

Факултет за физичку хемију

УНИВЕРЗИТЕТ У БЕОГРАДУ

\_\_\_\_\_ (Број захтева)

Веће научних области природних наука  
(Назив већа научне области коме се захтев упућује)

\_\_\_\_\_ (Датум)

## ЗАХТЕВ

### за давање сагласности на реферат о урађеној докторској дисертацији за кандидата магистра наука који брани дисертацију према ранијим прописима

Молимо да, сходно члану 47. ст. 5. тач. 4. Статута Универзитета у Београду (Гласник Универзитета", број 162/11- пречишћен текст, 167/12, 172/13 и 178/14), дате сагласност на реферат о урађеној докторској дисертацији:

КАНДИДАТ \_\_\_\_\_ мр. физ. хем. Александра (Аџика) Ракић  
(име, име једног од родитеља и презиме)

пријавио је докторску дисертацију под називом:

"Наноструктуре полианилина синтетисане оксидативном полимеризацијом анилина у  
системима без додатка киселине" из научне области "Физичка хемија"

Универзитет је дана 27.10.2011. године својим актом под бр. 02 06-7607/21 МЦ дао сагласност на  
предлог теме докторске дисертације која је гласила: "Наноструктуре полианилина синтетисане  
оксидативном полимеризацијом анилина у системима без додатка киселине"

Комисија за оцену и одбрану докторске дисертације образована је на седници одржаној 17.07.2014. године  
одлуком Факултета под бр. 843/1 од 17.07.2014. године, у саставу:

Име и презиме члана комисије	звање	научна област	Установа у којој је запослен
1. др Гордана Ћирић- Марјановић	ванредни професор	физичка хемија	Факултет за физичку хемију
2. др Иванка Холцлајтнер- Антуновић	редовни професор	физичка хемија	Факултет за физичку хемију
3. др Зоран Шапоњић	научни саветник	физичка хемија	ИНН "Винча"

**Напомена:** Уколико је члан Комисије у пензији, навести датум пензионисања.

Наставно-научно веће Факултета прихватило је реферат Комисије за оцену и одбрану докторске дисертације на  
седници одржаној дана 15.10.2014. године.

## ДЕКАН ФАКУЛТЕТА

---

**Проф. др Шћепан Миљанић**

- Прилог:**
- 1. Реферат комисије са предлогом**
  - 2. Акт Наставно-научног већа Факултета о усвајању реферата**
  - 3. Примедбе дате у току стављања реферата на увид јавности, уколико је таквих примедби било**
  - 4. Електронска верзија**

Na osnovu članova 103. i 104. Statuta Univerzitet u Beogradu - Fakulteta za fizičku hemiju, Nastavno-naučno veće Fakulteta, na I redovnoj sednici, održanoj 15.10.2014. godine, donosi sledeću

## O D L U K U

**1.-** Prihvata se pozitivni izveštaj Komisije za ocenu i odbranu doktorske disertacije kandidata **mr fiz. hem. Aleksandre (Acika) Rakić**, pod nazivom: "**Nanostrukture polianilina sintetisane oksidativnom polimerizacijom anilina u sistemima bez dodatka kiseline**", Komisija u sastavu:

- 1) dr Gordana Ćirić-Marjanović, vanredni profesor, Fakultet za fizičku hemiju,
- 2) dr Ivanka Holclajtner-Antunović, redovni profesor, Fakultet za fizičku hemiju,
- 3) dr Zoran Šaponjić, naučni savetnik, INN "Vinča".

**2.-** Univerzitet je, dana 27.10.2011. godine, svojim aktom 02 broj: 06-7607/21 MC od 27.10.2011. godine, dao saglasnost na predlog teme doktorske disertacije koja je glasila: "**Nanostrukture polianilina sintetisane oksidativnom polimerizacijom anilina u sistemima bez dodatka kiseline**".

**3.-** Objavljeni rezultati koji čine deo doktorske disertacije:

### **Rad u vrhunskom međunarodnom časopisu (M<sub>21</sub>)**

1. Aleksandra A. Rakić, Snežana Trifunović i Gordana Ćirić-Marjanović, Dopant-free interfacial oxidative polymerization of aniline, *Synthetic Metals* 192 (2014) 56-65.
2. Aleksandra Rakić, Danica Bajuk-Bogdanović, Miloš Mojović, Gordana Ćirić-Marjanović, Maja Milojević, Slavko Mentus, Budimir Marjanović, Miroslava Trchová, Jaroslav Stejskal, Oxidation of aniline in dopant-free template-free dilute reaction media, *Materials Chemistry and Physics* 127 (2011) 501-510.

### **Rad u međunarodnom časopisu (M<sub>23</sub>)**

1. Aleksandra A. Rakić, Marija Vukomanović, Gordana Ćirić-Marjanović, Formation of nanostructured polyaniline by dopant-free oxidation of aniline in a water/isopropanol mixture, *Chemical Papers* 68 (2014) 372-383.

**4.-** Izveštaj Komisije za ocenu i odbranu o urađenoj doktorskoj disertaciji dostavlja se Univerzitetu u Beogradu – Veću naučnih oblasti prirodnih nauka, radi davanja saglasnosti na isti.

**5.-** Po dobijenoj saglasnosti iz tačke 2., kandidat može da pristupi odbrani doktorske disertacije.

Odbrana doktorske disertacije je javna. Datum i mesto odbrane se oglašavaju na Web lokaciji Fakulteta i oglasnoj tabli Fakulteta, najmanje tri dana pre odbrane.

Doktorska disertacija se brani pred komisijom, koja po završenoj odbrani ocenjuje kandidata, utvrđujući da je "odbranio" ili "nije odbranio" disertaciju.

### **Odluku dostaviti:**

- kandidatu,
- Komisiji,
- Stručnom veću

Univerziteta,  
- Arhivi Fakulteta.

**D e k a n**  
**Fakulteta za fizičku hemiju**

**Prof. dr Šćepan Miljanić**

# NASTAVNO-NAUČNOM VEĆU FAKULTETA ZA FIZIČKU HEMIJU UNIVERZITETA U BEOGRADU

Na sednici Nastavno-naučnog veća Fakulteta za fizičku hemiju, održanoj 17.07.2014. godine, imenovani smo u Komisiju za ocenu i odbranudoktorske disertacije kandidata **Aleksandre Rakić**, magistra fizičke hemije, pod naslovom: "**Nanostrukture polianilina sintetisane oksidativnom polimerizacijom anilina u sistemima bez dodatka kiseline**". Pošto smo pregledali doktorsku disertaciju podnosimo Nastavno-naučnom veću sledeći

## IZVEŠTAJ

### 1. Prikaz sadržaja disertacije

Doktorska disertacija mr fiz. hem. Aleksandre Rakić napisana je na 230 strana kucanog teksta i sadrži poglavlja: *Uvodni deo* (32 strane), *Cilj rada* (3 strane), *Ekperimentalni i računski deo* (19 strana), *Rezultati i diskusija* (158 strana), *Zaključak* (6 strana), *Literatura* (11 strana), *Biografija* (1 strana). Disertacija takođe sadrži *Priloge* i *Izjave* (dodatke propisane pravilima Univerziteta o podnošenju doktorskih teza na odobravanje). Disertacija sadrži ukupno 115 slika (od čega 96 slika predstavlja vlastite rezultate) i 22 tabele (3 tabele sa podacima iz literature i 19 tabela sa vlastitim rezultatima).

U poglavlju *Uvodni deo*, predstavljene su strukturne karakteristike polianilina (PANI) i oligoanilina (OANI), kao i redoks i kiselinsko-bazneravnoteže PANI. Dat je pregled metoda sinteze PANI, tipova i karakteristikanajčešće korišćenih oksidacionih sredstava. Prikazani su rezultati iz literature koji se odnose na uticaj pH vrednosti na toki mehanizam oksidativne polimerizacije anilina sa amonijum peroksidisulfatom (APS) kao oksidacionim sredstvom, i karakteristike sintetisanih OANI/PANI produkata. Prikazane su detaljno morfološke karakteristike PANI u zavisnosti od uslova i metode njegove sinteze, sa posebnom pažnjom posvećenom nanostrukturama.

U drugom poglavlju, *Cilj rada*, istaknute su prednosti i značaj PANI nanostrukture, a zatim su skladu sa time predstavljene glavni ciljevi ove doktorske teze: sinteza PANI nanostrukture oksidativnom hemijskom polimerizacijom anilina pomoću APS u vodenoj sredini bez dodatka kiseline i templata pri različitim polaznim koncentracijama reaktanata, sinteza PANI u vodi bez dodatka kiseline metodom međufazne polimerizacije, sinteza PANI iz sistema u kojima su, pored anilina, APS i vode, dodavani organski rastvarač (acetone, acetonitril, dimetilsulfoksid, hloroform, etanol, izopropanol), hidrolizovani kolagen ili  $\text{FeSO}_4$  ( $\text{Fe}^{2+}$  joni kao katalizator), zatim detaljna karakterizacija sintetisanih PANI većim brojem fizičko-hemijskih metoda, odnosno ispitivanje uticaja različitih parametara polimerizacije na električnu provodljivost, molekulska i supramolekulska strukturu, molarne mase, termičku stabilnost i paramagnetna svojstva sintetisanih PANI, kao i na prinos reakcije polimerizacije.

U trećem poglavlju, *Ekperimentalni i računski deo*, navedeni su detalji o korišćenim hemikalijama i opisani postupci sinteze i dedopiranja PANI, postupci pripreme uzoraka za karakterizaciju, korišćeni instrumenti i ekperimentalne metode za karakterizaciju sintetisanih PANI, kao i kratak opis računskih semi-empirijskih kvantno-hemijskih metoda.

Četvrto poglavlje, *Rezultati i diskusija*, obuhvata pet celina, od kojih svaka opisuje rezultate vezane za sintezu i karakterizaciju PANI u jednom od reakcionih sistema za koje je zajedničko da ne sadrže dodatku kiselinu: 1) sintezu u vodi pri različitim polaznim koncentracijama anilina, 2)

sinteza na granici nemešljivih faza-vodne i organske,<sup>3</sup>) sintezu vodi u prisustvu hidrolizovanog kolagena,<sup>4</sup>) sinteze u vodi u prisustvu  $\text{Fe}^{2+}$  kao katalizatora i 5) sintezu smešama vode i mešljivog korastvarača, kao i odgovarajuću diskusiju rezultata.

Upetom poglavlju *Zaključak* sumiranisu rezultati teze.

Šesto poglavlje *Literatura* sadrži 154 referenci.

U poglavlju *Biografija* ukratko su prezentirani biografski podaci kandidata.

U poslednjem poglavlju *Prilozidat* je tabelarni prikaz položaja i asignacija traka u FTIR i ramanskim spektrima sintetisanih uzoraka, kao i značenje skraćenica i pojmova korišćenih u tekstu.

## 2. Opis rezultata teze

U okviru ove doktorske disertacije sintetisani su novi nanostrukturni PANI metodom oksidativne polimerizacije anilina pomoću APS u različitim sistemima za koje je zajedničko da ne sadrže dodatu kiselinu (spoljašnji dopant), da pH spontano opada tokom reakcije oksidacije anilina, i da je molski odnos APS/anilin uvek bio 1,25. Pored najjednostavnijeg sistema koji je sadržavao samo anilin i APS različitih polaznih koncentracija u vodi, sa konstantnim mešanjem, polimerizacija je vršena i u homogenim smešama polarnih rastvarača i vode, na granici dve nemešljive faze (hloroform/voda) u uslovima sa mešanjem i bez mešanja, u prisustvu hidrolizovanog kolagena i pomoću APS koji je aktiviran sa  $\text{Fe}^{2+}$  jonima. Većim brojem fizičko-hemijskih metoda utvrđeno je da promena parametara sinteze (mešanje reakcionog sistema, početna pH vrednost, koncentracija anilina i APS, dielektrična konstanta rastvarača) ima značajan ili presudan uticaj na tok/mehanizam sinteze reakcije polimerizacije, formiranje supramolekulskih struktura i fizičko-hemijske karakteristike sintetisanih polimernih materijala.

U okviru istraživanja prvog tipa navedenih sistema, ispitan je uticaj koncentracije reaktanata (APS i anilina) na sastav, molekulska strukturu, molarne mase i njihovu raspodelu, morfologiju, električnu provodljivost, i paramagnetna svojstva PANI sintetisanih oksidativnom hemijskom polimerizacijom anilina u vodi, bez dodatka kiseline. Pokazano je da su nanostrukture PANI sulfata/hidrogen sulfata, sintetisane korišćenjem anilina niskih koncentracija (0,02 i 0,05 M) neprovodne ( $\sim 10^{-7} \square 10^{-5} \text{ S cm}^{-1}$ ) i sastoje se iz nanoštapića, često razgranatih ili u obliku slova X, čiji su prečnici  $35 \square 100 \text{ nm}$ , i nanogranula, sa zanemarljivom količinom nanotuba. Sadržaj nanotuba raste sa porastom polaznih koncentracija reaktanata. Metodama FTIR, ramanske, UV-Vis i EPR spektroskopije utvrđeno je da se molekulska struktura produkata reakcije iz razblaženog rastvora značajno razlikuje od molekulske strukture standardne PANI emeraldin soli i nanostrukturnih PANI pripremljenih istom metodom u koncentrovanom rastvoru anilina (0,1 i 0,2 M). Spektroskopskim ispitivanjima je utvrđeno da se odnos razgranatih prema linearnim OANI/PANI lancima, relativna količina kratkih lanaca/grana, kao i relativna količina fenazinskih, *orto*-aminofenil sulfatnih i 4-aminofenol/iminohinonskih strukturnih jedinica povećava dok se sadržaj uobičajenih aminofenil, *N*-fenil-1,4-benzohinondiiminskih i aminofenil katjon radikalskih jedinica značajno smanjuje sa sniženjem koncentracije anilina. FTIR, ramanski i UV-Vis spektri ukazuju na niže molekulske mase i kraću konjugaciju u lancima PANI koji su sintetisani u razblaženim rastvorima u odnosu na PANI sintetisane u koncentrovanim rastvorima. Raspodele molarnih masa sintetisanih PANI, dobijene metodom GPC, pokazuju postojanje dve frakcije, oligomerne i polimerne, pri čemu je polimerna dominantna. Vrednosti srednjih molarnih masa i indeksa polidisperznosti polimernog dela uzoraka PANI rastu sa porastom polazne koncentracije anilina. Protonovana forma PANI sintetisanog pri niskoj koncentraciji anilina od 0,02 M ima veoma slab EPR signal, što predstavlja znak prisustva male količine izolovanih katjon radikala, dok PANI so pripremljena u koncentrovanim reakcionim uslovima ima jak EPR signal. Uočene razlike u strukturi, morfologiji i svojstvima PANI su posledica značajno različite kinetike i mehanizma oksidativne polimerizacije ANI u razblaženim vodenim rastvorima u poređenju sa odgovarajućom sintezom u koncentrovanom rastvoru.

U okviru druge celine istraživanja, PANI je sintetisan pomoću međufazne oksidativne polimerizacije anilina sa APS, bez dodatka kiseline. Organska faza je bio rastvor anilina u hloroformu, dok je drugu fazu predstavljao vodeni rastvor APS. Temperaturni profil međufazne polimerizacije sa mešanjem je sličan onom za odgovarajuće monofazne sisteme, sa dva egzotermna temperaturna skoka i atermalnom fazom između njih. Međutim, međufazna polimerizacija je znatno sporija, a temperaturni porast je manji. Za međufaznu polimerizaciju bez mešanja nije zabeležena promena temperature sistema. Svi uzorci sintetisani međufaznom polimerizacijom imali su morfologiju nanogranula prečnika od ~20 nm. Ove nanogranule se grupišu u veće nano- i submikro- granule. Nanovlakna, koja su standardni proizvodi međufazne polimerizacije u prisustvu jake kiseline u vodenoj fazi, u ispitivanom sistemu bez dodatke dopant kiseline nisu dobijena. Ovo je objašnjeno sekundarnim rastom PANI u blizini granice faza koji je pospešen nedovoljnom kiselošću vodene faze. Usled nedovoljne/spore protonacije, OANI/PANI lanci ne mogu dovoljno brzo da napuste međufaznu oblast i ostanu u formi nanovlakana. Sa druge strane, nanotube i nanoštapići, koji se dobijaju u odgovarajućim sintezama u monofaznim sistemima bez dodatka kiseline i templata, nisu formirani međufaznom polimerizacijom bez dodatke kiseline. Ovo je objašnjeno time što se oligomeri odmah rastvaraju u organskoj fazi, zbog čega ne mogu služiti kao osnova (templata) za formiranje nanotuba/nanoštapića u vodenoj fazi. Ova saznanja podržavaju ranije ustanovljeni koncept *in situ* formiranih oligomernih templata za sintezu nanotuba i nanoštapićametodom samo-organizacije u uslovima opadajućeg pH. Prinos PANI uzoraka se povećavao sa vremenom sinteze ( $t_{sin}$ ) i uvođenjem konstantnog mešanja. Električna provodljivost uzoraka PANI dobijenih međufaznom polimerizacijom sa mešanjem ( $1,3 \times 10^{-2}$  i  $3,5 \times 10^{-2}$  S cm<sup>-1</sup> za  $t_{sin}$  od 4h i 24h, respektivno) i bez mešanja ( $8,4 \times 10^{-3}$  i  $0,1$  S cm<sup>-1</sup> za  $t_{sin}$  od 4h i 24h, respektivno) je veća od provodljivosti PANI sintetisanih u monofaznim vodenim sistemima ( $1,1 \text{--} 2,8 \times 10^{-3}$  S cm<sup>-1</sup>). FTIR, ramanski i UV-Vis spektri svih uzoraka sintetisanih pomoću međufazne polimerizacije bez dodatka kiseline su međusobno slični, pokazujući glavne spektralne karakteristike PANI emeraldin forme. Neke osobine karakteristične za prisustvo fenazina, razgranatih i kratkih lanaca, sulfataciju i sulfonaciju lanaca, kao i kraću konjugaciju lanaca, su izraženije kod spektara uzoraka sintetisanih uz mešanje.

U trećem delu istraživanja sintetisani su kompoziti PANI i kolagena hemijskom oksidativnom polimerizacijom anilina pomoću APS u prisustvu hidrolizovanog kolagena u vodi, bez dodatke kiseline, korišćenjem različitih polaznih količina kolagena (od 0,1 do 10 g). Pokazalo se da kolagen ima ulogu mekog templata za sintezu punih/šupljih submikrosfera (prečnika 280–630 nm). Zastupljenost nanoštapića i nanoploča opada, dok se relativan sadržaj submikrosfera i nanogranula povećava sa povećanjem početne mase kolagena. Jezgro punih sfera je najverovatnije sačinjeno od kolagena, a omotač od OANI i PANI lanaca. Prisustvo kolagena u kompozitima dokazano je elementarnom analizom i FTIR spektroskopijom, i indikovano porastom mase proizvoda sa porastom polaznog masenog odnosa kolagen/anilin. Temperaturni profil reakcije sa dodatim kolagenom sličan je onom u analognom sistemu bez kolagena, ali je kinetika reakcije promenjena: sa povećanjem količine dodatog kolagena povećava se dužina trajanja atermalne faze (koja razdvaja dve egzotermne faze), a time i trajanje celokupne reakcije. Reakcija se usporava zbog građenja vodoničnih veza, elektrostatičkih i hidrofobnih interakcija kolagena sa anilinom i OANI. Maksimalna provodljivost ( $6,79$  mS cm<sup>-1</sup>) i stepen dopiranja pokazuje kompozit sintetisan sa polaznim masenim odnosom kolagen/anilin od 1,34. Na osnovu FTIR i ramanskih spektara se vidi da preovlađuju linearni PANI lanci u emeraldin so formi nad razgranatim i kratkim lancima koji u sebi sadrže fenazinske strukture.

U okviru četvrte celine, oksidativna polimerizacija anilina vršena je pomoću APS aktiviranog Fe<sup>2+</sup> jonima (iz FeSO<sub>4</sub>), u vodi, bez dodatke kiseline. Osnovni cilj rada, ubrzanje polimerizacije katalitičkim količinama Fe<sup>2+</sup> jona koji podstiču stvaranje sulfatnog anjon radikala SO<sub>4</sub><sup>•-</sup>, je postignut. Količina dodatog FeSO<sub>4</sub> je varirana u opsegu od 0,1 do 10 mas. % u odnosu na masu APS. Dužina trajanja reakcije polimerizacije se smanjivala sa povećanjem količine dodatog FeSO<sub>4</sub>. Reakcija se odvijala u dve odvojene egzotermne faze. Tokom prve faze dolazi do stvaranja OANI, a u drugoj do sinteze PANI. Predložen je mehanizam reakcije oksidacije anilina sa APS u

prisustvu  $\text{Fe}^{2+}$  jona. Na osnovu promene boja u polaznoj smeši  $\text{FeSO}_4$  i anilina, zaključeno je da blede zeleni heksaakva kompleks  $\text{Fe(II)}$  pod dejstvom baznijeg molekula anilina u izvesnoj meri prelazi u tamno zeleni talog  $\text{Fe(OH)}_2$  i na kraju, oksidacijom pomoću kiseonika iz vazduha, u narandžasti talog  $\text{Fe(OH)}_3$ . Pretpostavljeno je da nastali  $\text{Fe(III)}$  može takođe učestvovati u polimerizaciji, što je izraženije kada se koristi veća polazna količina  $\text{FeSO}_4$ . Morfologija (nano-/submikroštapići/tube, nanoploče) provodljivost, prinos, kao i FTIR, ramanski, UV-Vis spektri su veoma slični za sisteme sa količinom  $\text{FeSO}_4$  od 0,1 do 1 mas.%. U slučaju PANI sintetisanog sa 10 mas. %  $\text{FeSO}_4$  provodljivost je dosta niža, morfologija je uglavnom nanogranularna, bez nanoploča, a FTIR, ramanski i UV-Vis spektri se razikuju od onih za uzorke sintetisane uz niži procenat  $\text{Fe}^{2+}$ . Radi poređenja, urađena je i sinteza PANI uz korišćenje aktiviranog APS ali u rastvoru sumporne kiseline. Ovako sintetisan PANI ima značajno nižu provodljivost i prinos od odgovarajućeg PANI sintetisanog samo sa APS, ali su im morfologije iste, granularne. Pretpostavljeno je da u slučaju sinteza iz kiselih rastvora, heksaakva kompleks  $\text{Fe(II)}$  neće otpustiti protone i preći u nerastvorni  $\text{Fe(II)}$  hidroksid.  $\text{Fe(II)}$  kompleksi se ne mogu lako oksidovati pomoću kiseonika kao što je to slučaj sa  $\text{Fe(II)}$ hidroksidom. Zbog toga, najveći deo  $\text{Fe(II)}$  ostaje u rastvoru dostupan za aktivaciju APS u oligomerizacionom periodu.

U poslednjem od ispitivanih sistema, PANI je sintetisan metodom oksidativne polimerizacije sa APS bez dodatka kiseline u homogenoj smeši polarnog organskog rastvarača (aceton, acetonitril (ACN), dimetilsulfoksid (DMSO), etanol (EtOH) i izopropanol (IPA)) i vode, u zapreminskom odnosu = 1:1. Sintetisani polimerni materijali imaju značajno različitu molekulsku strukturu, morfologiju i provodljivost u odnosu na PANI sintetisan istom metodom u vodi. Razlike su posledica uticaja kombinacije faktora: različite početne pH vrednosti, različite kinetike polimerizacije, povećane rastvorljivosti anilina i OANI, razlika u građenju vodoničnih veza i hidrofobnim interakcijama. Reakcija u pomenutim smešama rastvarača se odigrava u dve egzotermne faze odvojene atermalnim periodom. Uočeno drastično usporavanje sinteze u odnosu na analognu sintezu u vodi objašnjeno je jačom solvatacijom anilina i OANI molekulima organskih rastvarača u odnosu na solvataciju u čistoj vodi, kao i opadanjem dielektrične konstante nakon dodavanja organskog rastvarača u vodu. Niža dielektrična konstanta smanjuje brzinu redoks reakcija u reakcionom sistemu. Toplota naglo oslobođena u prvim trenucima sinteze potiče od egzotermnog mešanja vode i organskog rastvarača. Jedino u smeši ACN/voda temperatura prvo opada, jer je mešanje ACN i vode endoterman proces. Za  $t_{\text{sin}}$  od 1,5h, samo u sistemu IPA/voda je nakon atermalne faze zabeležen drugi egzotermni skok koji ukazuje na nastanak polimera, dok je u ostalim slučajevima u ovom periodu zabeležen samo jedan egzotermni skok. GPC analiza je pokazala da su proizvodi reakcije za  $t_{\text{sin}}=1,5$  h predominantno oligomerni u slučaju acetona, ACN i DMSO kao korastvarača. Metodom GPC je takođe ustanovljeno da se sa povećanjem  $t_{\text{sin}}$  na 24 h u produktima sinteze sa acetonom i ACN pojavljuje polimerna komponenta, pored oligomerne. U slučaju DMSO pomenuto povećanje  $t_{\text{sin}}$  praktično nije uticalo na molarne mase produkata. Razlog je suviše visoka početna pH vrednost rastvora anilina u DMSO. Produkti polimerizacije u prisustvu EtOH kao korastvarača imaju oligomernu i polimernu komponentu za oba  $t_{\text{sin}}$  (1,5 h i 24h), ali udeo polimerne komponente i odgovarajuće molarne mase rastu sa porastom  $t_{\text{sin}}$ . Najveće vrednosti indeksa polidisperznosti (PDI) i prosečne masene molarne mase ( $M_w$ ) od 2,4 i 13080 među svim uzorcima sintetisanim u prisustvu korastvarača ima uzorak sintetisan u EtOH za  $t_{\text{sin}}=24$ h, dok nešto niže vrednosti PDI i  $M_w$  imaju uzorci sintetisani sa ACN i acetonom, pri istom  $t_{\text{sin}}$ . Srednje molarne mase polimera sintetisanih u prisustvu acetona, ACN i EtOH za  $t_{\text{sin}}=24$  h su nešto niže nego za PANI sintetisan iz vode. FTIR spektri ukazuju da je *orto*-kuplovanje anilinskih jedinica izraženije u sintezama iz smeša korastvarač/voda u odnosu na odgovarajuću sintezu iz vode, a kao posledica toga javljaju se niži prinos, kraći lanci i smanjena provodljivost (reda veličine od  $10^{-6}$  do  $10^{-9}$  S/cm), niži nivo dopiranosti i niže oksidaciono stanje produkata dobijenih u prisustvu korastvarača. Produžavanjem vremena sinteze, udeo *para*-kuplovanja ANI jedinica u produktima raste (rezultati FTIR spektroskopije), produžavaju se polimerni lanci, poboljšava se prinos, i u maloj meri raste provodljivost uzoraka. Izuzetak su reakcije u prisustvu IPA (polimerizacija završena u prvih 1,5 h) i DMSO (sinteza zaustavljena u stadijumu oligomera) kod kojih se prinos, oksidaciono stanje,



provodljivost i molekulska struktura produkata praktično ne menjaju sa povećanjem  $t_{\text{sin}}$  na 24 h. Morfologije produkata su raznovrsne i zavise od korišćenog korastvarača. Iz sistema DMSO/voda, grupisanjem nanotraka i nanolistova nastaju mikrosfere prečnika 1– 10  $\mu\text{m}$ . Pуне sfere dimenzija 220 nm- 1,1 $\mu\text{m}$ , sintetisane su iz sistema EtOH/voda. Uzorci sintetisani u IPA/voda sadrže takođe nano- i submikro- trake (debljina ~25–50 nm, širina ~50–200 nm). SEM i TEM fotografije pokazuju da široke trake nastaju spajanjem užih nanotraka i nanoštapića. U smeši aceton/voda, PANI lanci formiraju submikroštapiće (dužina 174– 3,7  $\mu\text{m}$ , prečnik 20–780 nm), submikrotube (dužina 580–2,3  $\mu\text{m}$ , unutrašnji prečnik 47–390 nm i spoljašnji prečnik 264–680 nm) i pune sfere prečnika od ~160 nm do ~3,6  $\mu\text{m}$ . Glavni motivi PANI sintetisanih iz smeše ACN/voda su nanoniti koje se spajaju u dugačke nanotrake (širina 24–60 nm) i oblikuju u složene 3D strukture u obliku cvetova dalje, koje nakon 24 h bivaju potpuno prekrivene nanogranulama.

### 3. Uporedna analiza rezultata teze sa rezultatima iz literature

Opseg vrednosti električne provodljivosti PANI se kreće od izolatora ( $10^{10} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ ) do provodljivosti metala ( $10^3 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ ), u zavisnosti od njegove molekulske strukture (oksidacionog stanja i stepena protonacije) na koju se može menjati promenom uslova sinteze i post-sintetičkim tretmanom. Pored moguće visoke provodljivosti, dobra stabilnost u atmosferskim uslovima, reverzibilno kiselinsko-bazno i redoks dopiranje-dedopiranje polimernih lanaca, redoks-aktivnost i nanostrukturalna morfologija sa velikom specifičnom površinom su neke od najznačajnijih prednosti PANI. PANI željenih karakteristika dobijani su primenom različitih metoda i uslova sinteze. Potrebe za što jednostavnijom i ekonomičnijom sintezom PANI nanostrukture, minimalnom obradom uzoraka nakon njihove sinteze i razjašnjavanjem mehanizma polimerizacije anilina, forsirale su razvijanje metoda sinteze bez templata odnosno metode samoorganizacije, naspram metoda sinteze u prisustvu templata. Metode sinteze bez templata i bez dodate kiseline su najjednostavnije. Mehanizam polimerizacije i formiranja nanostrukture PANI još uvek nije u potpunosti razjašnjen, pa tako ni uslovi za sintezu nanostrukture željenih dimenzija [G. Ćirić-Marjanović, Polyaniline Nanostructures, Chapter 2 u *Nanostructured Conductive Polymers* (ed. A. Eftekhari), John Wiley & Sons, Ltd, Chichester, UK., (2010), pp. 19–98; G. Ćirić-Marjanović, *Synth. Met.* 77 (2013) 1–47]. U ovoj disertaciji su primenjene nove kombinacije uslova i metoda sinteze PANI pomoću APS bez dodatka dopant kiseline.

Nanostrukture PANI (nanotube, nanoštapići, nanoploče) su do sada sintetisane u polazno slabo baznim, neutralnim ili slabo kiselim koncentrovanim reakcionim sistemima, u uslovima opadajućeg pH, bez dodatka templata. U rastvorima jakih kiselina (jako kiseloj sredini) dobijaju se PANI granule. PANI nanotube su sintetisane u prisustvu slabih kiselina ili bez dodate kiseline. U sistemima bez dodate kiseline uz nanotube se pojavljuju i nanoštapići, nanoploče, kao imala količina mikrosfera i granula [E.N. Konyushenko, J. Stejskal, I. Šeděnková, M. Trchová, I. Sapurina, M. Cieslar, J. Prokeš, *Polym. Int.*, 55 (2006) 31; M. Trchová, I. Šeděnková, E. N. Konyushenko, J. Stejskal, P. Holler, G. Ćirić-Marjanović, *J. Phys. Chem. B*, 110 (2006) 9461]. Za nastanak nanotuba predložen je koncept *in situ* nastalih micelarnih templata izgrađenih od anilina i slabe kiseline [Z. Wei, Z. Zhang, M. Wan, *Langmuir* 18 (2002) 917] i drugi koncept baziran na *in situ* formiranim templatima izgrađenim od OANI, koji sadrže jedinice fenazinskog tipa [M. Trchová, I. Šeděnková, E. N. Konyushenko, J. Stejskal, P. Holler, G. Ćirić-Marjanović, *J. Phys. Chem. B*, 110 (19) (2006) pp 9461–9468; J. Stejskal, I. Sapurina, M. Trchová, *Prog. Polym. Sci.* 35 (2010) 1420]. Nastanak različitih morfoloških struktura u okviru istog uzorka PANI sintetisanog bez

dotatka kiseline razjašnjen je primenom metode konstantog pH. Za svaku pH vrednost nađena je određena morfologija kao karakteristična: sfere, pljosni i trake su karakteristične pri neutralnom pH, vlakna i tube za slabo kisele sredine, a granule za jako kisele sredine [C. Laslau, Z. D. Zujovic, L. Zhang, G. A. Bowmaker, J. Travas-Sejdic, *Chem. Mater.* 21 (2009) 954–962; C. Laslau, Z. Zujovic, J. Travas-Sejdic, *Prog. Polym. Sci.* 35 (2010) 1403]. Koje će morfološke strukture u uslovima opadajućeg pH biti sintetisane zavisi od toga kroz koje pH vrednosti je sistem prošao i koliko se dugo zadržao na određenim pH vrednostima. U disertaciji su urađene sinteze u vodi bez dodatka kiseline pri različitim polaznim koncentracijama anilina u opsegu od 0,2 M (koncentrovan sistem) do 0,02 M (razblažen sistem) i upoređene struktura, morfologija i fizičko-hemijska svojstva dobijenih PANI [A. Rakić, D. Bajuk-Bogdanović, M. Mojović, G. Ćirić-Marjanović, M. Milojević-Rakić, S. Mentus, B. Marjanović, M. Trchová, J. Stejskal, *Mater. Chem. Phys.* 127 (2011) 501]. U razblaženom sistemu dobijen je PANI koji sadrži razgranate nanoštapiće praćene nanogranulama, za razliku od koncentrovanih kod kojih u nastalim PANI dominiraju nanotube, nanoštapići i nanoploče. Sa razblaženjem, provodljivost, prinos i molekulske mase značajno opadaju. Spektroskopske tehnike su ukazale na različitu molekulsku strukturu produkata sintetisanih pri različitim polaznim koncentracijama anilina u odnosu na produkte sintetisane u koncentrovanim sistemima. U tezi je sugerisano da specifična molekulska struktura OANI, odnosno povećan sadržaj segmenata *N*-fenil-fenazinskog tipa i iminohinon/4-aminofenolnih jedinica kod produkata koji su sintetisani u razblaženim sistemima, predstavlja glavni razlog za otežano rastvaranje OANI koji čine jezgro nanoštapića, prilikom dostizanja niskog pH u kasnijoj fazi polimerizacije i time razlog za izostanak nanotubularne morfologije [A. Rakić, D. Bajuk-Bogdanović, M. Mojović, G. Ćirić-Marjanović, M. Milojević-Rakić, S. Mentus, B. Marjanović, M. Trchová, J. Stejskal, *Mater. Chem. Phys.* 127 (2011) 501–510].

Kaner i saradnici su pokazali da nanovlakna spadaju u primarne morfološke oblike PANI, i da bivaju prekrivena granularnom morfologijom na  $\text{pH} < 2$  [J. Huang and R. B. Kaner, *Chem. Commun.* (2006) 367]. Razvijene tehnike za sprečavanje sekundarne nukleacije i naknadnog nastanka granularne morfologije na površini prvobitno sintetisanih nanovlakana u kiseloj sredini su omogućile sintezu nanovlakana dobrog kvaliteta [J. Huang and R. B. Kaner, *Chem. Commun.*, (2006) 367]. Polimerizacija između dve nemešljive tečnosti (dvofazni sistemi), organskog rastvarača i vode se zasniva na fizičkom razdvajanju oligomera i sporednih produkata od nastalih PANI nanovlakana. Anilin se uobičajeno rastvara u organskom rastvaraču (organska faza), a APS u vodenom rastvoru kiseline (vodena faza) i oligomerizacija/polimerizacija se odigrava prvenstveno na graniranoj površini između ovih faza. PANI lanci postaju rastvorljivi u vodi nakon dopiranja kiselinom i vrlo brzo odlaze u vodenu fazu. U ovoj tezi je po prvi put urađena metoda međufazne oksidativne polimerizacije (voda/hloroform) kombinovana sa metodom sinteze u odsustvu dodatke kiseline, u uslovima opadajućeg pH [A. A. Rakić, S. Trifunović, G. Ćirić-Marjanović, *Synth. Met.* 192 (2014) 56–65]. Ispitan je uticaj mešanja reakcionog sistema i reakcionog vremena. U svim slučajevima dobijeni PANI imaju nanogranularnu morfologiju a njihova provodljivost je veća ( $0,008 \square 0,1 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ ) od provodljivosti PANI sintetisanih u homogenom vodenom sistemu ( $0,003 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ ). U tezi je objašnjeno zašto se dobijaju nanogranule a ne nanovlakna (kao u slučaju međufazne polimerizacije uz dodatu kiselinu) ili nanotube/nanoštapići (kao kod klasične monofazne sinteze u vodi bez dodatke kiseline) [A. A. Rakić, S. Trifunović, G. Ćirić-Marjanović, *Synth. Met.* 192 (2014) 56–65].

Materijali sačinjeni od PANI i kolagena našli su primenu kao biosenzori, nosači lekova i biomakromolekula, i kao podloge za rast i diferencijaciju ćelija prilikom produkcije tkiva. Navedene primene su moguće zahvaljujući objedinjavanju osobina PANI i kolagena u okviru PANI-kolagen materijala. Promenljiva električna provodljivost i elektroaktivnost, stabilnost,

čvrstina i nanodimenzije PANI-kolagen materijala su osobine neophodne za poboljšanje različitih funkcija ovakvih materijala, a potiču od PANI. Sa druge strane, kolagen čini ove materijale biokompatibilnim i rastvorljivim u vodi, što im omogućava da budu ubačeni u biološke sisteme. PANI-kolagen materijali mogu postojati u obliku blendi, kompleksa, kompozita, a mogu nastati i ugradnjom peptidnih oligomera u PANI lance [M. Y. Li et al., *Chin. J. Polym. Sci.* 25 (2007) 331]. U literaturi su PANI-kolagen materijali pripremani u prisustvu vodenih rastvora kiselina. U ovoj tezi su prvi put sintetisani kompoziti PANI-kolagen iz vodenih rastvora anilina i APS) bez dodatka kiseline. Kolagen je dodavan u količinama uporedivim sa količinom anilina. U tezi je utvrđeno da se morfologija PANI-kolagen kompleksa sa povećanjem količine dodatog kolagena postepeno menjala od morfologije karakteristične za referentni uzorak čistog PANI (nanotube, nanoštapići, nanoploče) do PANI-kolagen submikrosfera i granula za najveću količinu kolagena.

U literaturi je korišćena hemijska oksidativna polimerizacija anilina pomoću APS aktiviranog  $\text{Fe}^{2+}$  jonima u vodenim rastvorima HCl [G. Li, C. Zhang, Y. Li, H. Peng, K. Chen, *Polymer* 51 (2010) 1934].  $\text{Fe}^{2+}$  joni su ubrzali sintezu PANI i imali su značajnu ulogu u sprečavanju taloženja granularnih struktura na već formirana nanovlakna PANI. APS/ $\text{Fe}^{2+}$  katalitički sistem je omogućio brzo i efikasno formiranje PANI nanovlakana visokog kvaliteta, čija se molekulska struktura i elektrohemijske osobine razlikuju od PANI dobijenog bez prisustva  $\text{Fe}^{2+}$  [G. Li, C. Zhang, Y. Li, H. Peng, K. Chen, *Polymer* 51 (2010) 1934].  $\text{Fe}^{2+}$  joni ni pod kojim uslovima ne mogu oksidovati anilin dok  $\text{Fe}^{3+}$  joni mogu izvršiti njegovu oksidaciju. U tezi su sintetisani PANI oksidativnom hemijskom polimerizacijom anilina pomoću APS u prisustvu  $\text{FeSO}_4$  kao katalizatora, bez dodatka kiseline. Maseni procenat dodatog  $\text{FeSO}_4$  u odnosu na APS je menjan, dok je koncentracija APS i anilina uvek bila ista. Utvrđeno je katalitičko delovanje  $\text{Fe}^{2+}$  jona u svim slučajevima. Reakcija polimerizacije se ubrzavala kako je povećavana količina dodatog  $\text{FeSO}_4$ . U tezi je proučena molekulska struktura, morfologija i provodljivost sintetisanih PANI i predložen mehanizam oksidacije anilina sa APS aktiviranim pomoću  $\text{Fe}^{2+}$  u vodi bez dodatka kiseline.

Novi polimerni materijali sintetisani su u okviru ove teze oksidativnom hemijskom polimerizacijom anilina u prisustvu korastvarača acetona, acetonitrila (ACN), dimetilsulfoksida (DMSO), etanola (EtOH) i izopropanola (IPA), bez dodatka templata i kiselina, pri zapreminskom odnosu voda/korastvarač 1:1. Uticaj izmenjenih međumolekulskih interakcija usled dodatka korastvaraču odnosu na monofazni vodeni sistem ogleđa se u značajno nižoj provodljivosti, izmenjenoj morfologiji, smanjenom prinosu dobijenih OANI/PANI u odnosu na PANI sintetisan u vodi pod istim uslovima. Morfologije uzoraka OANI/PANI sintetisanih u tezi su specifične za svaki korišćeni rastvarač. Ranija istraživanja su pokazala da se polimerizacija anilina nije odigravala u čistom DMSO u prisustvu kiseline [E. N. Konyushenko, J. Stejskal, M. Trchová and J. Prokeš, *Polym. Int.* 60(5) (2011) 794]. Postoje radovi koji su se bavili uticajem alkohola na sintezu PANI bez dodatka templata i kiselina: metanola [Y.-F. Huang, C.-W. Lin, *Polymer* 50 (2009) 775], 1-propanola [Y.-F. Huang and C.-W. Lin, *Polym. Int.* 59 (2010) 1226] 1,6-heksandiola [Y.F. Huang, C.W. Lin, *Synth. Met.*, 160 (2010) 384], etilenglikola i glicerola [E. N. Konyushenko, S. Reynaud, V. Pellerin, M. Trchová, J. Stejskal, I. Sapurina, *Polymer* 52 (2011) 1900]. U radu [Y. Geng, J. Li, Z. Sun, X. Jing, F. Wang, *Synth. Met.* 96 (1998) 1] je bilo pronađeno da dodatak različitim količinama acetona i EtOH dovodi do sniženja molarnih masa PANI sintetisanih polimerizacijom anilina sa APS u prisustvu kiseline. Provodljivosti ovih PANI su bile ranga 1 S/cm, što je znatno veća vrednost u odnosu na provodljivosti PANI sintetisanih u ovoj tezi u prisustvu istih korastvarača ali bez dodatka kiseline. Stejskal i saradnici su sintetisali PANI hemijskom oksidativnom polimerizacijom anilin hidrohlorida u organskim rastvaračima (etanol, aceton, DMSO). Zbog rastvaranja oligomera u organskim rastvaračima, uzorci su imali pretežno granularnu morfologiju [E. N. Konyushenko, J. Stejskal, M. Trchová and J. Prokeš, *Polym. Int.*

60(5) (2011) 794–797]. U literaturi su nađeni podaci samo za elektrohemijske polimerizacije anilina i njegovih derivata u ACN [M. Kádár, Z. Nagy, T. Karancsi and G. Farsang, *Electrochim. Acta*, 46 (2001) 1297; M. Kádár, Z. Nagy, T. Karancsi and G. Farsang, *Electrochim. Acta*, 46 (2001) 3405; Y. Şahin, K. Pekmez and A. Yıldız, *Synth. Met.* 129 (2002) 107].

#### **4. Naučni radovi i saopštenja u kojima su publikovani rezultati iz doktorske disertacije**

Iz doktorske disertacije Aleksandre Rakić proistekla su dva rada objavljena u vrhunskom naučnom časopisu međunarodnog značaja ( $M_{21}$ ), jedan rad u međunarodnom časopisu ( $M_{23}$ ), tri saopštenja na međunarodnim naučnim skupovima štampana u celini i jedno saopštenje u međunarodnom naučnom skupu štampano u izvodu:

##### **Rad u vrhunskom međunarodnom časopisu ( $M_{21}$ )**

1. Aleksandra A. Rakić, Snežana Trifunović i Gordana Ćirić-Marjanović, Dopant-free interfacial oxidative polymerization of aniline, *Synthetic Metals* 192 (2014) 56-65.
2. Aleksandra Rakić, Danica Bajuk-Bogdanović, Miloš Mojović, Gordana Ćirić-Marjanović, Maja Milojević, Slavko Mentus, Budimir Marjanović, Miroslava Trchová, Jaroslav Stejskal, Oxidation of aniline in dopant-free template-free dilute reaction media, *Materials Chemistry and Physics* 127 (2011) 501-510.

##### **Rad u međunarodnom časopisu ( $M_{23}$ )**

1. Aleksandra A. Rakić, Marija Vukomanović, Gordana Ćirić-Marjanović, Formation of nanostructured polyaniline by dopant-free oxidation of aniline in a water/isopropanol mixture, *Chemical Papers* 68 (2014) 372-383.

##### **Saopštenja u međunarodnim naučnim skupovima, štampana u celini ( $M_{33}$ )**

1. A. A. Rakić, V. B. Pavlović and G. N. Ćirić-Marjanović, Synthesis of polyaniline-collagen composites by dopant-free polymerization of aniline in aqueous solution, *Physical Chemistry 2012, Proceedings of the International Conference on Fundamental and Applied Aspects of Physical Chemistry, 11<sup>th</sup>, Belgrade, Serbia, Sept. 24-28, 2012. Proceedings, Volume II, pp. 517-519.*
2. A. A. Rakić and G. N. Ćirić-Marjanović, Dopant-free polymerization of aniline in the water/isopropanol mixture, *Physical Chemistry 2012, Proceedings of the International Conference on Fundamental and Applied Aspects of Physical Chemistry, 11<sup>th</sup>, Belgrade, Serbia, Sept. 24-28, 2012. Proceedings, Volume II, pp. 520-522.*
3. A. Rakić, M. Milojević, D. Bajuk-Bogdanović and G. Ćirić-Marjanović, The Oxidation of Aniline in Water: Influence of Aniline Concentration on the Formation of Polyaniline Nanostructures, *10<sup>th</sup> International Conference on Fundamental and Applied Aspects of Physical Chemistry, Belgrade, Serbia, Sept. 21-23, 2010. Proceedings, Volume II, pp. 432-434.*

##### **Saopštenje u međunarodnom naučnom skupu, štampano u izvodu ( $M_{34}$ )**

1. A. A. Rakić, Gordana N. Ćirić-Marjanović, Synthesis of polyaniline by dopant-free interfacial polymerization of aniline, Tenth Young Researchers Conference – Materials Science and Engineering, December 21-23, 2011. Program and the Book of Abstracts, pp. 46.

## 5. Zaključak komisije

Na osnovu izloženog može se zaključiti da je kandidatkinja dala značajan naučni doprinos u razvijanju ekonomičnih i ekološki prihvatljivih metoda sinteze novih nanostrukturnih polianilina. Dobijeni rezultati omogućili su bolji uvid u uticaj različitih faktora na sintezu PANI, a time i na bolje razumevanje mehanizma sinteze i procesa formiranja PANI nanostrukture za različite reakcione uslove. Teza predstavlja originalan i značajan naučni doprinos oblasti fizičke hemije materijala i fizičke hemije makromolekula.

Delovi teze kandidata su publikovani u obliku dva rada u istaknutim međunarodnim časopisima ( $M_{21}$ ) i jedan rad u međunarodnom časopisu ( $M_{23}$ ), na kojima je kandidat prvi autor. Iz teze su takođe proizašla tri saopštenja na međunarodnim naučnim skupovima štampana u celini i jedno saopštenje na međunarodnom naučnom skupu štampano u izvodu.

Na osnovu izloženog, Komisija predlaže Nastavno-naučnom veću Fakulteta za fizičku hemiju Univerziteta u Beogradu da rad mr Aleksandre Rakić pod naslovom

**"Nanostrukture polianilina sintetisane oksidativnom polimerizacijom anilina u sistemima bez dodatka kiseline",**

prihvati kao disertaciju za sticanje naučnog stepena *doktora fizičko-hemijskih nauka* i odobri njenu javnu odbranu.

U Beogradu, 12.09.2014.

### ČLANOVI KOMISIJE:

---

Dr Gordana Ćirić-Marjanović  
vanredni profesor Fakulteta za fizičku hemiju,  
Univerziteta u Beogradu

---

Dr Ivanka Holclajtner-Antunović  
redovni profesor Fakulteta za fizičku hemiju,  
Univerziteta u Beogradu

---

Dr Zoran Šaponjić  
naučni savetnik Instituta za nuklearne nauke "Vinča",  
Univerziteta u Beogradu