

SINTEZA POLITIOFENA U NEVODENOM MEDIJU

Važnost vodljivih polimera kao materijala od interesa za primjenu počela je otkrićem u suradnji između *Shirakawe*, *MacDiarmida* i *Heegera* koji su poliacetilen (P(Ac)) izložili parama joda i na taj način proizveli P(Ac) visoke vodljivosti. Tako se otvorio put sintezi vodljivih organskih materijala. Daljnji pomak tom radu dao je *Diaz* koji je detaljnije objasnio elektrokemijsku polimerizaciju pirola, koju je već prije opisao *dall'Ollio*, i okarakterizirao polimer.

Poliacetilen je u početku bio najproučavaniji vodljivi polimer sa znanstvenog i praktičnog stajališta. Međutim, zbog kemijske nestabilnosti na zraku zanimanje za poliacetilen bilo je ograničeno na znanstvene aspekte. Polianilin (PANI), polipirol i politiofen su ostali najviše proučavani polimeri sa znanstvenog i praktičnog ili komercijalnog stajališta.

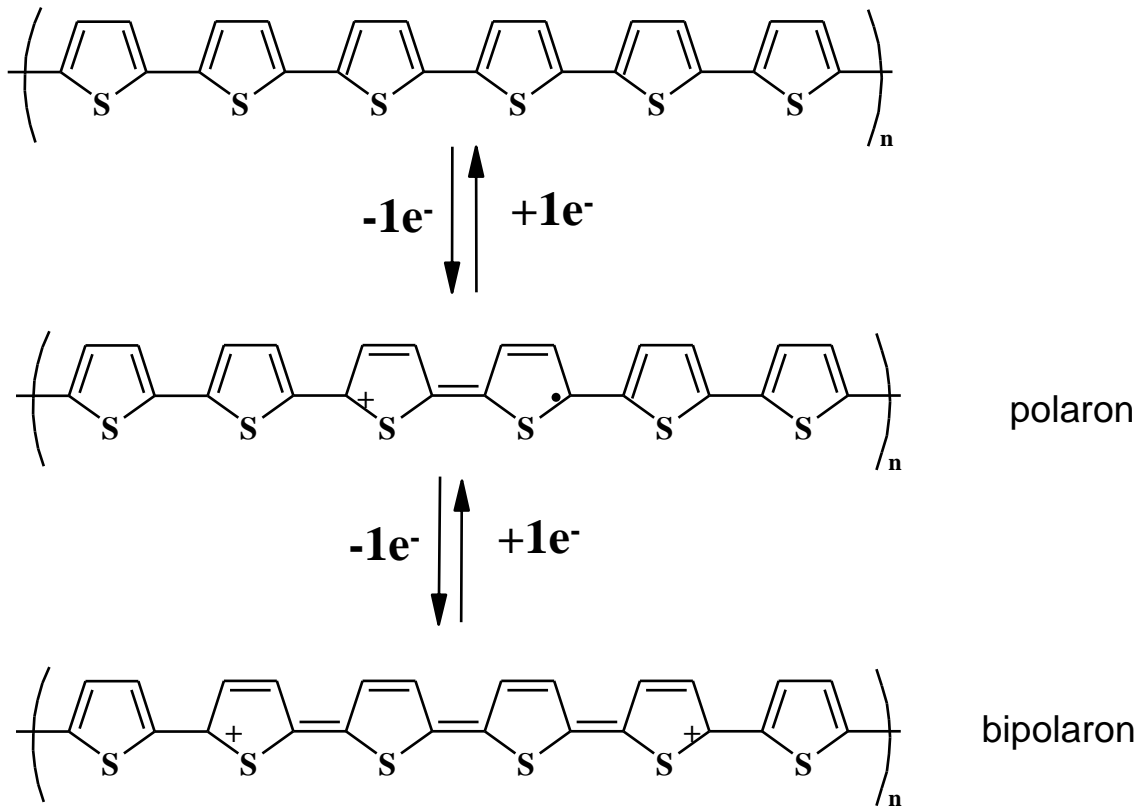
Kemijskom ili elektrokemijskom oksidacijom vodljivih polimera uklanjaju se elektroni iz valentne vrpce, što dovodi do prisustva naboja na vodljivom polimeru (slika 1). Taj naboj je strogo delokaliziran preko nekoliko monomernih jedinki u polimeru i uzrokuje relaksaciju geometrije polimera u oblik koji je najstabilniji. Naboj se može donirati u vodljivu vrpcu i procesom redukcije vodljivog polimera.

Oksidacija uzrokuje stvaranje pozitivnog naboja na polimeru, a uz pripadajući anion postiže se elektroneutralnost. Slično tome redukcija uzrokuje stvaranje negativnog naboja na polimeru koji je povezan s pripadajućim kationima.

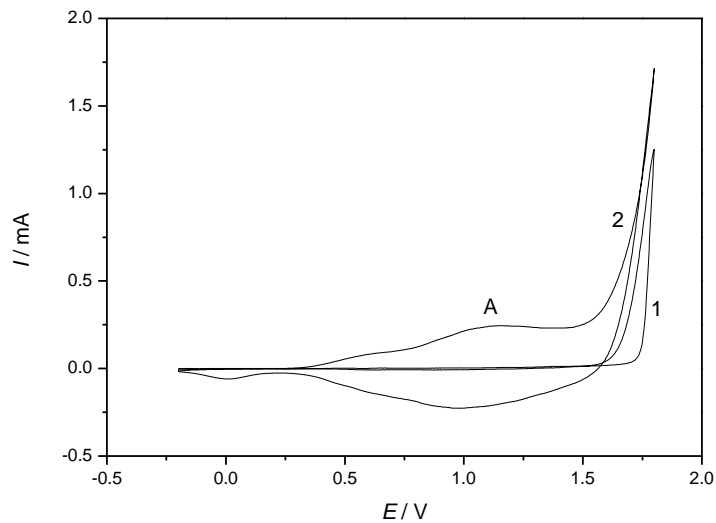
Oba ova procesa omogućavaju vodljivost kod vodljivih polimera. Zbog analogije s nečistoćama koje uzrokuju povećanje vodljivosti kod anorganskih poluvodiča kao što su silicij ili germanij, oksidacija vodljivih polimera uz anione ili redukcija uz katione nazvana je dopiranje. Anioni odnosno kationi (protuioni) su nazvani dopanti. Dopanti se mogu ugraditi u polimer tijekom sinteze ili se mogu ugraditi naknadno. Oni mogu biti anioni ili kationi, pr. ClO_4^- , Na^+ ili veća polimerna čestica kao što su polielektroliti (poli(stiren-sulfonska kiselina) i poli(vinil-sulfonska kiselina)).

Stupanj dopiranja označava omjer između protuiona i monomera u polimeru. Tako npr. za jedan protuion na četiri monomerne jedinice, stupanj dopiranja iznosi 25 %.

Proces oksidacije politiofena prikazan je na slici 1, a strujni vrh A na slici 2 predstavlja prijelaz politiofena iz neoksidiranog u oksidirani oblik.



Slika 1. Stvaranje nositelja naboja oksidacijom politiofena



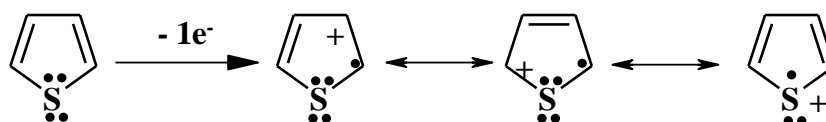
Slika 2. Ciklički voltamogram zabilježen tijekom sinteze politiofena iz 0,1 mol/dm³ tiofena u acetonitrilu uz 0,1 M Bu₄NPF₆

Prvi korak u procesu polimerizacije uključuje oksidaciju monomera kod određenog potencijala pri čemu je dobiven radikal kation (krivulja 1, slika 2). Pri tome treba odabrati odgovarajući sustav otapalo-elektrolit u kojem je moguće provesti oksidaciju monomera. Naime, u željenom području potencijala otapalo kao i prisutne ionske vrste moraju biti stabilni tj. ne smiju reagirati na elektrodi.

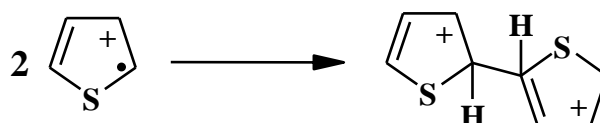
Nastali radikal-kation je vrlo reaktivna vrsta i podložan je napadu prisutnih nukleofila pa će uspješnost polimerizacije ovisiti o nukleofilnosti otapala te reaktivnosti samog radikal-kationa kao intermedijera u reakciji (slika 3). Nastali radikal kation treba brže reagirati s monomerima, tj. ostalim radikal kationima, nego s ostalim nukleofilima prisutnim u elektrolitu. Odatle se može zaključiti da će polimerizacija biti manje uspješna kako raste potencijal oksidacije monomera ($E_{\text{oks,pirol}} < E_{\text{oks,tiofen}} < E_{\text{oks,benzen}}$) jer u istom smjeru opada stabilnost njihovog radikal kationa. Kako nukleofilnost otapala raste prema slijedećem nizu $\text{HF} < \text{CF}_3\text{COOH} < \text{SO}_2 < \text{CH}_3\text{NO}_2 < \text{CH}_2\text{Cl}_2 < \text{PC} < \text{CH}_3\text{CN} < \text{H}_2\text{O}$ u vodenom mediju moguće je sintetizirati jedino pirol. U slučaju tiofena male količine vode su dovoljne da dođe do nukleofilnog napada vode i blokade daljnjeg rasta oligomernog odnosno polimernog lanca. Politiofen je moguće dobiti u acetonitrilu (CH_3CN), dok polimerizacija benzena nije moguća u CH_3CN i propilen karbonatu (PC), ali je moguća u suhom SO_2 .

Mehanizam polimerizacije predviđa reakciju dva radikal kationa, koji se u slučaju tiofena spajaju u α položaju uz otpuštanje dva protona pri čemu nastaje neutralni dimer. S obzirom na veći stupanj konjugacije dimer će se oksidirati lakše u odnosu na monomer. Stoga pri danim eksperimentalnim uvjetima dimer se oksidira uz nastajanje novog radikal kationa. Rast lanca se nastavlja adicijom novih jedinki monomera ili radikal kationa na oksidirane lance oligomera. To je popraćeno eliminacijom protona i oksidacijom propagirajuće oligomerne jedinice u kation.

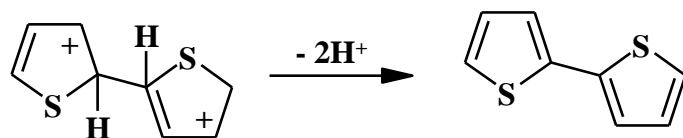
Oksidacija monomera pri čemu nastaje radikal kation:



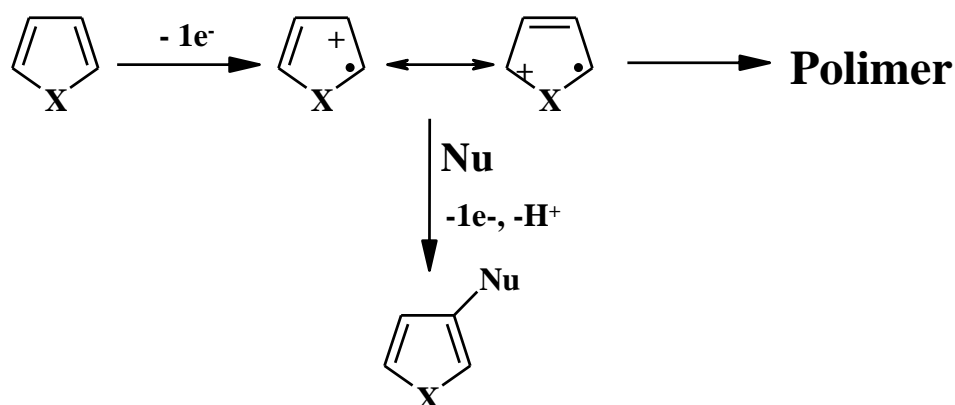
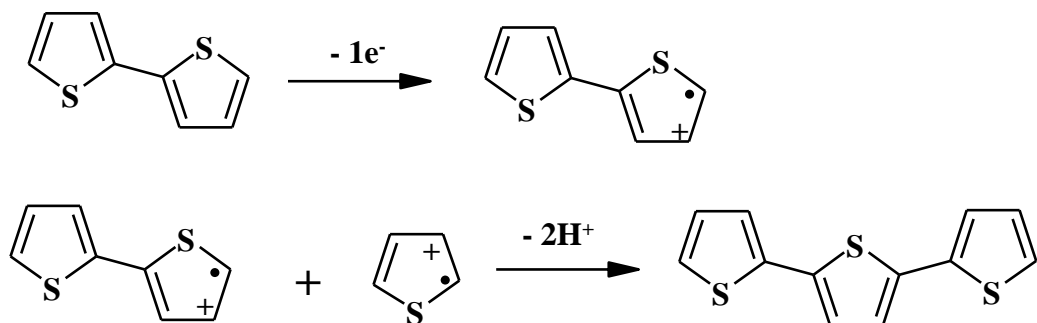
Reakcija dvaju radikal kationa:



Deprotonacija:



Propagacija lanca:



Slika 3. Opća reakcijska shema oksidacije monomerne jedinke

ZADATAK:

Metodom cikličke voltametrije provesti polimerizaciju tiofena iz otopina

a) $0,1 \text{ mol/dm}^3$ tiofena u acetonitrilu uz $0,1 \text{ M Bu}_4\text{NPF}_6$ i

b) $0,1 \text{ mol/dm}^3$ tiofena u acetonitrilu uz $0,1 \text{ M Bu}_4\text{NPF}_6$ i uz dodatak redestilirane vode.

Provodi se 10 ciklusa sinteze uz brzinu promjene potencijala od 100 mV/s . Područje potencijala unutar kojeg se provodi ispitivanje je od -200 mV do 1800 mV .

Dobivene slojeve nakon sinteze potrebno je polarizirati u acetonitrilu uz $0,1 \text{ M Bu}_4\text{NPF}_6$ (osnovni elektrolit) u području potencijala od -200 mV do 1800 mV .

Kao rezultat prikazati i prokomentirati dobivene cikličke voltamograme.

IZVEDBA MJERENJA:

Polimerizacija se provodi u tro-elektrodnom sustavu. Kao radna elektroda služi Pt žica, kao protu-elektroda također se koristi Pt žica, a Ag/AgCl elektroda služi kao referentna elektroda. Elektrode je potrebno uroniti u prethodno priređenu otopinu $0,1 \text{ mol/dm}^3$ tiofena u acetonitrilu uz $0,1 \text{ M Bu}_4\text{NPF}_6$. S obzirom da referentna elektroda sadži vodeni medij potrebno je uroniti u ćeliju preko mosta napunjenog osnovnim elektrolitom.

Potenciostat treba spojiti odgovarajućim žicama s elektrodama, a u kompjuterskom programu treba upisati odgovarajuće parametre za provedbu mjerenja.

APARATURA:

