodenom rastvoru, u slučajevima kada formiranje *para/orto*-iminohinonoidnih intermedijera i/ili proizvoda nije moguće [26,28,29,95,166,211], sledi da dvo-elektronska oksidacija akriflavina i proflavina, prisutnih u polaznom monomeru, sa peroksidisulfatom vodi formiranju odgovarajućih nitrenijum-katjona (shema 14). Oksidativna dimerizacija akriflavina predstavlja elektrofilnu aromatičnu supstitucionu reakciju molekula akriflavina i proflavina sa njihovim nitrenijum-katjonima (shema 14). PM3/COSMO semi-empirijska kvantno-hemijska izračunavanja toplota nastajanja reakcionih intermedijera [258], pokazala su da reakcije nitrenijum-katjona akriflavina i proflavina sa neoksidovanim polaznim molekulima monomera vode stvaranju najstabilnijih N–C2 kuplovanih dimernih intermedijera. Ovi intermedijeri lako otpuštaju protone formirajući tako odgovarajuće N–C2 kuplovane dimere (diakriflavin, diproflavin i akriflavin–proflavin).



Shema 14. Mehanizam dimerizacije akriflavina. Dvo-elektronska oksidacija glavnog N–C2 kuplovanog dimera akriflavina, praćena intramolekulskom ciklizacijom i oksidativnom aromatizacijom, takođe je prikazana.

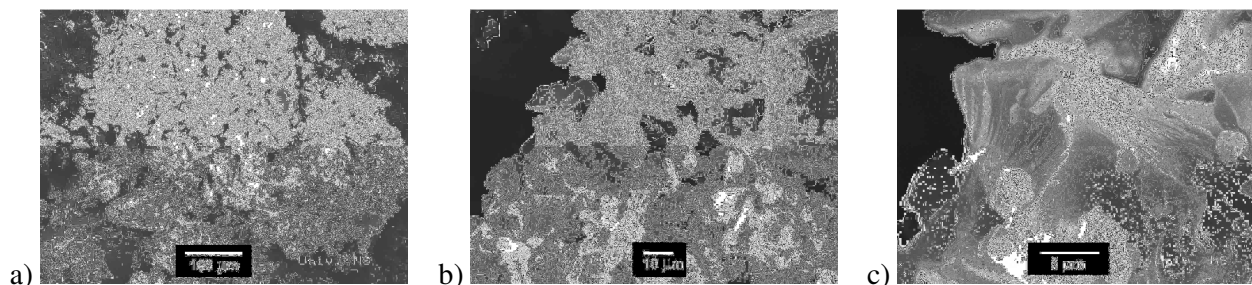
Električna provodljivost oligoakriflavina je reda veličine 10^{-7} – 10^{-9} S cm⁻¹ (tabela 23) [258]. Najveću električnu provodljivost ($2,8 \times 10^{-7}$ S cm⁻¹) pokazao je uzorak oligoakriflavina sintetizovan pri molском odnosu APS/monomer 1,25. Veliki broj drugih sintetizovanih oligomera/polimera aromatičnih diamina pokazuje slični opseg provodljivosti [169]. Činjenica da oligoakriflavini pokazuju provodljivost karakterističnu za poluprovodnike može se objasniti postojanjem izolovanih katjon-radikala (polarona) umesto delokalizovanih polarona karakterističnih za polianilin. Smanjenje provodljivosti sa povećanjem početnog molскоg odnosa APS/monomer potiče od izraženijeg formiranja “lestvičastih” kondenzovanih aromatičnih struktura (Ar'), praćenog nestankom katjon-radikalских segmenata:



Tabela 23. Električna provodljivost oligoakriflavina.

APS/monomer molски odnos	Provodljivost (S cm ⁻¹)
1,25	$2,8 \times 10^{-7}$
1,88	$4,2 \times 10^{-8}$
2,50	$6,3 \times 10^{-9}$

SEM snimci (slika 21) [258] sugerišu postojanje kristalne strukture oligoakriflavina. Primećeni su dobro definisani slojevi debljine ~0,5–0,8 μm (slika 21 c, označeno strelicom).

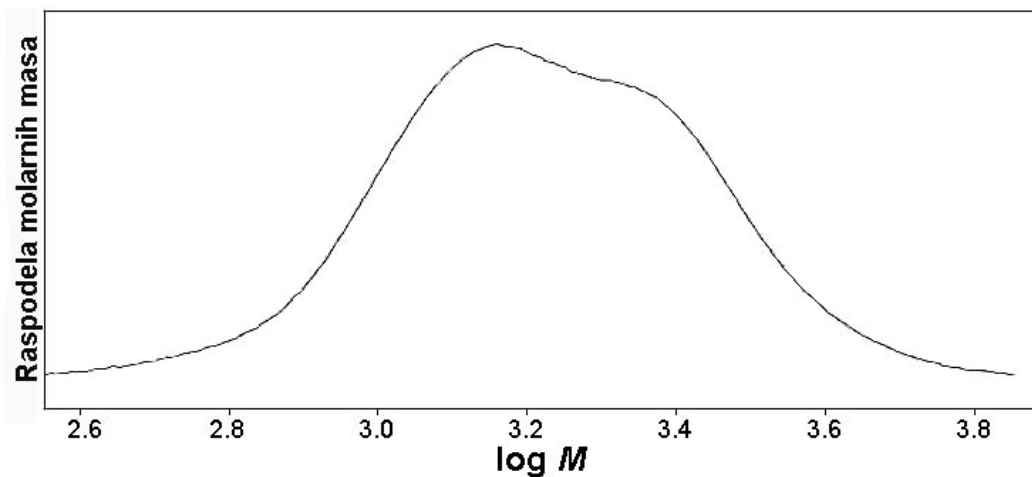


Slika 21. SEM snimci uzoraka oligoakriflavina dobijenih korišćenjem molскоg odnosa APS/ monomer = 1,25: a) $\times 200$, b) $\times 1000$, c) $\times 4000$.

4.6. Oksidativna polimerizacija etakridin-laktata sa APS u vodi

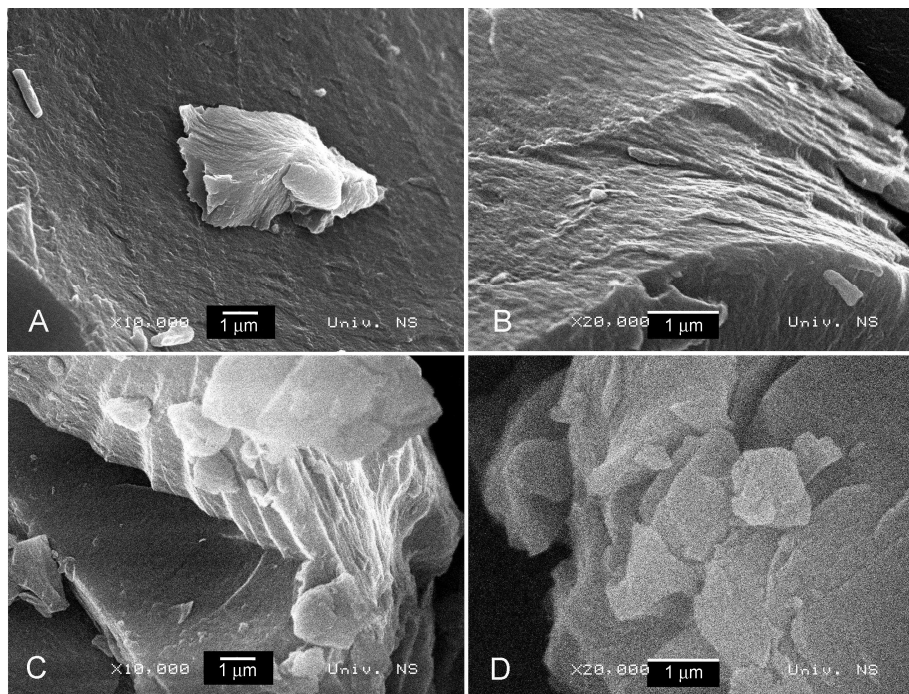
4.6.1. Raspodela molarnih masa, električna provodljivost i morfologija

Gel-propusna hromatografija pokazala je da su istaloženi proizvodi oksidacije etakridin-laktata oligomeri niskih molarnih masa (slika 22) [261]. Uzorci oligoetakridin-1 i oligoetakridin-2 pokazuju bimodalnu raspodelu molarnih masa sa srednjim masenim molarnim masama $M_w = 1980$ i 1930 , srednjim brojnim molarnim masama $M_n = 1630$ i 1560 , i srednjim molarnim masama pikova $M_{p1} = 1680$ i 1450 , i $M_{p2} = 2750$, odnosno 2370 . Indeks polidisperznosti M_w/M_n iznosi $1,22$ u slučaju uzorka oligoetakridin-1, dok je njegova vrednost neznatno veća ($1,24$) za uzorak oligoetakridin-2.



Slika 22. Raspodela molarnih masa uzorka oligoetakridin-2, određena gel-propusnom hromatografijom u *N*-metil-2-pirolidonu.

Oligoetakridini su neprovodni ($\sigma = 6,4 \times 10^{-9} \text{ S cm}^{-1}$ i $6,5 \times 10^{-9} \text{ S cm}^{-1}$ za oligoetakridin-1, odnosno oligoetakridin-2) [261], i imaju fragmentisanu i submikro-/mikro-slojevitú morfologiju (slika 23) [261].



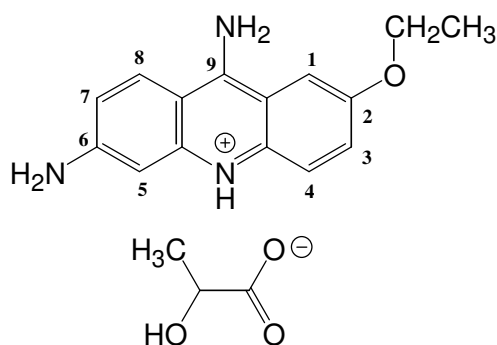
Slika 23. SEM snimci uzoraka oligoetakridin-1 (A, B) i oligoetakridin-2 (C, D).

4.6.2. *Semi-empirijska kvantno-hemijska studija oksidacije etakridina sa peroksidisulfatom*

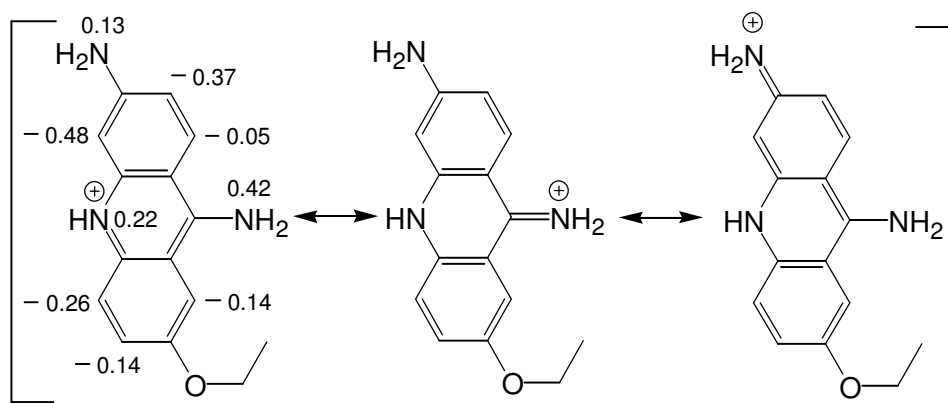
Klasična strukturna formula etakridin-laktata, koja prikazuje etakridin isključivo kao heterociklični arildiamin (slika 24), predstavlja samo jednu od kanonskih struktura kojima se može predstaviti ovo jedinjenje. Ispravniji prikaz molekulske strukture ovog jedinjenja je rezonancijski hibrid koji pokazuje da etakridin ima delimični iminopiridonoidni i iminohinonoidni karakter (slika 25). Ovo je potvrđeno PM3/COSMO izračunavanjima raspodele pozitivnog naelektrisanja u protonovanom etakridinu (slika 25), koja su pokazala značajnu delokalizaciju pozitivnog naelektrisanja preko tri azotova atoma (azot u akridinskom prstenu kao i oba atoma azota amino-grupa) [261].

Nedavno je bilo pokazano da se arilnitrenijum-katjoni formiraju u početnoj fazi oksidacije primarnih arilamina sa $S_2O_8^{2-}$ u vodenom rastvoru, u slučajevima kada nije

moguće formiranje *para/orto*-iminohinonoidnih intermedijera i/ili proizvoda [26,28,29,95,166,211]. Dvoelektronska oksidacija protonovanog etakridina (**1**) sa $S_2O_8^{2-}$ dovodi do formiranja iminohinonoidnog intermedijera (**2**). Uzimajući u obzir modifikovani Epiotis-ov uslov $|E_{HOMO(D)} - E_{LUMO(A)}| < |E_{HOMO(A)} - E_{LUMO(D)}|$ [D predstavlja electron-donor (redukciono sredstvo), a A predstavlja electron-akceptor (oksidaciono sredstvo)], naša izračunavanja su pokazala da protonovani etakridin može lako biti oksidovan sa iminohinonoidnim intermedijerom (jednoelektronski transfer), vodeći tako formiranju dikatjon-radikala protonovanog etakridina (**3**, shema 15) [261].



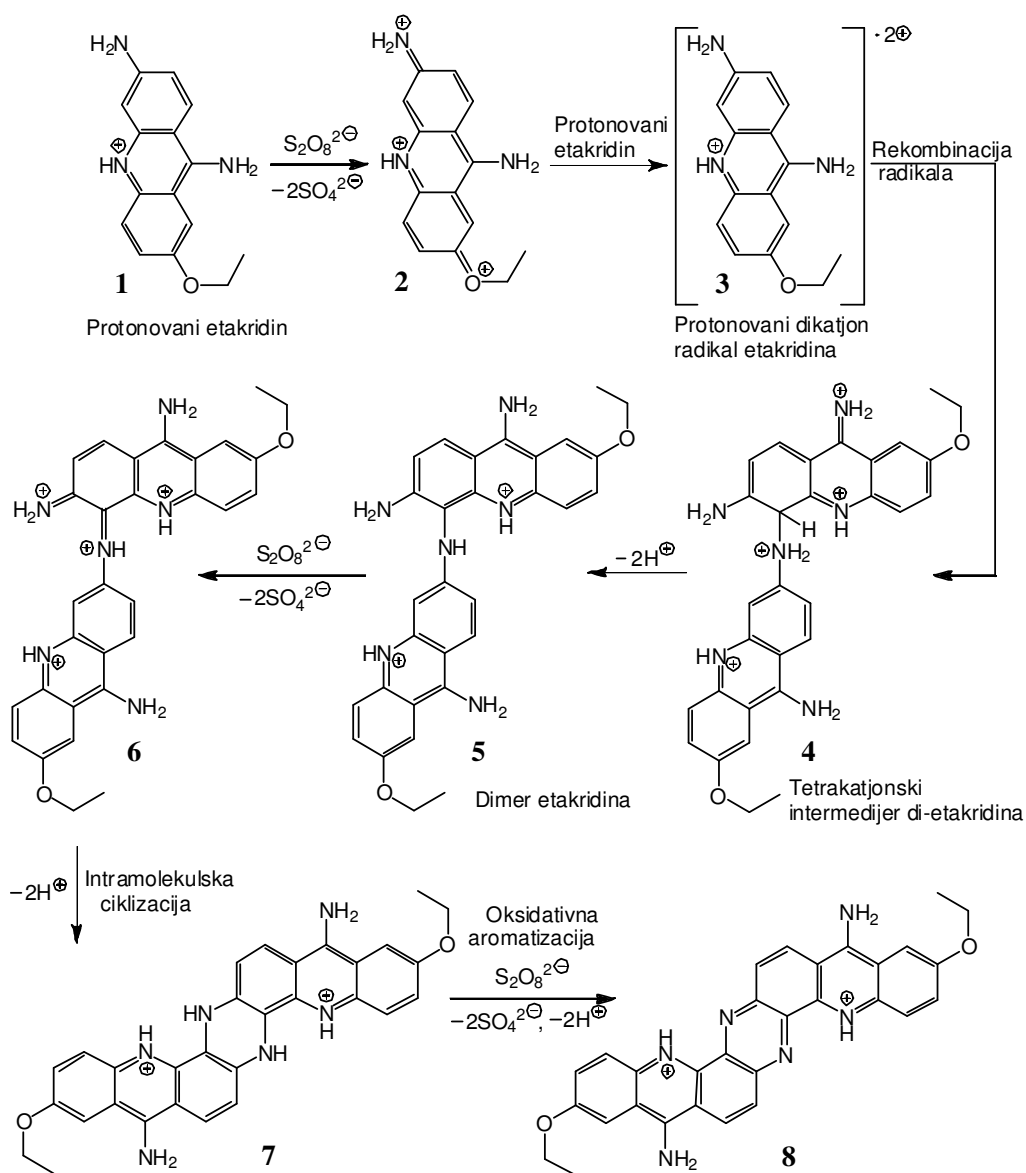
Slika 24. Etakridin-laktat.



Slika 25. Rezonancione strukture protonovanog etakridina i raspodela pozitivnog naelektrisanja u protonovanom etakridinu.

Formirani dikatjon-radikali protonovanog etakridina (E^{2+}) podležu brznoj reakciji rekombinacije slobodnih radikala, dovodeći tako do stvaranja dimernih

tetrakacijon-intermedijera (4), koji se dalje pretvaraju u dimere etakridina (5) otpuštanjem protona (shema 15) [261]. Izračunata gustina spina u E^{*2+} , ukazuje da su azotovi atomi obe amino-grupe ($N_{(C6)}$ and $N_{(C9)}$) kao i azotov atom ($N_{(A)}$) i ugljenikovi atomi (C4, C5, C7) u akridinskom prstenu reakcioni centri za reakciju rekombinacije slobodnih radikala.



Shema 15. Oksidativna dimerizacija protonovanog etakridina sa peroksidisulfatom.

U skladu sa Hammond-ovim postulatom [219], reakcioni put rekombinacije E^{*2+} nije određen stabilnošću finalnih dimernih proizvoda već je određen stabilnošću

etakridin-dimer-tetrakatjonskog intermedijera ($[\text{di-E}]^{4+}$), koji su strukturno slični odgovarajućim prelaznim stanjima. Na osnovu RM1/COSMO izračunavanja toplota nastajanja (ΔH_f) $[\text{di-E}]^{4+}$ (tabela 24), zaključeno je da $\text{N}_{(\text{C6})}\text{--C5}$ predstavlja predominantan način povezivanja etakridina (**5**, shema 15) [261]. Reakcije rekombinacije $\text{E}^{\bullet 2+}$ putem povezivanja $\text{C7}\text{--C7}'$ i $\text{N}_{(\text{C6})}\text{--C7}$ odigravaju se takođe u određenoj meri.

Tabela 24: Toplote nastajanja etakridin-dimer-tetrakatjonskih intermedijera, $\Delta H_f(\text{di-E}^{4+})$, formiranih različitim reakcijama rekombinacije dikatjon-radikala protonovanog etakridina ($\text{E}^{\bullet 2+}$), izračunate primenom RM1/COSMO metode.

Način povezivanja $\text{E}^{\bullet 2+} + \text{E}^{\bullet 2+}$	$\Delta H_f([\text{di-E}]^{4+})$ kcal mol ⁻¹	Način povezivanja $\text{E}^{\bullet 2+} + \text{E}^{\bullet 2+}$	$\Delta H_f([\text{di-E}]^{4+})$ kcal mol ⁻¹	Način povezivanja $\text{E}^{\bullet 2+} + \text{E}^{\bullet 2+}$	$\Delta H_f([\text{di-E}]^{4+})$ kcal mol ⁻¹
$\text{N}_{(\text{C9})}\text{--N}_{(\text{C9})}$	509,8	$\text{N}_{(\text{C6})}\text{--N}_{(\text{A})}$	472,2	$\text{N}_{(\text{A})}\text{--C7}'$	441,4
$\text{N}_{(\text{C9})}\text{--N}_{(\text{C6})}$	479,6	$\text{N}_{(\text{C6})}\text{--C4}'$	422,1	$\text{C4}\text{--C4}'$	436,9
$\text{N}_{(\text{C9})}\text{--N}_{(\text{A})}$	484,0	$\text{N}_{(\text{C6})}\text{--C5}'$	407,5	$\text{C4}\text{--C5}'$	418,9
$\text{N}_{(\text{C9})}\text{--C4}$	449,2	$\text{N}_{(\text{C6})}\text{--C7}'$	409,1	$\text{C4}\text{--C7}'$	434,4
$\text{N}_{(\text{C9})}\text{--C5}$	441,0	$\text{N}_{(\text{A})}\text{--N}_{(\text{A})}'$	495,3	$\text{C5}\text{--C5}'$	416,6
$\text{N}_{(\text{C9})}\text{--C7}$	428,3	$\text{N}_{(\text{A})}\text{--C4}'$	447,0	$\text{C5}\text{--C7}'$	410,3
$\text{N}_{(\text{C6})}\text{--N}_{(\text{C6})}$	446,7	$\text{N}_{(\text{A})}\text{--C5}'$	439,7	$\text{C7}\text{--C7}'$	408,0

Glavni $\text{N}_{(\text{C6})}\text{--C5}$ kuplovani dimer etakridina (**5**, $[\text{di-E}]^{2+}$) može se dalje oksidovati do različitih proizvoda. Dvoelektronska oksidacija $[\text{di-E}]^{2+}$, praćena intramolekulskom ciklizacijom, dovodi do formiranja struktura koje sadrže kondenzovan dihidrofenazinski prsten (**7**, shema 15), koje se dalje lako oksiduju do struktura koje sadrže kondenzovan fenazinski prsten (**8**, shema 15). Naši RM1/COSMO

rezultati ukazuju da je intramolekulska ciklizacija termodinamički favorizovana, pošto dovodi do formiranja dimera koji sadrži kondenzovani prsten dihidrofenazina [$\Delta H_f = 176.7 \text{ kcal mol}^{-1}$ (**7**, shema 15)], koji je stabilniji od odgovarajućeg neciklizovanog *orto*-iminohinonoidnog dimera [$\Delta H_f = 222.1 \text{ kcal mol}^{-1}$ (**6**, shema 15)], pri čemu oba dimera imaju isto oksidaciono stanje i isti stepen protonovanja [261]. U toku oksidativne polimerizacije etakridina može se očekivati formiranje “lestvičastih” kondenzovanih segmenata, što je karakteristika brojnih mehanizama rasta polimernih lanaca poli(arildiamina) [169].

4.6.3. Molekulska struktura oligoetakridina

4.6.3.1. Elementalna analiza

Elementalni sastav oligoetakridina (tabela 25) pokazuje prisustvo sumpora i hlora zbog postojanja sulfatnih/hydrogen-sulfatnih i hloridnih anjona koji su jonskom vezom vezani za pozitivno naelektrisane lance oligoetakridina [261].

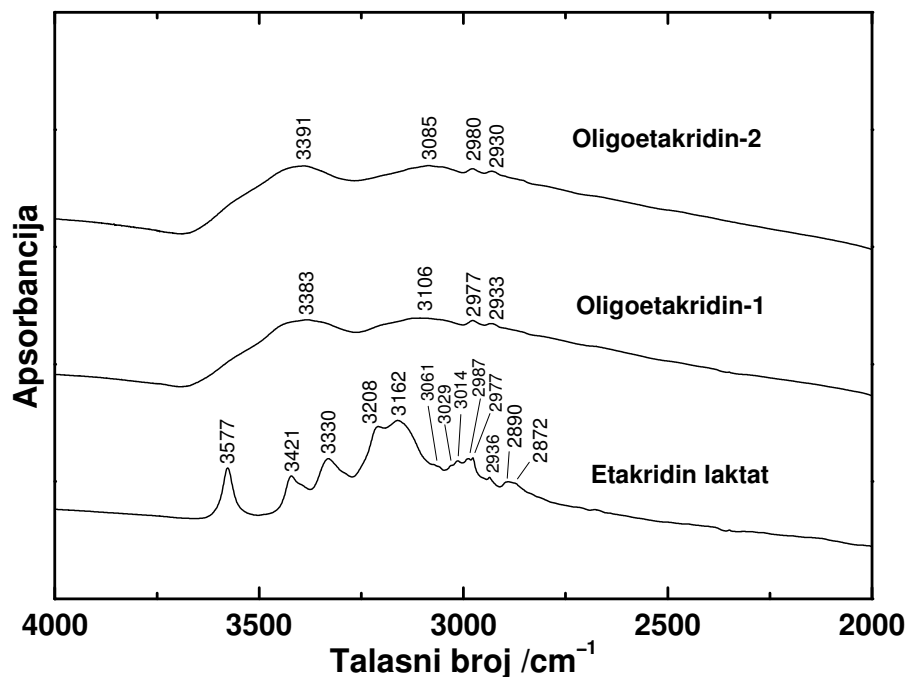
Tabela 25. Elementalni sastav uzoraka oligoetakridin-1 i oligoetakridin-2, određen analizom (C, H, N, S i Cl) i na osnovu razlike (O), kao i elementalni sastav monomera etakridin-laktata izračunat na osnovu njegove molekulske formule.

Uzorak	Sadržaj (wt %)					
	C	H	N	O	S	Cl
Etakridin laktat	62,96	6,16	12,24	18,64	–	–
Oligoetakridin-1	52,52	5,15	11,73	24,91	4,21	1,48
Oligoetakridin-2	52,50	4,64	11,64	26,38	3,84	1,00

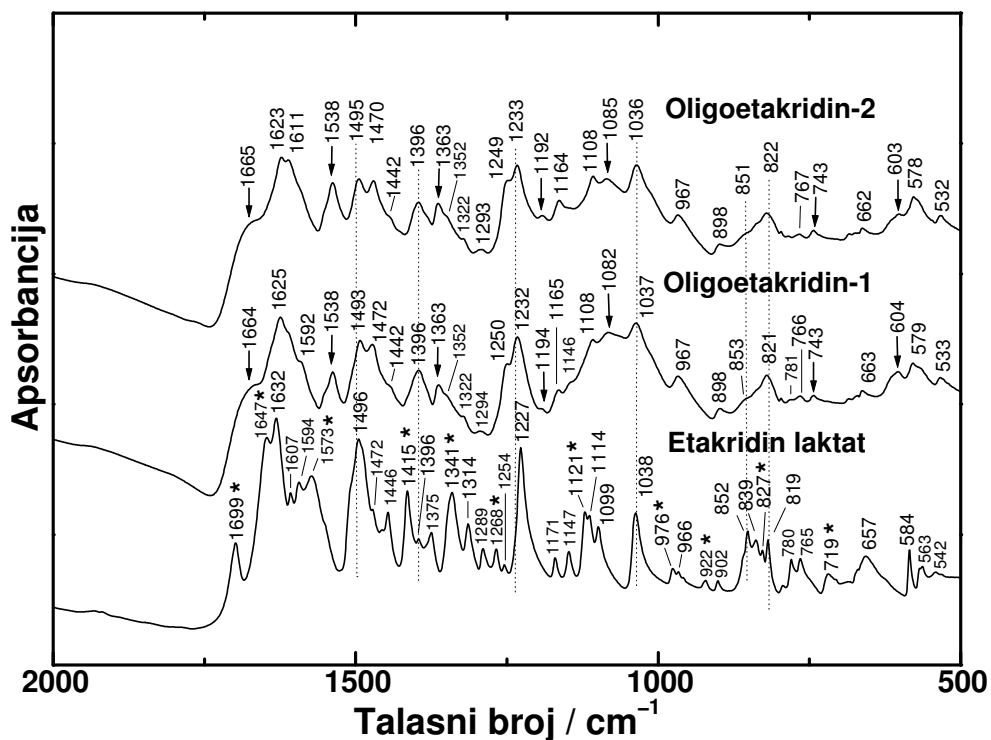
Niži C/N molski odnos u sintetizovanim oligoetakridinima (~5,25) u poređenju sa C/N molskim odnosom etakridin-laktata (6,00) najverovatnije potiče od značajno smanjenog sadržaja laktatnih anjona u oligoetakridinima u poređenju sa etakridin-laktatom, zbog toga što *in situ* stvorena sumporna kiselina i hlorovodonična kiselina (prisutna u reakcionoj smesi i korišćena za ispiranje oligoetakridinskih taloga), kao jake kiseline ($pK_a < 0$), isteruju mlečnu kiselinu, koja je slaba kiselina ($pK_a = 3,86$), iz njenih soli (etakridin-laktat i oligoetakridin-laktat).

4.6.3.2. FTIR-Spektroskopija

Trake primećene u FTIR spektrima etakridin-laktata i uzoraka oligoetakridina (Slike 41 i 42) date su u tabelama 26 i 27 [261].



Slika 26. FTIR-Spektri etakridin-laktata i uzoraka oligoetakridina u regionu talasnih brojeva 4000–2000 cm⁻¹.



Slika 27. FTIR-Spektri etakridin-laktata i uzoraka oligoetakridina u regionu talasnih brojeva 2000–500 cm⁻¹. Nove trake koje se pojavljaju u spektrima oligoetakridina u odnosu na spektar monomera označene su strelicom; trake monomera koje nisu prisutne u spektrima oligoetakridina označene su zvezdicom.

FTIR-Spektar etakridin-laktata (slika 26) pokazuje trake na 3421 i 3330 cm⁻¹ koje su pripisane asimetričnim, $\nu_{\text{asim}}(\text{N-H})$, i simetričnim, $\nu_{\text{sim}}(\text{N-H})$, istežućim N-H vibracijama primarnih aromatičnih amino-grupa. [95,166,251–253]. Nestanak ovih traka u FTIR spektrima oligomera (slika 26, tabela 26), i pojava novih širokih traka na 3383 i 3391 cm⁻¹ u spektrima uzoraka oligoetakridin-1 i oligoetakridin-2, respektivno, pripisanih istežućim N-H vibracijama sekundarnih amino-grupa i imino-grupa [252], ukazuje na transformaciju primarnih amino-grupa monomera u sekundarne amino-grupe i/ili imino-grupe u toku reakcije oksidacije. Razvučeni oblik ovih traka je posledica jakog vodoničnog vezivanja koje uključuje različite tipove intra- i

intermolekulkih vodoničnih veza u oligoetakridinima u kojima učestvuju sekundarne amino-grupe i/ili imino-grupe (*npr.*, N–H···N, NH⁺···N, =NH···N).

Tabela 26. FTIR-Trake etakridin-laktata i njegovih oligomera u regionu talasnih brojeva 4000–2000 cm⁻¹.

Talasni broj, cm ⁻¹			Asignacija ^a
Etakridin laktat	Oligoetakridin-1	Oligoetakridin-2	
3577 sr			v(O–H)
3421 sr			v _{asim} (N–H) u Ar–NH ₂
	3383 sr, š	3391 sr, š	v(N–H) u Ar–NH– i –C=NH
3330 sr			v _{sim} (N–H) u Ar–NH ₂
3208 j			Vodonično vezana v(N–H) i v(N ⁺ –H) /viši harmonik δ(NH ₂)
3162 j			Vodonično vezana v(N–H) i v(N ⁺ –H)
	3106 sr	3085 sr	Vodonično vezana v(N–H) i v(N ⁺ –H)
3074 sl			Vodonično vezana v(N–H)/ v(C–H) na Ar prstenu
3061 sl			Vodonično vezana v(N–H)/ v(C–H) na Ar prstenu
3014 sl-sr			v(C–H) na Ar prstenu
2987 sr			v _{asim} (CH ₃)
2977 sr	2977 sl	2980 sl	v _{asim} (CH ₃)
2936 sl	2933 sl	2930 sl	v _{asim} (CH ₂)
2890 sl			v _{sim} (CH ₃)
2872 sr			v _{sim} (CH ₂)

Skraćenice: v–istezanje; δ–savijanje u ravni; j–jaka; sr–srednja; sl–slaba; š–široka; sim–simetrična; asim–asimetrična; Ar–aromatična.

^aAsignacija bazirana na referencama [95, 166, 251–253].

Tabela 27. FTIR-Trake etakridin-laktata i njegovih oligomera u regionu talasnih brojeva 2000–500 cm⁻¹.

Talasni broj, cm ⁻¹			
Ethakridin laktat	Oligo-etakridin-1	Oligo-etakridin-2	Asignacija ^a
1699 sr			v(C=O) u laktatnom anjonu
1647 vj	1664 j, r	1665 j, r	v(C=O) u hinonoidnom tipu struktura/ v(C=N)
1632 vj	1625 vj	1623 vj	v(C=N) / δ(NH ₂) (makazasta) sa vodoničnim vezivanjem
1607 j		1611 vj	Istezanje akridinskog i Phz prstena
1594 j	1592 r		δ(NH ₂) (makazasta)/istezanje akridinskog prstena/ istezanje Q prstena (u N=Q=N) i δ _{asim} (NH ₃ ⁺) u oligomerima
1573 j			Istezanje akridinskog prstena
1496 vj	1538 sr	1538 j	v _{asim} (COO ⁻) u laktatnom anjonu/aromatična v(C=C)
1472 r	1493 j-vj	1495 j	Istezanje prstena novog Ar sistema (Phz-tipa) u oligomerima
1446 sr-j	1472 j-vj	1470 j	Istezanje akridinskog prstena
1415 j	1442 r	1442 r	-CH ₂ - makazasta/ Istezanje akridinskog prstena
1396 sl-sr	1396 sr	1396 sr	δ _{asim} (CH ₃)/ Istezanje akridinskog prstena
1375 sr			v _{sim} (COO ⁻) u laktatnom anjonu
1341 j	1363 sr	1363 sr	-OCH ₂ klanjajuća / Istezanje akridinskog prstena
1314 sr	1350 r	1350 r	δ _{sim} (CH ₃)
1289 sr	1322 r	1322 r	Istezanje prstena u jedinici Phz-tipa/ δ _{sim} (CH ₃)
1268 sr			Istezanje akridinskog prstena /v(C-N) sekundarnog Ar amina
1254 sl	1294 sl	1293 sl	Istezanje akridinskog prstena / v(C-N)/ -CH ₂ - klanjajuća
1227 vj	1232 r	1227 r	Istezanje akridinskog prstena / v(C-N) primarnog ili sekundarnog Ar amina
1171 sr	1250 j	1249 j	v(C-N) primarnog Ar amina/ Istezanje akridinskog prstena
1147 sr	1232 vj	1233 vj	v(C-N) primarnog Ar amina
1121 j	1232 vj	1233 vj	NH deformaciona vib. piridinjum soli
1114 j	1194 sl	1192 sl	v(=C-O)
1099 sr	1165 sl	1164 sr	aromatična δ(C-H)
1038 j	1146 r		aromatična δ(C-H)
922 sl	1121 j		aromatična δ(C-H)
902 sl	1114 j	1108 vj	aromatična δ(C-H)
852 sr	1082 vj	1085 j-vj	v(O-CH ₂) /Ar δ(C-H)/ SO ₄ ²⁻
839 sr	1037 vj	1036 vj	aromatična δ(C-H)
827 sr			SO ₄ ²⁻ / aromatična δ(C-H)
819 sr	1082 vj	1085 j-vj	Istezanje protonovanog akridinskog prstena / Ar δ(C-H)/v(SO ₃) u HSO ₄ ⁻ kod oligomera
765 sr	1037 vj	1036 vj	v(C-C)/ v(C-O) u etoksi grupi
719	898 sl	898 sl	γ(C-H) 1,2,4-trisupstituisanog prstena (1H)
657 sr	853 sl, r	851 sl, r	γ(C-H) 1,2,4-trisupstituisanog prstena (1H)
	836 r	838 sl	γ(C-H) 1,2,4-trisupstituisanog prstena (2H)
			γ(C-H) 1,2,4-trisupstituisanog prstena (2H), skeletna deformacija supstituisanog akridina
	821 sr	822 sr	γ(C-H) 1,2,4-trisupstituisanog prstena (2H) za monomer i oligomere, i 1,2,3,4-tetrasupstituisanog prstena (2H) za oligomere
	767 sl	767 sl	CH ₂ ljuljanje/COO ⁻ makazasta
	743 sl	743 sl	N-H klanjajuća sekundarnog Ar amina
			C=O klanjajuća, γ(N-H) primarnog Ar amina
	663 sl	662 sl	γ(OH) u laktatu, NH ₂ klanjanje/ljuljanje
	604 sr	603 sr	HSO ₄ ⁻ i SO ₄ ²⁻ joni

Skraćenice: v–istezanje; δ–savijanje u ravni; γ–savijanje van ravni; vj–vrlo jaka; j–jaka; sr–srednja; w–slaba; r–rame; sim–simetrična; asim–asimetrična; Ar–aromatičan; Phz–fenazin.

^aAsignacija bazirana na referencama [95, 166, 251–253].

U regionu talasnih brojeva $\sim 1660\text{--}1590\text{ cm}^{-1}$, nalaze se trake koje potiču od C=C i C=N istežućih vibracija heterocikličnih aromatičnih prstenova. Asignacija ovih traka u etakridin-laktatu dodatno je otežana činjenicom da se deformacione vibracije primarnih amino-grupa mogu naći u regionu talasnih brojeva $1650\text{--}1600\text{ cm}^{-1}$ [252]. Traka na 1647 cm^{-1} u spektru etakridin-laktata (slika 27) može se pripisati C=N istežućoj vibraciji, $\nu(\text{C}=\text{N})$, sa mogućim doprinosom deformacione vibracije primarne amino-grupe, $\delta(\text{NH}_2)$, ovoj traci (tabela 27). Ova traka nestaje u spektru oligomera, dok se nova traka u obliku ramena, koja se može pripisati i $\nu(\text{C}=\text{N})$ i $\nu(\text{C}=\text{O}$ hinonoid) vibracijama, pojavljuje na 1664 cm^{-1} . Hinonoidne C=O veze se najverovatnije formiraju hidrolizom hinonoidnih C=N veza u oligomerima.

Jedna od najuočljivijih razlika u FTIR spektrima oligoetakridina i etakridin-laktata jeste pojavljivanje novih traka na 1538 i 1363 cm^{-1} u spektrima oligomera. Ove trake ukazuju na formiranje novih aromatičnih prstenova u oligomernim lancima, i mogu se pripisati u konkretnom slučaju istežućim vibracijama supstituisanih (kondenzovanih) fenazinskih prstenova nastalih intramolekulskim ciklizacionim procesima (6→7→8 u Slici 40) [166]. Obe trake su relativno jače u spektru uzorka oligoetakridin-2 nego u spektru uzorka oligoetakridin-1 (slika 27), što se može objasniti većim molskim odnosom peroksidisulfat/etakridin u slučaju sinteze uzorka oligoetakridin-2.

Etoksi-grupa ne učestvuje aktivno u procesu polimerizacije, što je potvrđeno prisustvom karakterističnih traka ove grupe [251] u spektrima oligoetakridina na talasnim brojevima $\sim 2933\text{ cm}^{-1}$ (asimetrična CH_2 istežuća vibracija), $\sim 1233\text{ cm}^{-1}$ (asimetrična C–O–C istežuća vibracija), $\sim 1108\text{ cm}^{-1}$ (simetrična C–O–C istežuća vibracija) i 767 cm^{-1} (ljudajuća CH_2 vibracija), koji su bliski talasnim brojevima odgovarajućih vibracija u spektru monomera na $2936, 1227, 1114$, odnosno 765 cm^{-1} (Slike 41 i 42, Tabele 26 i 27).

U regionu talasnih brojeva $\sim 1360\text{--}1250\text{ cm}^{-1}$ koji odgovara C–N istežućim vibracijama $\nu(\text{C}=\text{N})$ arilamina [95,166,251,252], spektar monomera pokazuje trake na 1289 i 1268 cm^{-1} (slika 27). Pojava dve izražene trake u ovom regionu može se objasniti različitom prirodom aromatičnih prstenova za koje su vezane amino-grupe, pri čemu je jedna NH_2 -grupa vezana za kondenzovan benzenov prsten (C6 položaj), dok je druga NH_2 -grupa vezana za kondenzovan piridinski prsten (C9 položaj). Naša AM1/COSMO semi-empirijska kvantno-hemijska izračunavanja pokazala su da je

C9–N veza kraća (0,1329 nm) u odnosu na C6–N vezu (0,1364 nm), što ukazuje da traka na 1289 cm^{-1} odgovara istežućoj vibraciji C9–N veze, dok traka na 1268 cm^{-1} odgovara istežućoj vibraciji C6–N veze. U FTIR spektrima oligoetakridina, traka na 1268 cm^{-1} potpuno nestaje, dok postojanje trake na 1293 cm^{-1} ukazuje na prisustvo neoksidovane NH_2 -grupe vezane za kondenzovan piridinski prsten u oligomernim lancima. Ovaj spektroskopski nalaz u odličnoj je saglasnosti sa kvantno-hemijskim nalazima o mehanizmu oligomerizacije etakridina oksidativnim kuplovanjem amino-grupe vezane za C6 položaj akridinskog prstena. Takođe, treba napomenuti da umesto $\nu(\text{C–N})$ traka monomera na 1341 and 1314 cm^{-1} , koje imaju i doprinos istežućih vibracija akridinskog prstena [251,259], spektri oligomera pokazuju novu traku u obliku ramena na 1352 cm^{-1} kao i slabu traku na 1322 cm^{-1} (slika 27).

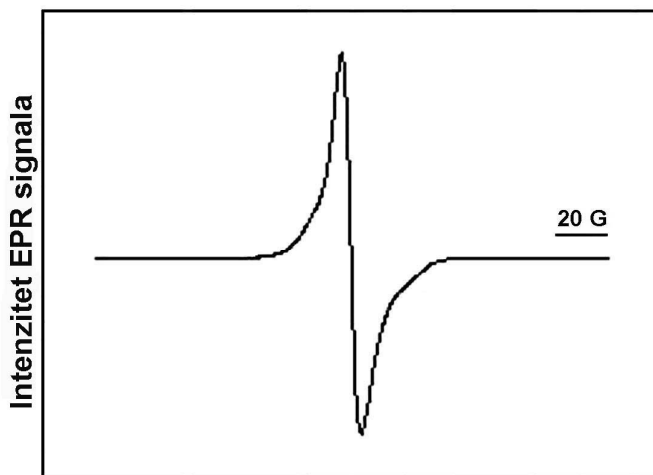
Prisustvo traka karakterističnih za COO^- i COOH grupe u spektru monomera (tabele 26 i 27) ukazuje da etakridin-laktat predstavlja smešu prave soli i kompleksa između mlečne kiseline i etakridina, stabilizovanog vodoničnim vezivanjem. Trake laktatnog anjona koje se nalaze u spektru monomera na 3577 cm^{-1} (oštra traka koja potiče od istežuće vibracije OH grupe), 1573 cm^{-1} (asimetrična vibracija COO^- grupe [252]), i 1415 cm^{-1} (simetrična vibracija COO^- grupe [252]), nestaju u spektrima oligoetakridina (slike 41 i 42). Traka koja potiče od C=O istežuće vibracije u COOH grupi [252], primećena na 1699 cm^{-1} u spektru etakridin-laktata, takođe nestaje u spektrima oligomera. Ovi spektroskopski nalazi predstavljaju nesumnjiv dokaz da laktatni anjoni nisu prisutni u precipitovanim oligoetakridinima. Sa druge strane, prisustvo SO_4^{2-} i HSO_4^- anjona vezanih jonskom vezom za pozitivno naelektrisane lance oligoetakridina dokazano je pojavom novih traka u spektrima uzoraka oligoetakridin-1/oligoetakridin-2 na $1082/1085\text{ cm}^{-1}$ (relativno široka traka koja može da se pripiše SO_4^{2-} anjonima), odnosno $604/603\text{ cm}^{-1}$ (traka koja može da se pripiše i SO_4^{2-} , i HSO_4^- anjonima) [251]. Činjenica da je traka na $\sim 1036\text{ cm}^{-1}$ mnogo jača u spektrima oligomera nego u spektru monomera najverovatije je posledica doprinosa istežuće SO_3 vibracije u HSO_4^- anjonima istežućoj vibraciji protonovanog akridinskog prstena, kao i deformacionoj C–H vibraciji u-ravni, $\delta(\text{C–H})$.

Prisustvo dva 1,2,4-trisupstituisana kondenzovana benzenova prstena u molekularnoj strukturi etakridinskog prstena potvrđeno je FTIR trakama na 902, 852, 839,

827 i 819 cm^{-1} (slika 27, tabela 27), koje potiču od deformacionih C–H vibracija vanravni, $\gamma(\text{C–H})$ [95,166,251,252]. Uticaj prirode supstituenata (NH_2 - i etoksi-grupa), vezanih za 1,2,4-trisupstituisane kondenzovane benzenove prstenove, na položaje $\gamma(\text{C–H})$ traka manifestovano je postojanjem velikog broja $\gamma(\text{C–H})$ traka u “supstitucionom” regionu $\sim 900\text{--}800 \text{ cm}^{-1}$. U spektrima oligoetakridina, najjača traka u “supstitucionom” regionu je traka na $\sim 821 \text{ cm}^{-1}$ (na skoro istom položaju kao traka monomera na 819 cm^{-1}), koja potiče od $\gamma(\text{C–H})$ vibracija dva susedna H atoma u neizreagovanim 1,2,4-trisupstituisanim prstenovima kao i u novoformiranim 1,2,3,4-tetrasupstituisanim prstenovima u oligomerima. Trake monomera na 852 i 839 cm^{-1} primećene su oslabljenog intenziteta u obliku ramena na ~ 853 i 836 cm^{-1} , respektivno, u spektrima oligomera, što ukazuje na transformaciju 1,2,4-trisupstituisanih kondenzovanih benzenovih prstenova u odgovarajuće tetrasupstituisane prstenove u toku procesa polimerizacije. Na promenu tipa supstitucije takođe ukazuje i promena položaja $\delta(\text{C–H})$ traka, primećenih u spektru monomera na 1171 , 1147 , 1121 , i 1099 cm^{-1} , na nove pozicije u spektrima oligoetakridina na ~ 1194 , 1165 , i 1146 cm^{-1} (slika 27, tabela 27).

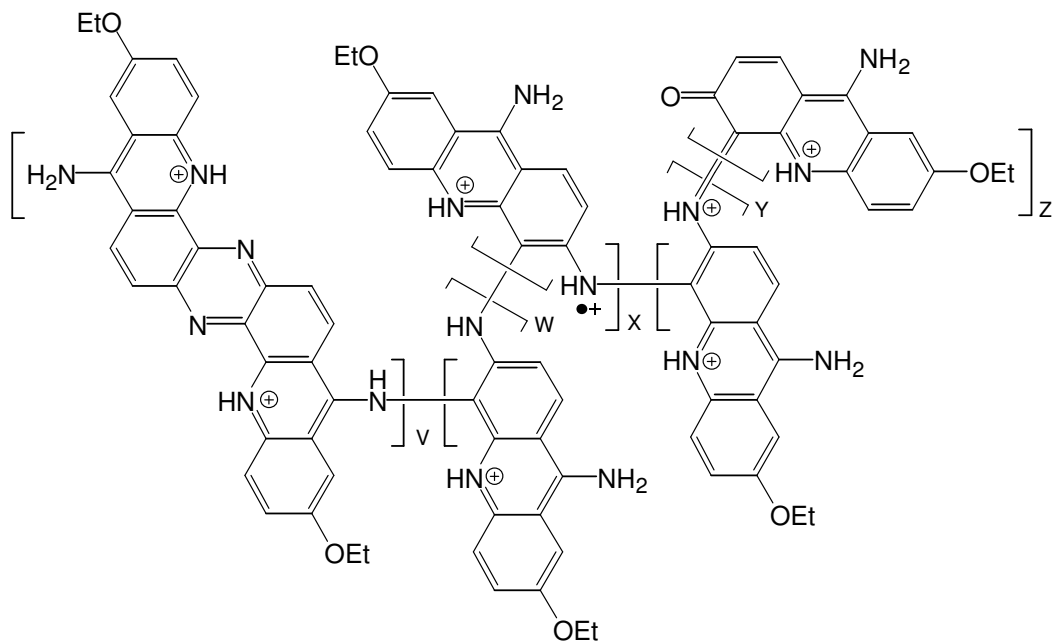
4.6.3.3. EPR-Spektroskopija

EPR-Spektroskopija je dokazala postojanje paramagnetičnih katjon-radikalskih strukturnih segmenata u oligoetakridinima (slika 28) [261].



Slika 28. EPR-Spektar uzorka oligoetakridin-1.

Na osnovu elementalne analize i FTIR i EPR spektroskopije, može se zaključiti da oksidacija etakridin-laktata sa peroksidisulfatom u vodenom rastvoru hlorovodonične kiseline vodi formiranju $N_{(C6)}-C5$ kuplovanih oligoetakridina, koji sadrže i redukovane (aminoakridinske) i oksidovane (paramagnetične katjon-radikalske, dijamagnetične akridoiminohinonoidne, i supstituisane fenazinske) segmente (slika 29) [261]. Istaloženi oligoetakridini sadrže sulfatne/hydrogen-sulfatne i hloridne anjone kao kontra-jone pozitivno naelektrisanih oligoetakridinskih lanaca. Eksperimentalni nalazi su u odličnoj saglasnosti sa teorijskim predviđanjima molekulske strukture glavnih dimera etakridina, zasnovanim na semi-empirijskoj kvantno-hemijskoj studiji mehanizma oksidativne polimerizacije etakridin-laktata.

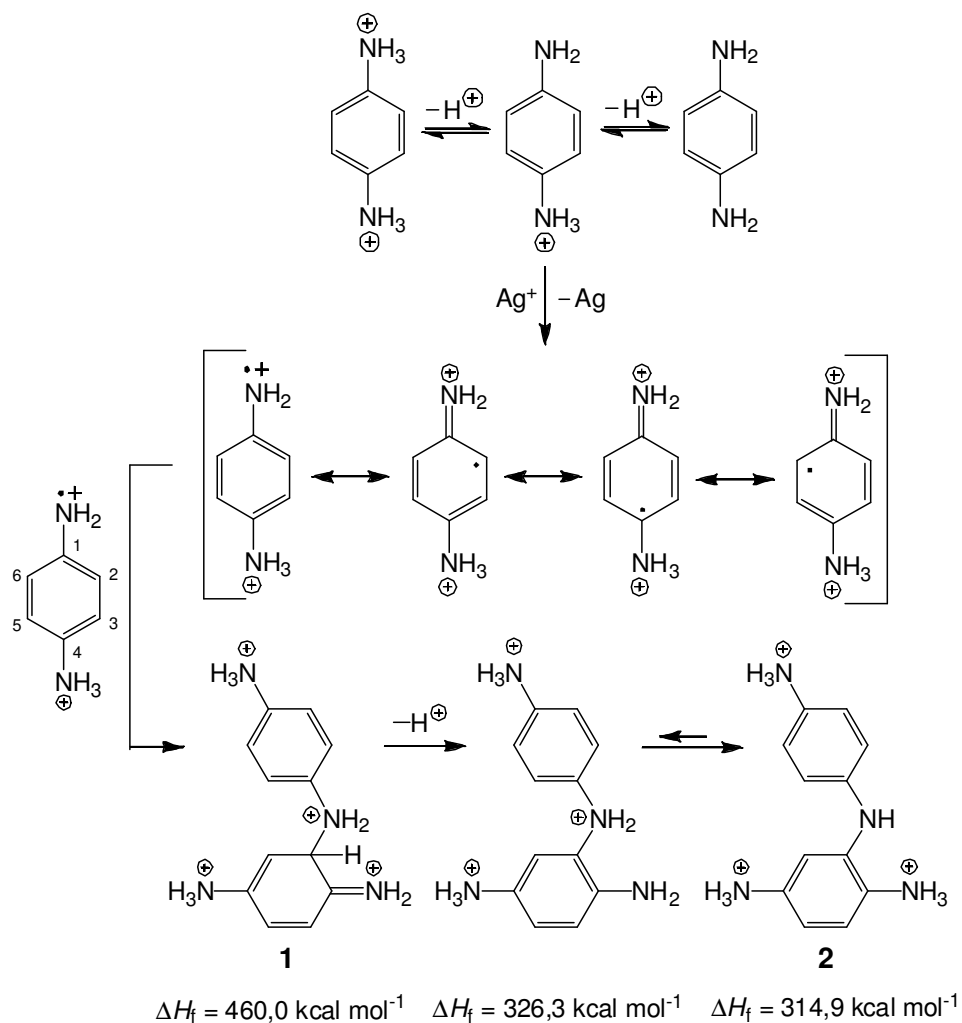


Slika 29. Molekulska struktura oligoetakridina.

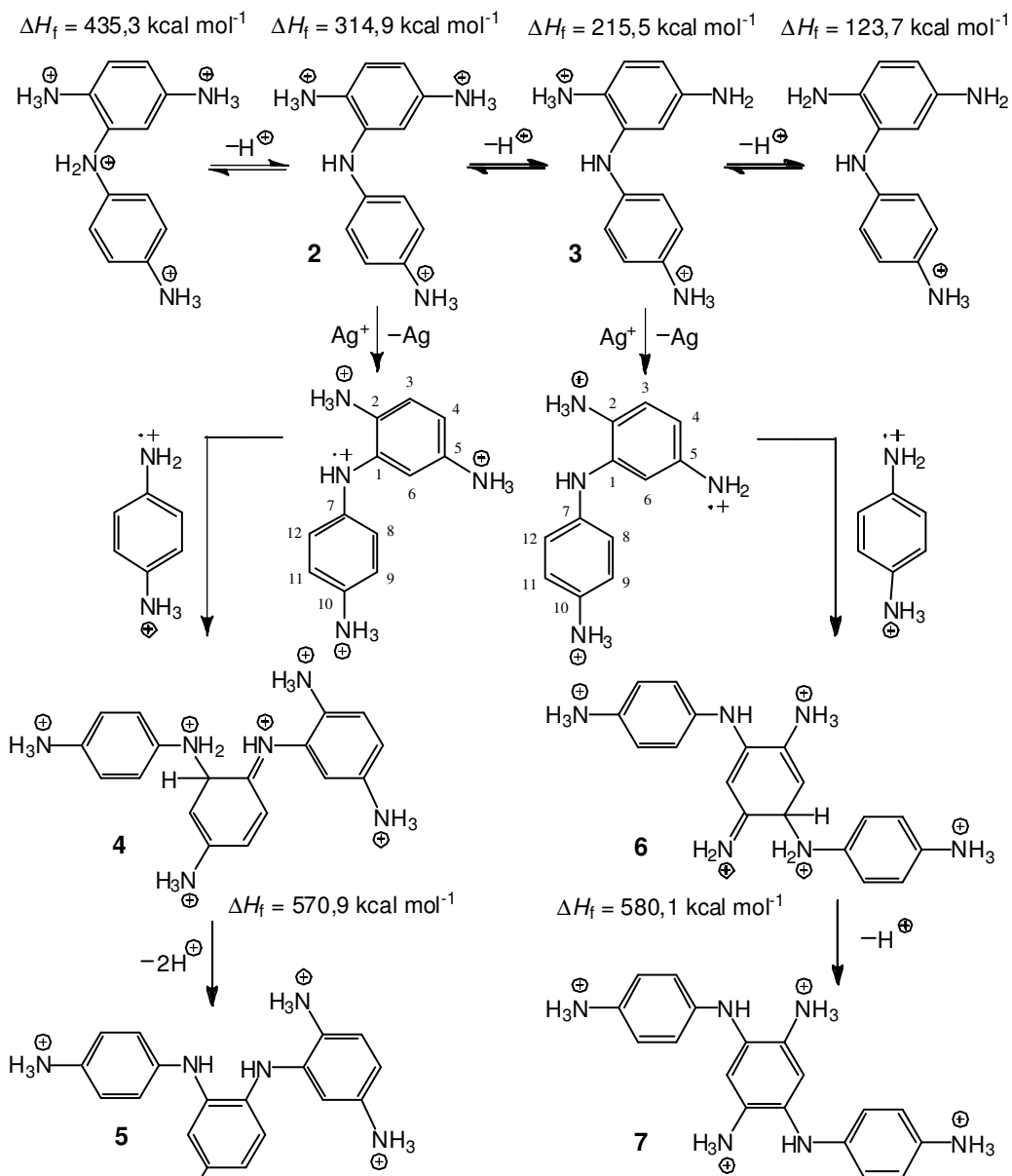
4.7. Semi-empirijska kvantno-hemijska studija mehanizma oksidativne polimerizacije *p*-fenilendiamina sa srebro-nitratom

U cilju razjašnjenja mehanizma nastajanja, molekulske strukture i fizičko-hemijskih osobina PPDA/Ag kompozita [262], analizirani su, na osnovu semi-empirijskih kvantno-hemijskih izračunavanja, mogući reakcioni putevi oksidacije PDA sa srebro-nitratom u kiselim vodenim rastvorima (1 M azotna kiselina i 1 M sirćetna kiselina) [262]. Poznata kiselinsko-bazna ravnoteža PDA u vodenim rastvorima ($pK_{a1} = 3,29$, $pK_{a2} = 6,08$, shema 16) [263], kao i značajno manja podložnost protonovanih arilamina oksidaciji u odnosu na odgovarajuće neprotonovane arilamine [26], ukazuju da u fazi inicijacije oksidativne polimerizacije PDA sa Ag^+ dolazi do formiranja monoprotovanih PDA katjon-radikala $[H-PDA]^{*2+}$ u kiselom vodenom rastvoru (shema 16). Regioselektivnost formiranja PDA dimera putem rekombinacije $[H-PDA]^{*2+}$ katjon-radikala analizirana je korišćenjem AM1/COSMO metode. U skladu sa Hammond-ovim postulatom [219], regioselektivnost ovih reakcija nije kontrolisana stabilnošću finalnih proizvoda (**2**, shema 16) već je određena stabilnošću intermedijera (**1**, shema 16) koji su strukturno slični odgovarajućim prelaznim stanjima. Dokazano je da N-C2(6) kuplovanje $[H-PDA]^{*2+}$ katjon-radikala predstavlja glavni reakcioni put oksidativne dimerizacije PDA sa Ag^+ (shema 16) [262].

Studija kiselinsko-baznih ravnotežnih reakcija N-C2(6) kuplovanog PDA dimera urađena primenom AM1/COSMO metode (shema 17) [262], uzimajući u obzir činjenicu da je Ag^+ blago oksidaciono sredstvo ($E^0 = +0,80$ V) [264] koje može da oksiduje samo neprotonovane aromatične amino-grupe, ukazuje da je najstabilniji triprotonovani PDA dimer (**2**, shema 17) meta jednoelektronske oksidacije sa Ag^+ u jako kiselom 1 M vodenom rastvoru azotne kiseline. Najstabilniji tri- (**2**, shema 17) i diprotonovani (**3**, shema 17) PDA dimeri su moguće mete jednoelektronske oksidacije sa Ag^+ u kiselom 1 M vodenom rastvoru sirćetne kiseline. Stabilnost PDA trimer intermedijera, formiranih različitim reakcijama kuplovanja između $[H-PDA]^{*2+}$ katjon radikala i triprotonovanih PDA dimer-katjon-radikala, određivana je primenom AM1/COSMO metode [262]. Nađeno je da glavni PDA trimer (**5**, shema 17), koji se formira u jako kiselom 1 M rastvoru azotne kiseline, nastaje putem $N_{PDA}-C8(12)_{di-PDA}$ kuplovanja $[H-PDA]^{*2+}$ katjon-radikala sa triprotonovanim PDA dimer-katjon-radikalima (shema 17) [262].

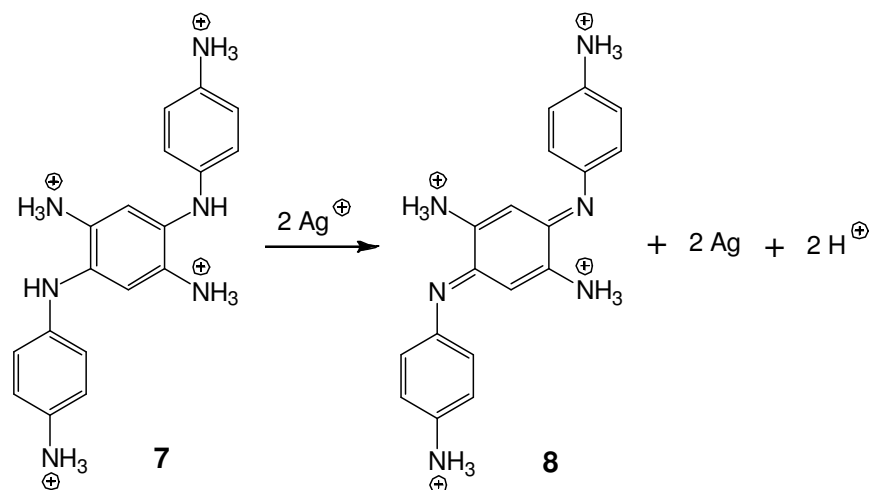


Shema 16. Oksidacija monoprotonovanog PDA sa Ag^+ koja dovodi do formiranja $[\text{H-PDA}]^{2+}$ katjon-radikala i elementarnog srebra, praćena je rekombinacijom $[\text{H-PDA}]^{2+}$ katjon-radikala do najstabilnijeg N-C2(6) kuplovanog dimer intermedijera (1) koji deprotonovanjem daje PDA dimer u najstabilnijoj triprotonovanoj formi (2).



Shema 17. Formiranje glavnih PDA trimera (**5** and **7**) u najstabilnijoj tetraprotonovanoj formi, kuplovanjem $[H-PDA]^{2+}$ katjon-radikalica sa triprotonovanim i diprotonovanim PDA dimer katjon-radikalima, putem deprotonovanja najstabilnijih $N_{PDA-C8(12)di-PDA}$ (**4**) i $N_{PDA-C4di-PDA}$ (**6**) kuplovanih trimer intermedijera, respektivno.

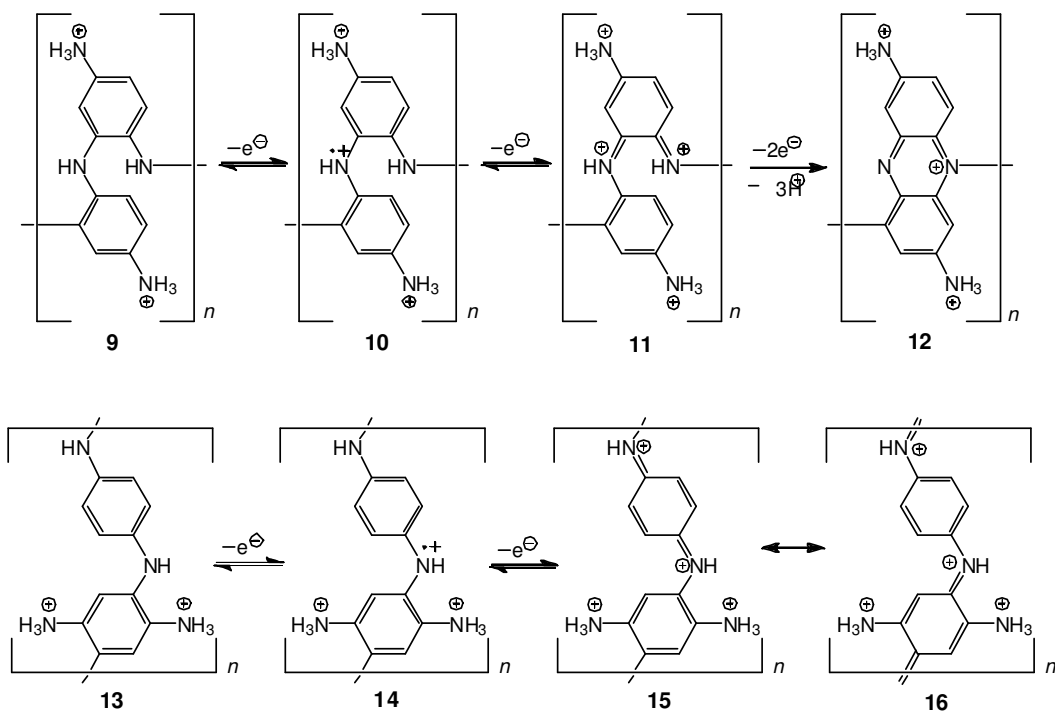
U 1 M sirćetnoj kiselinu mehanizam oksidativne trimerizacije PDA sa Ag^+ značajno je složeniji pošto uključuje i kuplovanje $[\text{H-PDA}]^{2+}$ katjon-radikala sa triprotonovanim i diprotonovanim PDA dimer-katjon-radikalima (Shema 13) [262]. AM1/COSMO izračunavanja stabilnosti formiranih PDA trimer intermedijera ukazuju da se glavni PDA trimer (**7**, shema 17) u kiselom vodenom rastvoru sirćetne kiseline formira $\text{N}_{\text{PDA}}\text{-C}_{4\text{di-PDA}}$ kuplovanjem monoprotonovanih PDA katjon-radikala sa diprotonovanim PDA dimernim katjon-radikalima [262]. Dalja oksidacija $\text{N}_{\text{PDA}}\text{-C}_{4\text{di-PDA}}$ kuplovanog PDA trimera sa AgNO_3 dovodi do formiranja tetraprotonovane forme dobro poznate Bandrowski baze (**8**, shema 18).



Shema 18. Formiranje Bandrowski baze (**8**).

AM1/COSMO izračunavanja, u skladu sa nedavno objavljenim eksperimentalnim nalazima vezanim za karakterizaciju PPDA/Ag kompozita [262], pokazala su da molekulska struktura PPDA, koji se dobija oksidacijom PDA sa AgNO_3 u vodenom rastvoru, zavisi značajno od kiselosti reakcione smeše i molskog odnosa Ag^+/PDA [262]. Semi-empirijska kvantno-hemijska izračunavanja su pokazala da je formiranje dimerne strukturne jedinice **9** (shema 19) dominantno u jako kiselom 1 M vodenom rastvoru azotne kiseline, dok je u kiselom 1 M vodenom rastvoru sirćetne kiseline dominantno formiranje dimernih strukturnih jedinica **9** i **13** (shema 19) [262].

Povećanje molskog odnosa Ag^+/PDA vodi povećanju sadržaja iminohinonoidnih (**11**, **15**, **16**) i fenazinskih (**12**) jedinica (shema 19).



Shema 19. Molekulska struktura i oksido-redukcijske reakcije PPDA.

5. ZAKLJUČAK

Revidirani mehanizam Boyland-Sims-ove oksidacije arilamina kao rezultat ove doktorske disertacije, zasnovan je na ključnoj ulozi arilnitrenijum-katjona u slučaju primarnih i sekundarnih arilamina, i arilamin-dikatjona i/ili imonijum-katjona u slučaju tercijarnih arilamina. Predloženi mehanizam sveobuhvatno i konzistentno opisuje i objašnjava formiranje rastvornih aminoaril-sulfata i nerastvornih oligoarilamina u mnogo većoj saglasnosti sa eksperimentalnim nalazima iz naučnih radova publikovanih u toku zadnjih šest decenija nego što je to slučaj sa klasičnim Behrman-ovim mehanizmom. Ustanovljeno je da dvoelektronski transfer između peroksidisulfata i arilamina, koji je praćen deprotonovanjem i koji vodi do formiranja sulfatnih anjona i arilnitrenijum-katjona u slučaju primarnih i sekundarnih arilamina, ili arilamin-dikatjona/imonijum-katjona u slučaju tercijarnih arilamina, predstavlja stepen reakcije koji određuje brzinu Boyland-Sims-ove oksidacije. Takođe je utvrđeno da reakcija koja zatim sledi između arilnitrenijum-katjona ili arilamin-dikatjona/imonijum-katjona, sa jedne strane, i sulfatnih anjona sa druge strane, predstavlja stepen reakcije koji određuje regioselektivnost Boyland-Sims-ove oksidacije. U saglasnosti sa eksperimentalnim nalazima Boyland-a i Sims-a, primenom AM1 i RM1 semi-empirijskih kvantno-hemijskih metoda pokazano je da reakcije arilnitrenijum-katjona i arilamin-dikatjona/imonijum-katjona sa sulfatnim anjonima vode predominantnom formiranju *o*-aminoaril-sulfata. U slučaju *m*-supstituisanih anilina, koji imaju nesimetrične *orto*-položaje C2 i C6, semi-empirijska kvantno-hemijska izračunavanja su, u skladu sa eksperimentima, pokazala da su C6–O–SO₃⁻ kuplovani aminoaril-sulfati glavni proizvodi Boyland-Sims-ove oksidacije. Takođe, u slučaju kada su oba *orto*-položaja zauzeta supstituentima, semi-empirijska kvantno-hemijska izračunavanja su, u skladu sa eksperimentima, pokazala da dolazi do stvaranja *p*-aminoaril-sulfata kao glavnih proizvoda. Utvrđeno je da reakcije arilnitrenijum-katjona i peroksidisulfata u vodenom rastvoru pokazuju regioselektivnost sasvim sličnu reakcijama između arilnitrenijum-katjona i sulfata, tj. vode predominantnom formiranju *o*-aminoaril-peroksidisulfata, koji podležu brzom redukciji do odgovarajućih *o*-aminoaril-sulfata. Zaključeno je da je stvaranje nerastvornih proizvoda u toku Boyland-Sims-ove oksidacije posledica oksidativne oligomerizacije arilamina, u kojoj se u fazi dimerizacije odigrava elektro-

filna aromatična supstitucija arilamina sa njihovim nitrenijum-katjonima. Oksidativna ko-oligomerizacija arilamina sa aminoaril-sulfatima i aminofenolima, formiranim u reakcijama arilnitrenijum-katjona, ili arilamin-dikatjona/imonijum-katjona sa hidroksidnim anjonima u jako baznim rastvorima i molekulima vode u jako razblaženim vodenim rastvorima, predstavlja moguću sporednu reakciju. Rezultati semi-empirijske kvantno-hemijske studije Boyland-Sims-ove oksidacije ukazuju da se istaloženi sporedni proizvodi sastoje od oksidovanih oligo(arilamina), koji uglavnom sadrže supstituisane fenazinske i iminohinonoidne strukturne jedinice, i u manjoj meri iminohinonske i/ili fenoksazinske segmente. Semi-empirijska kvantno-hemijska studija ne daje samo novi prikaz mehanizma Boyland-Sims-ove oksidacije, već takođe otvara nove mogućnosti naučnicima koji istražuju poli(arilamine) u određivanju molekulske strukture oligo(arilamina), *npr.* oligoanilina. Ovo je naročito važno zbog toga što oligoanilini predstavljaju *in situ* stvorene “template” u sintezi polianilinskih nanocevi, nanoštapića, i nanolistova oksidativnom polimerizacijom anilina sa APS pod uslovima opadajućeg pH tokom polimerizacije (početak u baznim/blago kiselim uslovima i završetak na pH<2,0). Revidirani mehanizam Boyland-Sims-ove oksidacije ukazuje na inkorporaciju aminofenola i aminofenil-sulfata u oligoanilinske precipitate.

Sintetizovan je anilinijum-5-sulfosalicilat, neutralizacijom 5-sulfosalicilne kiseline sa anilinom u 2-propanolu kao reakcionom medijumu, koji je zatim upotrebljen kao monomer u sintezi poli(anilin 5-sulfosalicilata). Precipitovani polianilin 5-sulfosalicilat ima 0,39 monovalentnih anjona (SSA i hidrogen sulfata) po jednoj anilinskoj strukturnoj jedinici, što ukazuje na oksidaciono stanje sintetizovanog polianilin 5-sulfosalicilata između emeraldin i protoemeraldin soli. Polianilin 5-sulfosalicilat je elektroprovodan ($0,13 \text{ S cm}^{-1}$) i termički stabilan do temperature od $\sim 240 \text{ }^\circ\text{C}$. Srednja masena i srednja brojna molarna masa iznose 22900, odnosno 8490 g mol^{-1} , dok je indeks polidisperznosti 2,7. Elementalna analiza i FTIR spektroskopska studija polianilin-5-sulfosalicilata i njegovog deprotonovanog oblika ukazuju na značajno veći sadržaj 5-sulfosalicilatnih anjona u odnosu na *in situ* stvorene hidrogen-sulfatne anjone, kao i na delimično kovalentno vezivanje 5-sulfosalicilatnih anjona za polianilinske lance. Prikazana studija pokazala je prednost upotrebe anilinijum-5-sulfosalicilata, koji se može lako sintetisati u industrijskim razmerama i skladištiti bez razlaganja na vazduhu u toku dugog perioda, u odnosu na anilin kao monomer u sintezi

polianilin-5-sulfosalicilata, sa stanovišta reproduktivnosti sinteze elektroprovodnog, rastvornog, termički stabilnog polianilin-5-sulfosalicilata kao i sa stanovišta bezbednosti u rukovanju monomerom u toku sinteze.

Oligomeri benzokaina, srednje masene molarne mase $M_w = 1370 \text{ g mol}^{-1}$ i srednje brojne molarne mase $M_n = 820 \text{ g mol}^{-1}$, sintetizovani su po prvi put oksidacijom benzokaina sa APS u vodenom rastvoru hlorovodonične kiseline na sobnoj temperaturi. Oligobenzokaini, protonovani sa hlorovodoničnom kiselinom i *in situ* formiranom sumpornom kiselinom, su neprovodni ($8,4 \times 10^{-9} \text{ S cm}^{-1}$) i imaju fragmentisanu morfologiju uz prisustvo submikro- i mikrosfera. Molekulsko-orbitalna AM1 i RM1 izračunavanja ukazuju da oligobenzokaini sadrže N-C2 kuplovane dibenzokainske jedinice kao glavne strukturne segmente, koji postoje u redukovanoj aminobenzenoidnoj formi i oksidovanoj iminohinonoidnoj formi. Semi-empirijska kvantno-hemijska predviđanja mehanizma oligomerizacije konzistentna su sa rezultatima FTIR spektroskopske analize koji su potvrdili transformaciju 1,4-disupstituisanih benzenovih prstenova monomera u 1,2,4-trisupstituisane i 1,2,3,5-tetrasupstituisane benzenove prstenove u oligobenzokainima koji sadrže nepromenjenu karboksilnu grupu. Primenom FTIR spektroskopije je takođe dokazano i prisustvo fenazinskih jedinica u oligomerima benzokaina, nastalih oksidativnom ciklizacijom supstituisanih 2-amino-difenilaminskih strukturnih segmenata. Paramagnetizam, uzrokovan postojanjem katjon-radikal-dibenzokainskih strukturnih segmenata, i elektroaktivnost oligobenzokaina dokazani su EPR spektroskopijom, odnosno cikličnom voltametrijom.

Novi oligomeri i polimeri AHNSA i njenih soli AHNSA-HCl, AHNSA-Na i AHNSA-Na₂, rastvorni u polarnim rastvaračima, sintetizovani su standardnom oksidativnom hemijskom polimerizacijom, koristeći APS kao oksidaciono sredstvo. Upotreba AHNSA soli, umesto AHNSA, vodi formiranju oligomernih/polimernih materijala većih molarnih masa i većih vrednosti indeksa polidisperznosti. Oligomeri/polimeri AHNSA pokazuju električnu provodljivost reda veličine 10^{-5} – $10^{-7} \text{ S cm}^{-1}$, pri čemu je poli(AHNSA-HCl) najprovodniji ($1.3 \times 10^{-5} \text{ S cm}^{-1}$). Na osnovu IR spektroskopije i elementalne analize u kombinaciji sa PM3 molekulsko-orbitalnim izračunavanjima zaključeno je da se polimerizacija AHNSA i njenih soli odigrava uglavnom N-C kuplovanjem uz delimičnu eliminaciju sulfonske grupe. Sintetizovani

oligomeri/polimeri predstavljaju supstituisane poli(1-aminonaftalene) koji sadrže N–C₁, N–C₅, N–C₆, N–C₇ i N–C₈ kuplovane naftoiminohinonoidne i aminonaftalenske dimerne jedinice, sa OH i SO₃H funkcionalnim grupama kao supstituentima.

Rezultati FTIR spektroskopije u kombinaciji sa PM3 molekulsko-orbitalnim izračunavanjima pokazali su da novi poluprovodni oligomerni/polimerni materijali dobijeni oksidativnom polimerizacijom smeše akriflavin-hidrohlorida i proflavin-hidrohlorida sa APS u vodenom rastvoru, sadrže N–C₂ kuplovane diakriflavine, diproflavine i akriflavin–proflavin dimere kao glavne strukturne segmente. Sintetizovani oligomeri/polimeri sadrže takođe i “lestvičaste” kondenzovane segmente, formirane oksidativnom intramolekulskom ciklizacijom i aromatizacijom, čiji sadržaj raste sa porastom molskog odnosa APS/monomer, što je praćeno smanjenjem električne provodljivosti.

Oligoetakridini, srednjih masenih molarnih masa $M_w = 1980$ i 1930 g mol^{-1} i srednjih brojnih molarnih masa $M_n = 1630$ i 1560 g mol^{-1} , sintetizovani su po prvi put oksidacijom etakridin-laktata sa APS pri početnom molskom odnosu oksidaciono sredstvo/monomer 1,25, odnosno 2,5, u vodenom rastvoru hlorovodonične kiseline na sobnoj temperaturi. Oligoetakridini, protonovani hlorovodoničnom kiselinom i *in situ* formiranom sumpornom kiselinom, su neprovodni ($\sim 6.5 \times 10^{-9} \text{ S cm}^{-1}$) i imaju fragmentisanu i submikro/mikro-slojevitú morfologiju. Molekulsko-orbitalna RM1 izračunavanja ukazuju da oligoetakridini sadrže N_(C₆)–C₅ kuplovane dietakridinske jedinice kao glavne strukturne segmente koji postoje u redukovanoj aminoakridinskoj i oksidovanoj akridoiminohinonoidnoj formi. Semi-empirijska kvantno-hemijska predviđanja mehanizma oligomerizacije etakridina konzistentna su sa rezultatima FTIR spektroskopske analize, koji su potvrdili oksidativnu transformaciju NH_{2(C₆)} grupe monomera. FTIR spektroskopija je takođe potvrdila prisustvo fenazinskih jedinica u oligomerima etakridina. Paramagnetizam, uzrokovan postojanjem katjon-radikal-dietakridinskih strukturnih segmenata, i elektroaktivnost oligoetakridina dokazani su EPR spektroskopijom, odnosno cikličnom voltametrijom.

Na osnovu molekulsko-orbitalnih AM1 izračunavanja zaključeno je da PPDA makromolekuli, sintetizovani oksidacijom PDA sa srebro-nitratom u kiselim vodenim rastvorima, sadrže N–C₂₍₆₎ kuplovane PDA dimerne jedinice kao i PDA trimerne segmente slične Bandrowski bazi, koji postoje u redukovanoj aminobenzenoidnoj i

oksidovanoj iminohinonoidnoj formi. Semi-empirijska kvantno-hemijska predviđanja mehanizma PDA oligomerizacije i molekulske strukture PPDA u skladu su sa literaturnim eksperimentalnim nalazima FTIR i ramanske spektroskopske analize uzoraka PPDA/Ag kompozita o parcijalnoj transformaciji 1,4-disupstituisanih benzenovih prstenova monomera u 1,2,4-trisupstituisane, 1,2,3,5-tetrasupstituisane i 1,2,4,5-tetrasupstituisane prstenove pozitivno naelektrisanih lanaca PPDA koji sadrže nitratne anjone kao kontra-jone.

6. LITERATURA

- (1) E. Boyland, D. Manson, P. Sims, *J. Chem. Soc.* (1953) 3623–3628.
- (2) E. Boyland, P. Sims, *J. Chem. Soc.* (1954) 980–985.
- (3) E. Boyland, P. Sims, D.C. Williams, *Biochem. J.* 62 (1956) 546–550.
- (4) P. Sims, *J. Chem. Soc.* (1958) 44–47.
- (5) E. Boyland, P. Sims, *J. Chem. Soc.* (1958) 4198–4199.
- (6) E. J. Behrman, *J. Am. Chem. Soc.* 89 (1967) 2424–2428.
- (7) J. T. Edward, J. Whiting, *Can. J. Chem.* 49 (1971) 3502.
- (8) E. J. Behrman, D. M. Behrman, *J. Org. Chem.* 43 (1978) 4551–4552.
- (9) E. J. Behrman, *Organic Reactions* 35 (1988) 421–511.
- (10) E. J. Behrman, *J. Org. Chem.* 57 (1992) 2266–2270.
- (11) E. J. Behrman, *Beilstein J. Org. Chem.* 2 (2006) 22 (10 pp).
- (12) R. A. McClelland, M. J. Kahley, P. A. Davidse, G. Hadzialic, *J. Am. Chem. Soc.* 118 (1996) 4794.
- (13) M. Trchová, I. Šeděnková, E. N. Konyushenko, J. Stejskal, P. Holler, G. Ćirić-Marjanović, *J. Phys. Chem. B*, 110 (2006) 9461–9468.
- (14) G. Ćirić-Marjanović, M. Trchová, J. Stejskal, *J. Raman Spectrosc.* 39 (2008) 1375–1387.
- (15) J. Stejskal, I. Sapurina, M. Trchova, E. N. Konyushenko, *Macromolecules* 41 (2008) 3530–3536.
- (16) Z. D. Zujovic, L. Zhang, G. A. Bowmaker, P. A. Kilmartin, J. Travas-Sejdic, *Macromolecules* 41 (2008) 3125–3135.
- (17) S. P. Surwade, V. Dua, N. Manohar, S. K. Manohar, E. Beck, J. P. Ferraris, *Synth. Met.* 159 (2009) 445–455.
- (18) A. Janošević, G. Ćirić-Marjanović, B. Marjanović, P. Holler, M. Trchová, J. Stejskal, *Nanotechnology* 19 (2008) 135606 (8pp).
- (19) G. Ćirić-Marjanović, V. Dondur, M. Milojević, M. Mojović, S. Mentus, A. Radulović, Z. Vuković, J. Stejskal, *Langmuir* 25 (2009) 3122–3131.
- (20) G. Ćirić-Marjanović, Lj. Dragičević, M. Milojević, M. Mojović, S. Mentus, B. Dojčinović, B. Marjanović, J. Stejskal, *J. Phys. Chem. B* 113 (2009) 7116–7127.
- (21) N. Gospodinova, L. Terlemezyan, *Prog. Polym. Sci.* 23 (1998) 1443–1484.
- (22) J. Stejskal, P. Kratochvíl, A. D. Jenkins, *Polymer* 37 (1996) 367–369.

- (23) J. Stejskal, R. G. Gilbert, *Pure & Appl. Chem.* 74 (2002) 857–867.
- (24) J. Ha, J. Jang, *Appl. Chem.* 9 (2005) 73–76.
- (25) K. Lee, S. Cho, S. H. Park, A. J. Heeger, C.-W. Lee, S.-H. Lee, *Nature* 441 (2006) 65–68.
- (26) G. Ćirić-Marjanović, M. Trchová, J. Stejskal, *Collect. Czech. Chem. Commun.* 71 (2006) 1407–1426.
- (27) G. Ćirić-Marjanović, A. Janošević, B. Marjanović, M. Trchová, J. Stejskal, P. Holler, *Russ. J. Phys. Chem. A*, 81 (2007) 1418–1424.
- (28) G. Ćirić-Marjanović, E. N. Konyushenko, M. Trchová, J. Stejskal, *Synth. Met.* 158 (2008) 200–211.
- (29) G. Ćirić-Marjanović, M. Trchová, J. Stejskal, *Int. J. Quantum Chem.* 108 (2008) 318–333.
- (30) E. N. Konyushenko, J. Stejskal, I. Šeděnková, M. Trchová, I. Sapurina, M. Cieslar, J. Prokeš, *Polym. Int.* 55 (2006) 31–39.
- (31) E. N. Konyushenko, M. Trchová, J. Stejskal, I. Sapurina, *Chem. Pap.* 64 (2010) 56–64.
- (32) J. Stejskal, I. Sapurina, M. Trchová, E. N. Konyushenko, P. Holler, *Polymer*, 47 (2006) 8253–8262.
- (33) A. G. MacDiarmid, W. E. Jones Jr., I. D. Norris, J. Gao, A. T. Johnson Jr., N. J. Pinto, J. Hone, B. Han, F. K. Ko, H. Okuzaki, M. Llaguno, *Synth. Met.* 119 (2001) 27–30.
- (34) J. Stejskal, D. Hlavatá, P. Holler, M. Trchová, J. Prokeš, I. Sapurina, *Polym. Int.* 53 (2004) 294–300.
- (35) D. C. Trivedi, S. K. Dhawan, *Synth. Met.* 58 (1993) 309–324.
- (36) A. Raghunathan, G. Rangarajan, D. C. Trivedi, *Synth. Met.* 81 (1996) 39–47.
- (37) S. Tawde, D. Mukesh, J. V. Yakhmi, *Synth. Met.* 125 (2002) 401–413.
- (38) G. N. Ćirić-Marjanović, B. N. Marjanović, M. M. Popović, V. V. Panić, V. B. Mišković-Stanković, *Russ. J. Electrochem.* 42 (2006) 1358–1364.
- (39) E.M. Geniès, J.F. Penneau, M. Lapkowski, *New J. Chem.* 12 (1988) 765.
- (40) M. Leclerc, J. Guay, Le^ˆH Dao, *J. Electroanal. Chem.* 251 (1988) 21–29.
- (41) A. Thyssen, A. Hochfeld, R. Kessel, A. Meyer, J.W. Schultze, *Synth. Met.* 29 (1989) 357–362.

- (42) E. Pringsheim, E. Terpetschnig, O.S. Wolfbeis, *Anal. Chim. Acta* 357 (1997) 247–252.
- (43) E.T. Kang, K.G. Neoh, K.L. Tan, *Eur. Polym. J.* 30 (1994) 529–535.
- (44) P. Snauwaert, R. Lazzaroni, J. Riga, J.J. Verbist, *Synth. Met.* 16 (1986) 245–255.
- (45) L.H. Dao, M. Leclerc, J. Guay, J.W. Chevalier, *Synth. Met.* 29 (1989) 377–382.
- (46) Y. Wei, G.W. Jang, K.F. Hsueh, R. Hariharan, S.A. Patel, C.C. Chan, C. Whitecar, *Polym. Mater. Sci. Eng.* 61 (1989) 905.
- (47) P. Chandrasekhar, R.W. Gumbs, *J. Electrochem. Soc.* 138 (1991) 1337–1346.
- (48) F. D'Eramo, A.H. Arévalo, J.J. Silber, L. Sereno, *J. Electroanal. Chem.* 382 (1995) 85–95.
- (49) A. Bagheri, M.R. Nateghi, A. Massoumi, *Synth. Met.* 97 (1998) 85–89.
- (50) F. D'Eramo, J.J. Silber, A.H. Arévalo, L.E. Sereno, *J. Electroanal. Chem.* 494 (2000) 60–68.
- (51) D. Posadas, M.J.R. Presa, M.I. Florit, *Electrochim. Acta* 46 (2001) 4075–4081.
- (52) B. Rawat, S.S. Kansara, H.S. Rama, *Polym. Int.* 26 (1991) 233–238.
- (53) G.M. do Nascimento, V.R.L. Constantino, M.L.A. Temperini, *J. Phys. Chem. B* 108 (2004) 5564–5571.
- (54) G.M. do Nascimento, P.S.M. Barbosa, V.R.L. Constantino, M.L.A. Temperini, *Colloid. Surface. A*, 289 (2006) 39–46.
- (55) J. Bacon, R.N. Adams, *J. Am. Chem. Soc.* 90 (1968) 6596–6599.
- (56) C.M.A. Brett, C. Thiemann, *J. Electroanal. Chem.* 538–539 (2002) 215–222.
- (57) C. Thiemann, C.M.A. Brett, *Synth. Met.* 123 (2001) 1–9.
- (58) A. Benyoucef, F. Huerta, J.L. Vázquez, E. Morallon, *Eur. Polym. J.* 41 (2005) 843–852.
- (59) K.-J. Huang, C.-X. Xu, W.-Z. Xie, W. Wang, *Colloid. Surface. B* 74 (2009) 167–171.
- (60) E. M. Geniès, C. Tsintavis, *J. Electroanal. Chem.* 195 (1985) 109–128.
- (61) P. Snauwaert, R. Lazzaroni, J. Riga, J.J. Verbist, *Synth. Met.* 18 (1987) 335–340.
- (62) A. H. Kwon, J. A. Conklin, M. Makhinson, R. B. Kaner, *Synth. Met.* 84 (1997) 95–96.

- (63) K. E. Simmons, R.D. Minard, J.-M. Bollag, *Environ. Sci. Technol.* 21 (1987) 999–1003.
- (64) E.T. Kang, K.G. Neoh, K.L. Tan, B.T.G. Tan, *Synth. Met.* 35 (1990) 345–355.
- (65) J. Piccard, *Liebigs Ann. Chem.* 381 (1911) 351–366.
- (66) L. Michaelis, S. Granick, *J. Am. Chem. Soc.* 65 (1943) 1747–1755.
- (67) P.J. Elving, A.F. Krivis, *Anal. Chem.* 30 (1958) 1645–1648.
- (68) K.B. Prater, *J. Electrochem. Soc.* 120 (1973) 365–366.
- (69) F. Cataldo, *Eur. Polym. J.* 32 (1996) 43–50.
- (70) E. Ekinçi, A.A. Karagözler, A.E. Karagözler, *Synth. Met.* 79 (1996) 57–61.
- (71) J.-J. Xu, H.-Y. Chen, *Anal. Biochem.* 280 (2000) 221–226.
- (72) B. Lakard, G. Herlem, S. Lakard, B. Fahys, *J. Mol. Struct.: THEOCHEM* 638 (2003) 177.
- (73) M.H. Pournaghi-Azar, B. Habibi, *J. Electroanal. Chem.* 601 (2007) 53–62.
- (74) S.J. Killoran, R.D. O'Neill, *Electrochim. Acta* 53 (2008) 7303–7312.
- (75) M. Hébert, D. Rochefort, *Electrochim. Acta* 53 (2008) 5272–5279.
- (76) G. Zhang, A. Zhang, X. Liu, S. Zhao, J. Zhang, J. Lu, *J. Appl. Polym. Sci.* 115 (2010) 2635–2647.
- (77) S.M. Sayyah, S.S. Abd El-Rehim, M.M. El-Deeb, S.M. Kamal, R.E. Azooz, *J. Appl. Polym. Sci.* 117 (2010) 943–952.
- (78) H.C. Bach, *Polym. Prepr.* 7 (1966) 576.
- (79) E. Tsuchida, M. Kaneko, Y. Kurimura, *Makromol. Chem.* 132 (1970) 209–213.
- (80) W. Qin, X. Zhao, F. Li, *Acta Polym. Sin.* 4 (1993) 502.
- (81) J. Prokeš, J. Stejskal, I. Krivka, E. Tobolkova, *Synth. Met.* 102 (1999) 1205–1206.
- (82) J. Trlica, P. Sáha, O. Quadrat, J. Stejskal, *Physica A* 283 (2000) 337–348.
- (83) T. Sulimenko, J. Stejskal, J. Prokes, *J. Colloid Interface Sci.* 236 (2001) 328–334.
- (84) M.-R. Huang, Q.-Y. Peng, X.-G. Li, *Chem. Eur. J.* 12 (2006) 4341–4350.
- (85) R.H. Sestrem, D.C. Ferreira, R. Landers, M.L.A. Temperini, G.M. do Nascimento, *Polymer* 50 (2009) 6043–6048.
- (86) D. Ichinohe, K. Akagi, H. Kise, *Synth. Met.* 85 (1997) 1671–1672.

- (87) D. Ichinohe, T. Muranaka, H. Kise, *J. Appl. Polym. Sci.* 70 (1998) 717–721.
- (88) D. Ichinohe, T. Muranaka, T. Sasaki, M. Kobayashi, H. Kise, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* 36 (1998) 2593–2600.
- (89) J. Shan, S. Cao, *Polym. Adv. Technol.* 11 (2000) 288–293.
- (90) A. Puzari, J.B. Baruah, *React. Funct. Polym.* 47 (2001) 147–152.
- (91) J.-J. Wang, J. Jiang, B. Hu, S.-H. Yu, *Adv. Funct. Mater.* 18 (2008) 1105–1111.
- (91) P. Bober, J. Stejskal, M. Trchová, J. Prokeš, I. Sapurina, *Macromolecules* 43 (2010) 10406–10413.
- (92) I.S. Yoffe, M.R. Metrikina, *Zh. Russ. Fiz.-Chim. Obsch.* 62 (1930) 1101.
- (93) T. Hagiwara, T. Demura, K. Iwata, *Synth. Met.* 18 (1987) 317–322.
- (94) Y. Ding, A.B. Padias, H.K. Hall, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* 37 (1999) 2569–2579.
- (95) G. Ćirić-Marjanović, M. Trchová, E.N. Konyushenko, P. Holler, J. Stejskal, *J. Phys. Chem. B* 112 (2008) 6976–6987.
- (96) Q. Sun, Y. Deng, *Eur. Polym. J.* 44 (2008) 3402–3408.
- (97) K. Sasaki, M. Kaya, J. Yano, A. Kitani, A. Kunai, *J. Electroanal. Chem.* 215 (1986) 401–407.
- (98) A. Kitani, J. Yano, A. Kunai, K. Sasaki, *J. Electroanal. Chem.* 221 (1987) 69–82.
- (99) R. Male, R.D. Allendoerfer, *J. Phys. Chem.* 92 (1988) 6237–6240.
- (100) E.M. Geniès, J.F. Penneau, M. Lapkowski, A. Boyle, *J. Electroanal. Chem.* 269 (1989) 63–75.
- (101) A. Petr, L. Dunsch, *J. Phys. Chem.* 100 (1996) 4867–4872.
- (102) A. Zimmermann, U. Künzelmann, L. Dunsch, *Synth. Met.* 93 (1998) 17–25.
- (103) M.A. Cotarelo, F. Huerta, C. Quijada, R. Mallavia, J.L. Vázquez, *J. Electrochem. Soc.* 153 (2006) D114–D122.
- (104) G. Ćirić-Marjanović, B. Marjanović, M. Trchová, P. Holler, *Mater. Sci. Forum* 494 (2005) 357–362.
- (105) S. Wang, F. Wang, X. Ge, *Synth. Met.* 16 (1986) 99–104.
- (106) M.H. Reihmann, H. Ritter, *J. Macromol. Sci., Part A* 39 (2002) 1369–1382.

- (107) S. Taj, M.F. Ahmed, S. Sankarapapavinasam, *J. Electroanal. Chem.* 338 (1992) 347–352.
- (108) E. Ekinici, A.A. Karagozler, A.E. Karagozler, *Electroanalysis* 8 (2005) 571–574.
- (109) G. Maia, H.A. Menezes, *J. Electroanal. Chem.* 586 (2006) 39–48.
- (110) S.N. Vieira, L.F. Ferreira, D.L. Franco, A.S. Afonso, R.A. Gonçalves, A.G. Brito-Madurro, J.M. Madurro, *Macromol. Symp.* 245–246 (2006) 236–242.
- (111) A.G. Brito-Madurro, L.F. Ferreira, S.N. Vieira, R.G. Ariza, L.R.G. Filho, J.M. Madurro, *J. Mater. Sci.* 42 (2007) 3238–3243.
- (112) D.L. Franco, A.S. Afonso, L.F. Ferreira, R.A. Goncalves, J.F.C. Boodts, A.G. Brito-Madurro, J.M. Madurro, *Polym. Eng. Sci.* 48 (2008) 2043–2050.
- (113) P. Kar, N.C. Pradhan, B. Adhikari, *J. Macromol. Sci. A* 47 (2010) 282–290.
- (114) A. Kitani, K. Satoguchi, H.-Q. Tang, S. Ito, K. Sasaki, *Synth. Met.* 69 (1995) 129–130.
- (115) C. Thiemann, C.M.A. Brett, *Synth. Met.* 125 (2002) 445–451.
- (116) S.A. Kumar, S.-M. Chen, *Sensor. Actuat. B-Chem.* 123 (2007) 964–977.
- (117) S.M. Sayyah, H.M. Abd-El Salam, Y.S. Wahba, *Int. J. Polym. Mater.* 54 (2005) 1133–1155.
- (118) U. Riaz, S.M. Ashraf, *Chem. Eng. J.* 174 (2011) 546–555.
- (119) X. Li, C. Sun, Z. Wei, *Synth. Met.* 155 (2005) 45–50.
- (120) F. D’Eramo, M.B. Moressi, H. Fernández, M. A. Zón, A. H. Arévalo, L. E. Sereno, A. Álvarez-Lueje, *Electrochim. Acta*, 55 (2010) 4421–4427.
- (121) Y. Xu, Q. Xie, M. Hu, L. Nie, S. Yao, *J. Electroanal. Chem.* 389 (1995) 85–90.
- (122) A.H. Arévalo, H. Fernández, J.J. Silber, L. Sereno, *Electrochim. Acta* 35 (1990) 741–748.
- (123) B. K. Schmitz, W. B. Euler, *J. Electroanal. Chem.* 399 (1995) 47–52.
- (124) D. K. Moon, K. Osakada, T. Maruyama, K. Kubota, T. Yamamoto *Macromolecules*, 26 (1993) 6992–6997.
- (125) S. Dong, Z. Li, *Synth. Met.* 38 (1990) 381–388.
- (126) C.-H. Yang, L.-R. Huang, T.-C. Wen, S.-L. Chung, T.-L. Wang, *J. Phys. Chem. C*, 111 (2007) 9227–9234.

- (127) M. Abdel Azzem, U.S. Yousef, D. Limosin, G. Pierre, *Synth. Met.* 63 (1994) 79–81.
- (128) M.-C. Pham, M. Oulahyne, M. Mostefai, M. M. Chehimi, *Synth. Met.* 93 (1998) 89–96.
- (129) R. Ojani, J.-B. Raoof, S. R. H. Zavvaramahalleh, *Electrochim. Acta* 53 (2008) 2402–2407.
- (130) N. Oyama, M. Sato, T. Ohsaka, *Synth. Met.* 29 (1989) 501–506.
- (131) T. Ohsaka, M. Ohba, M. Sato, N. Oyama, S. Tanaka, S. Nakamura, *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.* 300 (1991) 51–66.
- (132) M.-C. Pham, M. Mostefai, M. Simon, P.-C. Lacaze *Synth. Met.* 63(1994) 7–15.
- (133) T. Ohsaka, M. Ohba, M. Sato, N. Oyama, S. Tanaka, S. Nakamura, *Synth. Met.* 43 (1991) 3089–3092.
- (134) C.P.L. Rubinger, R.L. Moreira, L.A. Cury, G.N. Fontes, B.R.A. Neves, A. Meneguzzi, C.A. Ferreira, *Appl. Surf. Sci.* 253 (2006) 543–548.
- (135) C.P.L. Rubinger, R.L. Moreira, B.R.A. Neves, L.A. Cury, C.A. Ferreira, A. Meneguzzi, *Synth. Met.* 145 (2004) 147–151.
- (136) E.P. Cintra, S. I. Córdoba de Torresi, *J. Electroanal. Chem.* 518 (2002) 33–40.
- (137) M.-C. Pham, S. Bouallala, L. A. Lé, V. M. Dang, P.-C. Lacaze, *Electrochim. Acta* 42 (1997) 439–447.
- (138) E. P. Cintra, R. M. Torresi, G. Louarn, S. I. Córdoba de Torresi, *Electrochim. Acta* 49 (2004) 1409–1415.
- (139) A. Meneguzzi, C.A. Ferreira, M.C. Pham, M. Delamar, P.C. Lacaze *Electrochim. Acta* 44 (1999) 2149–2156.
- (140) E. P. Cintra, S. I. Córdoba de Torresi, N. Errien, G. Louarn, *Macromolecules* 36 (2003) 2079–2084.
- (141) M.-C. Pham, M. Mostefai, P.-C. Lacaze, L. H. Dao, *Synth. Met.* 68 (1994) 39–47.
- (142) M.-C. Pham, B. Piro, E. A. Bazzaoui, M. Hedayatullah, J.-C. Lacroix, P. Novák, O. Haas, *Synth. Met.* 92 (1998) 197–205.
- (143) S. Hubert, M.C Pham, L.H. Dao, B. Piro, Q.A Nguyen, M. Hedayatullah, *Synth. Met.* 128 (2002) 67–81.

- (144) M.C Pham, S Hubert, B Piro, F Maurel, H Le Dao, H Takenouti, *Synth. Met.* 140 (2004) 183–197.
- (145) V. George, D.J. Young, *Polymer* 43 (2002) 4073–4077.
- (146) G. Ćirić-Marjanović, M. Trchová, P. Matějka, P. Holler, B. Marjanović, I. Juranić, *React. Funct. Polym.* 66 (2006) 1670–1683.
- (147) S. Ahmad, S.M. Ashraf, U. Riaz, S. Zafar, *Prog. Org. Coat.* 62 (2008) 32–39.
- (148) A. Meneguzzi, M.C. Pham, J.C. Lacroix, B. Piro, A. Adenier, C.A. Ferreira and P.C. Lacaze, *J. Electrochem. Soc.* 148 (2001) B121–B126.
- (149) F. D'Eramo, J. M. Marioli, A. H Arévalo, L. E. Sereno, *Talanta* 61 (2003) 341–352.
- (150) R. Ojani, J.-B. Raoof, P. Salmany-Afagh, *J. Electroanal. Chem.* 571 (2004) 1–8.
- (151) S.-S. Huang, H.-G. Lin, R.-Q. Yu, *Anal. Chim. Acta* 262 (1992) 331–337.
- (152) R.H. Sestrem, D.C. Ferreira, R. Landers, M.L.A. Temperini, G.M. do Nascimento, *Eur. Polym. J.* 46 (2010) 484–493.
- (153) M.A. Rahman, M.-S.Won, N.-H.Kwon, J.-H. Yoon, D.-S. Park, Y.-B. Shim, *Anal. Chem.* 80 (2008) 5307–5311.
- (154) M.-S. Won, J.-H. Yoon, Y.-B. Shim, *Electroanalysis* 17 (2005) 1952–1958.
- (155) M. Tagowska, B. Pałys, M. Mazur, M. Skompska, K. Jackowska, *Electrochim. Acta* 50 (2005) 2363–2370.
- (156) A. Nasalska, M. Skompska, *J. Appl. Electrochem.* 33 (2003) 113–119.
- (157) S.-Y. Honga, S.-M. Park, *J. Electrochem. Soc.* 150 (2003) E360–365.
- (158) M. Gao, F. Yang, G. Zhang, L. Liu, X. Wang, *Electrochim. Acta* 54 (2009) 2224–2228.
- (159) F. Yakuphanoglu, B.F. Şenkal, *Synth. Met.* 159 (2009) 311–314.
- (160) F. Yakuphanoglu, B.F. Senkal, *Polym. Adv. Technol.* 19 (2008) 1193.
- (161) M. Gao, F. Yang, X. Wang, G. Zhang, L. Liu, *J. Phys. Chem. C* 111 (2007) 17268–17274.
- (162) X.G. Li, H. Li, M.R. Huang, *Chemistry* 13 (2007) 8884–8896.
- (163) F. D'Eramo, M.A. Zón, H. Fernández, L. Sereno, A.H. Arévalo, *Electrochim. Acta* 53 (2008) 7182–7190.
- (164) F. Bakhtiarzadeh, S. Ab Ghani, *Electroanalysis* 22 (2010) 549–555.

- (165) B. Shentu, K. Oyaizub, H. Nishide, *J. Mater. Chem.* 14 (2004) 3308–3311.
- (166) G. Ćirić-Marjanović, N.V. Blinova, M. Trchová, J. Stejskal, *J. Phys. Chem. B* 111 (2007) 2188–2199.
- (167) J.-J. Xu, H.-Y. Chen, *Anal. Chim. Acta* 423 (2000) 101–106.
- (168) M. Skompska, M. Chmielewski, A. Tarajko, *Electrochem. Commun.* 9 (2007) 540–544.
- (169) X.-G. Li, M.-R. Huang, W. Duan, Y.-L. Yang, *Chem. Rev.* 102 (2002) 2925–3030.
- (170) G. Pierre, M. Abdel-Azzem, U.S. Yousef, *Eur. Polym. J.* 34 (1998) 819–826.
- (171) S.J. Killoran, R.D. O'Neill, *Electrochim. Acta* 53 (2008) 7303.
- (172) L.J. Murphy, *Anal. Chem.* 70 (1998) 2928–2935.
- (173) J. Yano, S. Yamasaki, *Synth. Met.* 102 (1999) 1157.
- (174) K. Ogura, H. Shiigi, M. Nakayama, *J. Electrochem. Soc.* 143 (1996) 2925–2930.
- (175) A. Puzari, J.B. Baruah, *React. Funct. Polym.* 47 (2001) 147–152.
- (176) V.N. Popok, I.A. Karpovich, V.B. Odzhaev, D.V. Sviridov, *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B* 148 (1999) 1106–1110.
- (177) A.A. Abdelwahab, H.-M. Lee, Y.-B. Shim, *Anal. Chim. Acta* 650 (2009) 247–253.
- (178) J.C. Vidal, E. Garcia-Ruiz, J. Espuelas, T. Aramendia, J.R. Castillo, *Anal. Bioanal. Chem.* 377 (2003) 273–280.
- (179) Q. Xu, C. Xu, Y. Wang, W. Zhang, L. Jin, K. Tanaka, H. Haraguchi, A. Itoh, *Analyst* 125 (2000) 1453–1457.
- (180) R. Ojani, J.B. Raoof, S.R.H. Zavvarmahalleh, *J. Solid State Electrochem.* 13 (2009) 1605–1611.
- (181) M.H. Pournaghi-Azar, B. Habibi, *J. Electroanal. Chem.* 601 (2007) 53.
- (182) J.-J. Wang, J. Jiang, B. Hu, S.-H. Yu, *Adv. Funct. Mater.* 18 (2008) 1105.
- (183) K. Kilian, K. Pyrzynska, *React. Funct. Polym.* 68 (2008) 974–980.
- (184) M.-R. Huang, Q.-Y. Peng, X.-G. Li, *Chem. Eur. J.* 12 (2006) 4341.
- (185) X.-G. Li, M.-R. Huang, S.-X. Li, *Acta Materialia* 52 (2004) 5363–5374.

- (186) M. Skompska, A.R. Hillman, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 92 (1996) 4101–4108.
- (187) L.F. D'Elia, R.L. Ortíz, O.P. Marquez, J. Márquez, Y. Martínez, *J. Electrochem. Soc.* 148 (2001) C297–300.
- (188) S.A. Hashmi, S. Suematsu, K. Naoi, *J. Power Sourc.* 137 (2004) 145–151.
- (189) K. Naoi, S. Suematsu, A. Manago, *J. Electrochem. Soc.* 147 (2000) 420–426.
- (190) A. G. MacDiarmid, A. J. Epstein, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.*, 328 (1994) 133–144.
- (191) Monograph: Benzocainum - Benzocaine in the International Pharmacopoeia 4th Ed., World Health Organization Department of Essential Medicines and Pharmaceutical Policies, 2008.
- (192) Y. Okamoto, W.F. Riker, Jr., S. Udenfriend, US Patent 3,914,283 (1975).
- (193) M. J. S. Dewar, E. G. Zoebisch, E. F. Healy, J. J. P. Stewart, *J. Am. Chem. Soc.* 107 (1985) 3902–3909.
- (194) J. J. P. Stewart, *J. Comput. Chem.* 10 (1989) 209; *ibid* p. 221.
- (195) J. J. P. Stewart, *J. Comput. Aid Mol. Des.* 4 (1990) 1–103.
- (196) G. B. Rocha, R. O. Freire, A. M. Simas, J. J. P. Stewart, *J. Comp. Chem.* 27 (2006) 1101–1111.
- (197) L. Y. Dávila, M. J. Caldas, *J. Comp. Chem* 23 (2002) 1135–1142.
- (198) A. Klamt, G. Schüürmann, *J Chem. Soc. Perkin Transactions 2* (1993) 799–805.
- (199) U. Burkert, N. L. Allinger, *Molecular Mechanics*, American Chemical Society: Washington, DC, 1982.
- (200) J. Baker, *J. Comp. Chem.* 7 (1986) 385–395.
- (201) M. Hedayatullah, *Bull. Soc. Chim. France* (1972) 2957.
- (202) *CRC Handbook of Chemistry and Physics* (D.R. Lide, Ed.), 84th ed, CRC Press, Boca Raton (2003) pp. 1219, 1221.
- (203) E. M. Genies, M. Lapkowski, *J. Electroanal. Chem.* 236 (1987) 189.
- (204) E. M. Genies, M. Lapkowski M, *J. Electroanal. Chem.* 236 (1987) 199.
- (205) Y. Wei, X. Tang, Y. Sun, W.W. Focke, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* 27 (1989) 2385.
- (206) Y. Wei, K. F. Hsueh, G.-W. Jang, *Polymer* 35 (1994) 3572.

- (207) E. P. Kovalchuk, S. Whittingham, O.M. Skolozdra, P. Y. Zavaliy, I. Y. Zavaliy, O. V. Reshetnyak, M. Seledets, *Mater. Chem. Phys.* 69 (2001) 154.
- (208) L. Qin, G. N. R. Tripathi, R. H. Schuler, *Z. Naturforsch. A* 40 (1985) 1026.
- (209) M. Jonsson, J. Lind, T. E. Eriksen, G. Merenyi, *J. Am. Chem. Soc.* 116 (1994) 1423.
- (210) L. Ebersson, *Adv. Phys. Org. Chem.* 18 (1982) 79.
- (211) B. Marjanović, I. Juranić, G. Ćirić-Marjanović, *J. Phys. Chem A* 115 (2011) 3536–3550.
- (212) M. Chanon, M. L. Tobe, *Angew. Chem. Int. Ed.* 21 (1982) 1.
- (213) R. E. Ball, A. Chako, J. O. Edwards, G. Levey, *Inorg. Chim. Acta* 99 (1985) 49.
- (214) N. Venkatasubramanian, A. Sabesan, *Can. J. Chem.* 47 (1969) 3710.
- (215) A. Sabesan, N. Venkatasubramanian, *Aust. J. Chem.* 24 (1971) 1633.
- (216) A. Sabesan, N. Venkatasubramanian, *Indian J. Chem.* 10 (1972) 1092.
- (217) C. Srinivasan, S. Perumal, N. Arumugam, *Indian J. Chem.* 19 A (1980) 160.
- (218) C. Srinivasan, S. Perumal, N. Arumugam, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* (1985) 1855.
- (219) G.S. Hammond, *J. Am. Chem. Soc.* 77 (1955) 334.
- (220) E. Boyland, R. Nery, *J. Chem. Soc.* (1962) 5217.
- (221) E. Boyland, D. Manson, *Biochem. J.* 101 (1966) 84.
- (222) T. R. Juneja, H. Dannenberg, *Tetrahedron* 31 (1975) 695; *ibid.* 31 (1975) 701.
- (223) G.T. Tissue, M. Grassmann, W. Lwowski, *Tetrahedron* 24 (1968) 999.
- (224) R. Huisgen, F. Bayerlein, W. Heydkamp, *Chem. Ber.* 92 (1959) 3223.
- (225) W.E. Truce, J.W. Fieldhouse, D. J. Vrencur, J. R. Norell, R. W. Campbell, D. G. Brady, *J. Org. Chem.* 34 (1967) 3097.
- (226) D. F. Paul, P. Haberfield, *J. Org. Chem.* 41 (1976) 3170.
- (227) N. Gospodinova, P. Mokreva, L. Terlemezyan, *Polymer* 34 (1993) 1330.
- (228) N. Gospodinova, L. Terlemezyan, P. Mokreva, K. Kossev, *Polymer* 34 (1993) 2434.
- (229) N. Gospodinova, P. Mokreva L. Terlemezyan, *Polymer* 35 (1994) 3102.
- (230) N. Gospodinova, P. Mokreva, L. Terlemezyan, *Polymer* 36 (1995) 3585.
- (231) N. Gospodinova, P. Mokreva, L. Terlemezyan, *L. Polym. Int.* 41 (1996) 79.

- (232) J. Stejskal, P. Kratochvíl, A. D. Jenkins, *Collect. Czech. Chem. Commun.* 60 (1995) 1747.
- (233) J. Stejskal, P. Kratochvíl, A.D. Jenkins, *Polymer* 37 (1996) 367.
- (234) Y. Ding, A.B. Padias, H.K. Hall, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* 37 (1999) 2569.
- (235) R. Madathil, S. Ponrathnam, H. J. Byrne, *Polymer* 45 (2004) 5465.
- (236) J. Křiž, L. Starovoytova, M. Trchová, E.N. Konyushenko, J. Stejskal, *J. Phys. Chem. B*, 113 (2009) 6666.
- (237) J. K. J. Salem, H. J. Y. El-Aila, *React. Kinet. Catal. Lett.* 80 (2003) 105.
- (238) T. Mizoguchi, R.N. Adams, *Am. Chem. Soc.* 84 (1962) 2058.
- (239) Z. Galus, R.N. Adams, *J. Am. Chem. Soc.* 84 (1962) 2061.
- (240) Z. Galus, R. M. White, F. S. Rowland, R. N. Adams, *J. Am. Chem. Soc.* 84 (1962) 2065.
- (241) E. Lapin, I. Jurevičiute, R. Mažeikiene, G. Niaura, A. Malinauskas, *Synth. Met.* 160 (2010) 1843.
- (242) V. D. Parker, M. Tilset, *J. Am. Chem. Soc.* 113 (1991) 8778; (b) G. Hambitzer, J. Heitbaum, I. Stassen, *J. Electroanal. Chem.* 447 (1998) 117.
- (243) B. Marjanović, I. Juranić, S. Mentus, G. Ćirić-Marjanović, P. Holler, *Chem. Pap.* 64 (2010) 783–790.
- (244) R. A. Butler, R. G. Bates, *Anal. Chem.* 48 (1976) 1669–1671.
- (245) G. Smith, U. D. Wermuth, J. M. White, *Acta Cryst. C*, 60 (2004) o575–o581.
- (246) G. Smith, U. D. Wermuth, P. C. Healy, *Acta Cryst. C*, 61 (2005) o555–o558.
- (247) S. Palaniappan, A. John, C.A. Amarnath, V.J. Rao, *J. Mol. Catal. A* 218 (2004) 47–53.
- (248) K. G. Neoh, M. Y. Pun, E.T. Kang, K. L. Tan, *Synth. Met.* 73 (1995) 209–215.
- (249) B. Marjanović, I. Juranić, G. Ćirić-Marjanović, I. Pašti, M. Trchová, P. Holler, *React. Funct. Polym.* 71 (2011) 704–712.
- (250) C. Quan, W.M. Mok, G.K. Wang, *Biophys. J.* 70 (1996) 194–201.
- (251) G. Socrates, *Infrared and Raman Characteristic Group Frequencies*, John Wiley & Sons, New York, 2001, pp. 50–63, 78, 101, 107–113, 122, 157–167, 221.
- (252) L.J. Bellamy, *The Infra-red Spectra of Complex Molecules*, Richard Clay: Bungay, Suffolk, 1962, pp. 65–84, 249–261

- (253) D.L. Vien, N.B. Colthup, W.G. Fateley, J.G. Grasselli, *The Handbook of Infrared and Raman Characteristic Frequencies of Organic Molecules*, Academic Press, San Diego, 1991, pp. 9–13, 44–47, 155–173, 277–299.
- (254) I. Šeděnková, M. Trchová, N.V. Blinova, J. Stejskal, *Thin Solid Films* 515 (2006) 1640–1646.
- (255) R. Silverstein, G.C. Bassler, *Spectrometric Identification of Organic Compounds*, John Wiley & Sons, Inc., New York, 1968, pp. 96.
- (256) G. Ćirić-Marjanović, B. Marjanović, I. Juranić, P. Holler, J. Stejskal, M. Trchová, *Mater. Sci. Forum*, 518 (2006) 405–410.
- (257) J. Coates, in *Encyclopedia of Analytical Chemistry, Interpretation of Infrared Spectra, a Practical Approach*, Ed. R.A. Meyers, John Wiley and Sons, Chichester, 2000, p.10815–10837.
- (258) B. Marjanović, G. Ćirić-Marjanović, A. Radulović, I. Juranić, P. Holler, *Mater. Sci. Forum* 555 (2007) 503.
- (259) M. B. Mitchell, G.R. Smith, W. A. Guillory, *J. Chem. Phys.* 75 (1981) 44.
- (260) K. Chiba, T. Ohsaka, Y. Ohnuki, N. Oyama, *J. Electroanal. Chem.* 219 (1987) 117.
- (261) B. Marjanović, I. Juranić, G. Ćirić-Marjanović, M. Mojović, I. Pašti, A. Janošević, M. Trchová, P. Holler, J. Horský, *React. Funct. Polym.* 72 (2012) 25–35.
- (262) G. Ćirić-Marjanović, B. Marjanović, P. Bober, Z. Rozlivková, J. Stejskal, M. Trchová, J. Prokeš, *J. Polym. Sci. A Polym. Chem.* 49 (2011) 3387–3403.
- (263) Y.-H. Bai, J.-Y. Li, Y.-H. Zhu, J.-J. Xu, H.-Y. Chen, *Electroanalysis* 22 (2010) 1239–1247.
- (264) N.V. Blinova, J. Stejskal, M. Trchová, I. Sapurina, G. Ćirić-Marjanović, *Polymer* 50 (2009) 50–56.
- (265) E. Bandrowski, *Berichte* 27 (1894) 480.
- (266) A. J. Blake, P. Hubberstey, D. J. Quinlan, *Acta Cryst. C*, C52 (1996) 1774–1776.

7. PRILOZI

7.1. Objavljeni naučni radovi i saopštenja iz doktorske disertacije

7.1.1. Radovi u vrhunskim međunarodnim časopisima (M_{21})

B. Marjanović, I. Juranić, G. Ćirić-Marjanović, „Revised mechanism of Boyland-Sims oxidation”, *Journal of Physical Chemistry A* **115** (2011) 3536–3550.

B. Marjanović, I. Juranić, G. Ćirić-Marjanović, I. Pašti, M. Trchová, P. Holler, “Chemical oxidative polymerization of benzocaine”, *Reactive & Functional Polymers* **71** (2011) 704–712.

G. Ćirić-Marjanović, B. Marjanović, P. Bober, Z. Rozlivková, J. Stejskal, M. Trchová, J. Prokeš, „The oxidative polymerization of *p*-phenylenediamine with silver nitrate: Towards highly conducting micro/nanostructured silver/conjugated polymer composites”, *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, **49** (2011) 3387–3403.

B. Marjanović, I. Juranić, G. Ćirić-Marjanović, M. Mojović, I. Pašti, A. Janošević, M. Trchová, P. Holler, J. Horský, „Chemical oxidative polymerization of ethacridine“, *Reactive & Functional Polymers* **72** (2012) 25–35.

7.1.2. Radovi u međunarodnim časopisima (M_{23})

G. Ćirić-Marjanović, B. Marjanović, I. Juranić, P. Holler, J. Stejskal and M. Trchová, “Chemical oxidative polymerization of 4-amino-3-hydroxynaphthalene-1-sulfonic acid and its salts”, *Materials Science Forum*, **518** (2006) 405–410.

B. Marjanović, G. Ćirić-Marjanović, A. Radulović, I. Juranić and P. Holler, “Synthesis and characterization of the polyacriflavine“, *Materials Science Forum* **555** (2007) 503.

B. Marjanović, I. Juranić, S. Mentus, G. Ćirić-Marjanović, P. Holler, “Oxidative polymerization of anilinium 5-sulfosalicylate with peroxydisulfate in water”, *Chemical Papers*, **64** (2010)783–790.

7.1.3. Radovi saopšteni na međunarodnim skupovima, štampani u izvodu (M₃₄)

B. Marjanović, G. Ćirić-Marjanović, I. Juranić, P. Holler, “Synthesis and characterization of the poly(anilinium 5-sulfosalicylate)”, The seventh Yugoslav Materials Research Society Conference YUCOMAT 2005, September 12-16, 2005, Herceg Novi, Serbia and Montenegro, The Book of Abstracts, p.75.

G. Ćirić-Marjanović, B. Marjanović, I. Juranić, P. Holler, J. Stejskal, M. Trchová, “Oxidative chemical polymerization of 4-amino-3-hydroxy-naphthalene-1-sulfonic acid and its salts”, The seventh Yugoslav Materials Research Society Conference YUCOMAT 2005, September 12-16, 2005, Herceg Novi, Serbia and Montenegro, The Book of Abstracts, p.108.

B. Marjanović, G. Ćirić-Marjanović, I. Juranić and P. Holler, “Synthesis and characterization of the polyacriflavine“, The eighth Yugoslav Materials Research Society Conference YUCOMAT 2006, September 4–8, 2006, Herceg Novi, Montenegro, The Book of Abstracts, p.106.

B. Marjanović, I. Juranić, M. Trchová, P. Holler, G. Ćirić-Marjanović, “Chemical oxidative oligomerization of the ethacridine lactate”, Ninth Annual Conference of the Yugoslav Materials Research Society YUCOMAT 2007, September 10–14, 2007, Herceg Novi, Montenegro, The Book of Abstracts, p.131.

8. BIOGRAFIJA AUTORA

Budimir Marjanović rođen je 30. septembra 1962. godine u Drašnicama, SR Hrvatska, SFRJ.

Oženjen, otac troje dece: Vid (1989), Eva (1992) i Ana (1999).

Osnovno (OŠ Zmaj Jova Jovanović) i srednjoškolsko obrazovanje (XIV Beogradska gimnazija) stekao je u Beogradu.

Diplomirao je na Prirodno-matematičkom fakultetu Univerziteta u Beogradu, Odsek za hemijske i fizičko-hemijske nauke 1987. godine sa prosečnom ocenom 9,86.

Magistrirao je na Hemijskom fakultetu Univerziteta u Beogradu 1993. godine, odbranivši magistarski rad "*Sinteza i antioksidativne osobine 4-merkaptimidazola*", pod rukovodstvom mentora Prof. Dr Ivana Juranića.

Radio je na Prirodno-matematičkom fakultetu Univerziteta u Beogradu, Odsek za hemijske i fizičko-hemijske nauke, u periodu od 1987. do 1988. godine na radnom mestu asistenta u svojstvu studenta postdiplomskih studija. U periodu od 1989. do 1994. godine radio je kao istraživač saradnik u Institutu Vinča. Zaposlen je na radnom mestu direktora proizvodnje u preduzeću Centrohem u Staroj Pazovi od 1995. godine.

Učestvovao je na međunarodnim naučnim skupovima sa 14 saopštenih radova.

Autor je 23 rada u međunarodnim časopisima sa ISI liste, koji imaju više od 800 citata bez autocitata, prema SCOPUS bazi podataka.

Прилог 1.

Изјава о ауторству

Потписани Budimir N. Marjanović

број индекса _____

Изјављујем

да је докторска дисертација под насловом

Hemijska oksidativna polimerizacija aromatičnih amina

jednoelektronskim i dvoelektronskim oksidacionim sredstvima

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

Потпис докторанда

У Београду, 15.11.2012



Прилог 2.

Изјава о истоветности штампане и електронске верзије докторског рада

Име и презиме аутора Budimir N. Marjanović

Број индекса _____

Студијски програм _____

Наслов рада Hemijska oksidativna polimerizacija aromatičnih amina
jednoelektronskim i dvoelektronskim oksidacionim sredstvima

Ментор dr Ivan Juranić, redovni profesor

Потписани Budimir N. Marjanović

Изјављујем да је штампана верзија мог докторског рада истоветна електронској верзији коју сам предао/ла за објављивање на порталу **Дигиталног репозиторијума Универзитета у Београду**.

Дозвољавам да се објаве моји лични подаци везани за добијање академског звања 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 докторанда



У Београду, 15.11.2012

Прилог 3.

Изјава о коришћењу

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

Hemijska oksidativna polimerizacija aromatičnih amina

jednoelektronskim i dvoelektronskim oksidacionim sredstvima

која је моје ауторско дело.

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

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

1. Ауторство

2. Ауторство - некомерцијално

3. Ауторство – некомерцијално – без прераде

4. Ауторство – некомерцијално – делити под истим условима

5. Ауторство – без прераде

6. Ауторство – делити под истим условима

(Молимо да заокружите само једну од шест понуђених лиценци, кратак опис лиценци дат је на полеђини листа).

Потпис докторанда



У Београду, 15.11.2012

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 прераде. 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 прераде. 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.