

ALEKSANDRA M.
JANOŠEVIĆ¹
GORDANA N.
ĆIRIĆ-MARJANOVIĆ²

¹Farmaceutski fakultet, Univerzitet
u Beogradu, Beograd, Srbija

²Fakultet za fizičku hemiju,
Univerzitet u Beogradu,
Beograd, Srbija

NAUČNI RAD

UDK 547.551.1:66.095.26:547.562

DOI: 10.2298/HEMIND091221031J

OKSIDATIVNA POLIMERIZACIJA ANILINA U PRISUSTVU FENOLNIH KISELINA*

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

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

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

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

EKSPERIMENTALNI DEO

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

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

Sinteza PANI-SSA

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

Sinteza PANI-DNSA

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

Sinteza PANI-GA

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

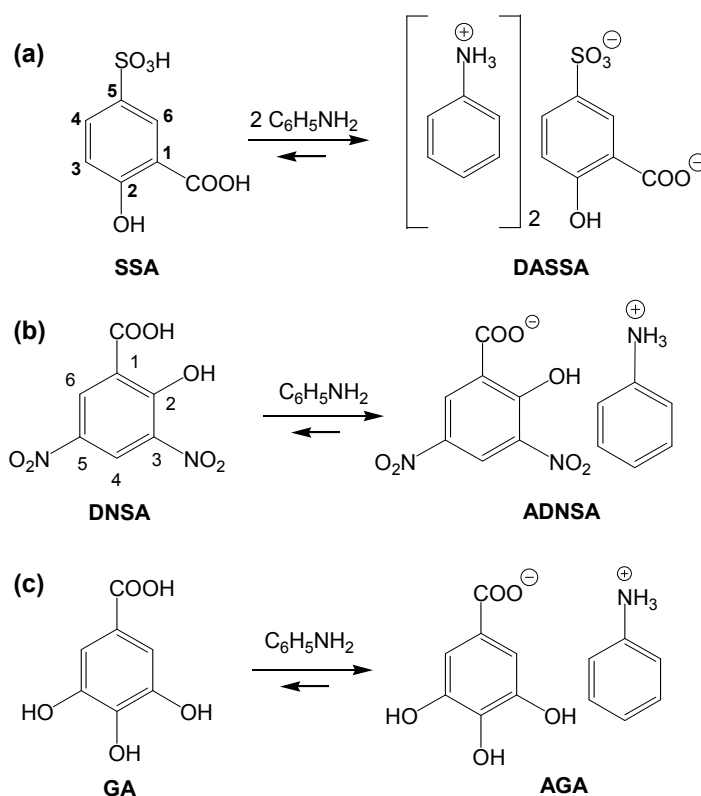
*Rad saopšten na skupu „Osmo konferencija mladih istraživača“, Beograd, 21–23. decembar 2009.

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

E-pošta: ajanosevic@yahoo.com

Rad primljen: 21. decembar 2009.

Rad prihvaćen: 10. februar 2010.



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

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

tvor je razblažen destilovanom vodom do 100 ml, zagrevan do ključanja da bi se *in situ*, u višku anilina, nagradila so anilinium-galat, AGA, a zatim je ohlađen do sobne temperature (slika 1). U prethodno pripremljeni rastvor AGA/anilin (pH 5,0) brzo je dodato 10 ml vodenog rastvora APS uz mešanje na magnetnoj mešalici. Rezultujuća smeša ostavljena je 180 min uz mešanje na magnetnoj mešalici na sobnoj temperaturi, a zatim je nastali istaloženi polimer filtriran. Dobijeni braon talog PANI-GA je ispiran tri puta sa po 25 ml vodenog rastvora 5×10^{-3} M H_2SO_4 , a zatim sušen u vakuumu na 60°C .

Deprotonovanje

Da bi se ispitao uticaj dopanta na osobine dobijenih polimera izvršeno je deprotonovanje (dedopiranje) sintetisanih uzoraka tako što je 1 g uzorka tretiran sa 100 ml 5% vodenog rastvora NH_4OH uz mešanje. Nakon 2 h dedopiranja, talog je proceden, ispran tri puta sa po 20 ml 5% vodenog rastvora NH_4OH , a zatim sušen na vakuumu na 60°C . Tokom dedopiranja uzorak PANI-GA se potpuno rastvorio u 5% NaOH . Dedopirani uzorci u daljem tekstu nose oznake PANI-SSA-dedop i PANI-DNSA-dedop.

Eksperimentalne metode

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

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

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

REZULTATI I DISKUSIJA

Električna provodljivost

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

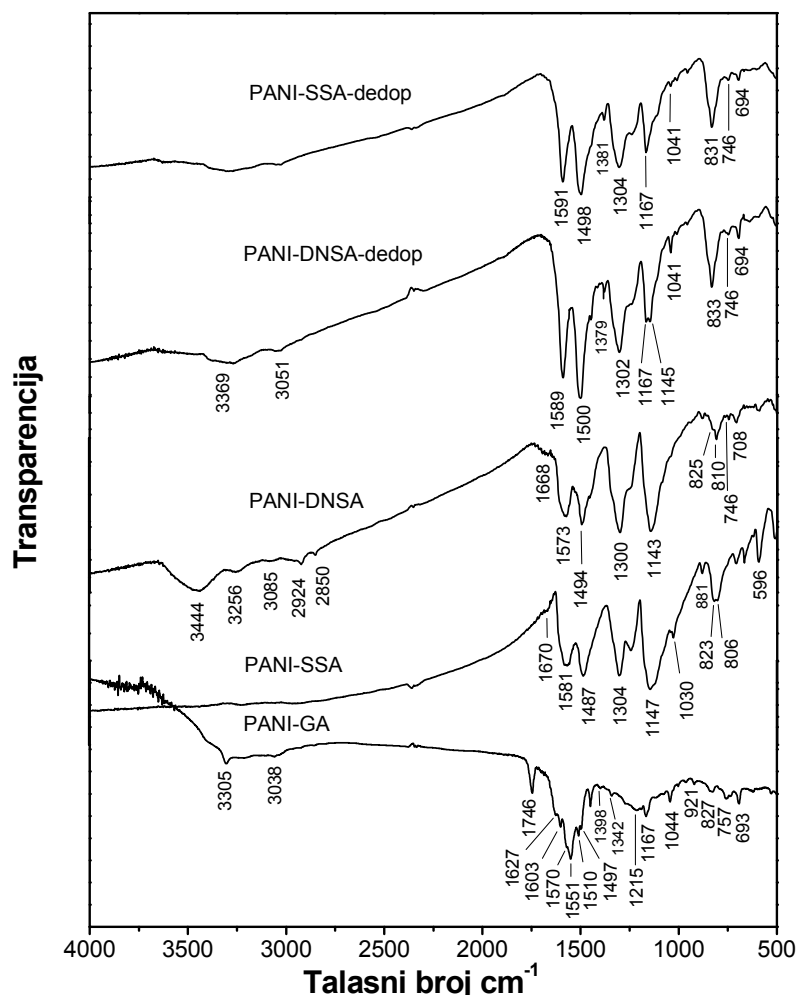
FTIR Spektroskopija

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

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

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

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



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

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

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

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

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

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

Prisustvo 5-sulfosalicilatnog anjona kao dopanta potvrđeno je trakama koje se u spektru PANI–SSA javljaju na ~1670 cm^{-1} (C=O istežuća vibracija iz COOH), 1608 cm^{-1} (istežuća vibracija benzenovog prstena iz SSA), 1561 cm^{-1} (simetrično istezanje benzenovog prstena iz SSA), ~1028 cm^{-1} (simetrično istezanje SO_3 gru-

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

U dopiranom uzorku PANI–DNSA, prisustvo 3,5-dinitrosalicilatnog anjona kao dopanta je potvrđeno na osnovu apsorpcionih traka koje se javljaju na: 1668 cm^{-1} (C=O istežuća vibracija iz COOH grupe), 1531 cm^{-1} (NO_2 asimetrična istežuća vibracija), 1335 cm^{-1} (NO_2 simetrična istežuća vibracija), ~881 cm^{-1} (deformaciona vibracija NO_2 i/ili $\gamma(\text{C}-\text{H})$ u prstenu DNSA) [19]. Odsustvo traka 3,5-dinitrosalicilatnog anjona u spektru PANI–DNSA–dedop ukazuje da se dedopiranjem on potpuno uklanja.

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

ZAKLJUČAK

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

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

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

no 3,5-dinitrosalicilatnog anjona. Traka na $\sim 1147\text{ cm}^{-1}$, koja se pripisuje istežućem modu strukturnih jedinica $Q=NH^+-B$ i $B-NH-B$ i karakteristična je za provodne forme PANI, relativno je jača u spektru PANI-SSA u odnosu na spektar PANI-DNSA, dok se u spektru PANI-GA ne pojavljuje, što je u skladu sa eksperimentalno izmerenim vrednostima elektroprovodljivosti ovih polimera. Analiza FTIR spektra PANI-GA pokazuje da polaronska rešetka u ovom polimeru nije formirana i ukazuje da polimerni lanci PANI-GA poseduju veći stepen oksidacije od emeraldinske soli i supstituisane fenazine kao strukturne segmente. Prisustvo značajne količine monosupstituisanih benzenovih prstenova ukazuje na mali stepen polimerizacije i/ili veliki stepen grananja PANI-GA. Navedene strukturne karakteristike povezane su sa gubitkom električne provodljivosti PANI-GA. Pretpostavljeno je da jaka vodonična veza između molekula GA i oligomera anilina ometa propagaciju lanaca koja bi vodila formiranju provodnih PANI lanaca.

Zahvalnost

G. Čirić-Marjanović se zahvaljuje Ministarstvu za nauku i tehnološki razvoj Republike Srbije (projekat 142047) za finansijsku podršku ovog rada.

LITERATURA

- [1] J.-C. Chiang, A.G. MacDiarmid, "Polyaniline": Protonic acid doping of emeraldine form to metallic regime, *Synth. Met.* **13** (1986) 193–205.
- [2] N. Gospodinova, L. Terlemezyan, Conducting polymers prepared by oxidative polymerization: polyaniline, *Prog. Polym. Sci.* **23** (1998) 1443–1484.
- [3] E.T. Kang, K.G. Neoh, K.L. Tan, Polyaniline: a polymer with many interesting intrinsic redox states, *Prog. Polym. Sci.* **23** (1998) 277–324.
- [4] [A.G. MacDiarmid, A.J. Epstein, Conducting polymers: past, present and future, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* **328** (1994) 133–144.
- [5] J. Stejskal, R.G. Gilbert, Polyaniline. Preparation of a conducting polymer, *Pure Appl. Chem.* **74** (2002) 857–867.
- [6] J. Stejskal, D. Hlavata, P. Holler, M. Trchová, J. Prokeš, I. Sapurina, Polyaniline prepared in the presence of various acids: a conductivity study, *Polym. Int.* **53** (2004) 294–300.
- [7] T. Hino, Y. Seida, T. Takahashi, N. Kuramoto, Synthesis and characterization of polyanilines doped with several carboxylic acids and with a carboxylic acid equivalent, *Polym. Int.* **55** (2006) 243–247.
- [8] E. Erdem, M. Karakişla, M. Saçak, The chemical synthesis of conductive polyaniline doped with dicarboxylic acids, *Europ. Polym. J.* **40** (2004) 785–791.
- [9] A.M. Janošević, G.N. Čirić-Marjanović, Sinteza nanostrukturiranog provodnog polianilina u prisustvu 5-sulfosalicilne kiseline, *Hem. Ind.* **62** (2008) 107–113.
- [10] M. Trchová, I. Šeděnkova, E. N. Konyushenko, J. Stejskal, P. Holler, G. Čirić-Marjanović, Evolution of polyaniline nanotubes: the oxidation of aniline in water, *J. Phys. Chem. B* **110** (2006) 9461–9468.
- [11] E.N. Konyushenko, J. Stejskal, I. Šeděnkova, M. Trchová, I. Sapurina, M. Cieslar, J. Prokeš, Polyaniline nanotubes: conditions of formation, *Polym. Int.* **55** (2006) 31–39.
- [12] J. Stejskal, I. Sapurina, M. Trchová, J. Prokeš, J. Protonation of Polyaniline with 3-Nitro-1,2,4-triazol-5-one, *Chem. Mater.* **14** (2002) 3602–3606.
- [13] G. Čirić-Marjanović, A. Janošević, B. Marjanović, M. Trchová, J. Stejskal, P. Holler, Chemical oxidative polymerization of dianilinium 5-sulfosalicylate, *Russ. J. Phys. Chem. A* **81** (2007) 1418–1424.
- [14] G. Socrates, *Infrared and Raman Characteristic Group Frequencies: Tables and Charts*, Wiley, New York, 2001, pp. 50–51, 107–108.
- [15] A. Janošević, G. Čirić-Marjanović, B. Marjanović, P. Holler, M. Trchová, J. Stejskal, Synthesis and characterization of conducting polyaniline 5-sulfosalicylate nanotubes, *Nanotechnology* **19** (2008) 135606.
- [16] G. Čirić-Marjanović, M. Trchová, J. Stejskal, MNDO-PM3 study of the early stages of the chemical oxidative polymerization of aniline, *Collect. Czech. Chem. Commun.* **71** (2006) 1407–1426.
- [17] G. Čirić-Marjanović, M. Trchová, J. Stejskal, Theoretical study of the oxidative polymerization of aniline with peroxydisulfate: tetramer formation, *Int. J. Quantum Chem.* **108** (2008) 318–333.
- [18] H.T. Varghese, C.Y. Panicker, D. Philip, IR, Raman and SERS spectra of 5-sulfosalicylic acid dihydrate, *J. Raman Spectrosc.* **38** (2006) 309–315.
- [19] H.T. Varghese, C.Y. Panicker, D. Philip, J. Chowdhury, M. Ghosh, IR, Raman and SERS spectra of 3,5-dinitrosalicicylic acid, *J. Raman Spectrosc.* **38** (2006) 323–331.
- [20] I. Mohammed-Ziegler, F. Billes, Vibrational spectroscopic calculations on pyrogallol and gallic acid, *J. Molec. Struct.* **618** (2002) 259–265.
- [21] F. Billes, I. Mohammed-Ziegler, P. Bombicz, Vibrational spectroscopic study on the quantum chemical model and the X-ray structure of gallic acid, solvent effect on the structure and spectra, *Vib. Spectrosc.* **43** (2007) 193–202.

SUMMARY**OXIDATION OF ANILINE IN THE PRESENCE OF PHENOLIC ACIDS**Aleksandra M. Janošević¹, Gordana N. Ćirić-Marjanović²¹Faculty of Pharmacy, University of Belgrade, Belgrade, Serbia²Faculty of Physical Chemistry, University of Belgrade, Belgrade, Serbia

(Scientific paper)

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

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

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