

## SINTEZA I ELEKTROHEMIJA KALEMLJENOG POLIMERA TANINA SA 4-VINILPIRIDINOM

*U okviru ovog rada sintetizovan je akrilat tanina reakcijom kalijum taninata sa akrilol hloridom. Radikalnom polimerizacijom sintetizovanog akrilata tanina i 4-vinilpiridina sintetizovan je kalemljeni polimer tanin-poli-4-vinilpiridin (Tan-PVP), koji je reakcijom sa metil jodidom preveden u tanin-1-metil-poli-4-vinilpiridinium jodid (Tan-1-Me-PVP). Elektrolizom pri konstantnom potencijalu, koji je određen metodom ciklične voltametrije, kvantitativno je zamenjen jodidni anjon iz Tan-1-Me-PVPJ sa anjonima prisutnim u osnovnom elektrolitu, Y. Izmenom osnovnog elektrolita pri elektrolizi sintetizovan je veći broj novih derivata Tan-1-Me-PVPY.*

Tanin kao prirodni proizvod upotrebljava se u medicini, kozmetici, vinarstvu, a posebno u kožarskoj industriji još od davnih vremena. Tanini, koji imaju veliki broj fenolnih hidroksilnih grupa, pokazuju afinitet prema proteinima i željezu [1], a kad se tanin imobilizira na celulozu ima sposobnost uklanjanja teških metala koji se nalaze u tragovima u alkoholnim pićima [2], kao i urana iz morske vode [3, 4].

S obzirom da su tanini kao i celuloza i lignini dostupni u prirodi, a u svojoj strukturi imaju prisutne funkcionalne grupe, to im obezbeđuje široke mogućnosti hemijskog i elektrohemijskog modifikovanja sa sasvim određenim ciljem.

Zbog toga je u okviru ovog rada u cilju modifikovanja tanina razrađena metoda sinteze akrilata tanina i njegova polimerizacija sa 4-vinilpiridinom, kao i kvaternizacija piridinskog prstena dobijenog kalemljenog polimera sa metil jodidom. Korišćenjem metode elektrolize pri konstantnom potencijalu, koja je razvijena za dobijanje derivata celuloze, lignina i nekih sintetskih polimera [5-8], jodidni anjon u sintetizovanom tanin-1-metil-poli-4-vinilpiridiniumjodidu je zamenjen sa različitim anjonima i na taj način su sintetizovani novi derivati tanina u jonskom obliku.

### EKSPERIMENTALNI DEO

#### Korišćeni materijali i instrumentalna tehnika

Tanin je proizvod firme Merck, acetonitril, akrilol hlorid i 4-vinilpiridin su proizvodi firme Aldrich i pre upotrebe su prečišćavani vakuum destilacijom. Svi korišćeni elektroliti su prečišćavani kristalizacijom iz dejonizovane vode i sušeni iznad fosforpentoksida.

Elementarna analiza je izvedena sa instrumentom firme Perkin-Elmer, model 240. IR-spektri polaznog tani-

na i dobijenih proizvoda su određivani pomoću spektrofotometra firme Perkin Elmer, model IRDMI (FTIR 1724x). Korišćena je tehnika Kbr-otpresaka.

Voltametrijska merenja su izvedena u standardnoj elektrohemijskoj ćeliji sa zasićenom kolomelovom elektrodom (SCE), platinskom protuelektrodom i poliranom platinskom disk elektrodom (2r = 2 mm) kao radnom elektrodom.

Elektrohemijsko modifikovnje derivata tanina je realizovano u elektrohemijškoj ćeliji sa dijafragmom. Kao radna elektroda je korišćena platinska mrežica (4 x 5 cm), katoda je bila od nikla, a kao referentna elektroda korišćena je kalomelova elektroda. Ćelija je priključena na instrument Controvit-Tacussel sa potenciostatom i generatorom funkcija tipa HI-TDK DT 2101 i x-y pisacem Gould Recorder 3054.

#### Sinteza akrilata tanina

Sinteza akrilata tanina je započinjana tako da se 3,2 g tanina unese u 50,0 cm<sup>3</sup> acetonitrila i ostavi da bubri jedan čas na sobnoj temperaturi. U međuvremenu se pripremi rastvor od 6,72 g kalijum-t-butilata u 50,0 cm<sup>3</sup> (MeCN) uz blago zagrevanje i doda nabubrelo taninu. Reakciona smeša se meša četiri časa na sobnoj temperaturi pri čemu se odigrava reakcija:

(1)

Nastali kalijumtaninat se ne izdvaja iz reakcione smeše, već se u nju pri sobnoj temperaturi ukapava rastvor 18,0 g akrilolhlorida u 50,0 cm<sup>3</sup> acetonitrila, a zatim se reakciona smeša uz mešanje nefluksira deset časova. Za to vreme nastaje akrilat tanina prema reakciji:

(2)

Nastali akrilat tanina se zatim filtriranjem odvaja od reakcione smeše, ispira vodom pa etanolom, metanolom i acetonom i suši pod vakuumom na temperaturi od 50° do konstantne mase.

Adresa autora: V. Bojanić, Poljoprivedni fakultet, Stepe Stepanovića 75, 78000 Banja Luka, Republika Srpska  
Rad primljen: Januar 8, 1998  
Rad prihvaćen: Decembar 29, 1999.

### Sinteza tanin–poli–4–vinilpiridina

Reakcija kalemljenja 4–vinilpiridina na akitilat tanina je izvedena tako što se prvo u 70,0 cm<sup>3</sup> acetonitrila doda 2,0 g akrilata tanina, 10,0 cm<sup>3</sup> (9,75 g) 4–vinilpiridina i 7,0 · 10<sup>-2</sup> g azoizobutironitrila (AIBN) kao inicijatora, a zatim se reakciona smeša u atmosferi azota uz mešanje zagreva 7 časova na temperaturi ključanja acetonitrila. Pri tome se pored reakcije nastajanja željenog produkta – kalemljenog polimera akrilata tanina sa 4–vinilpiridinom (Tan–PVP), odigrava i reakcija homopolimerizacije kojom nastaje poli–4–vinilpiridin.

(3)

Produkt reakcije se iz reakcione smeše izdvaja filtracijom i radi uklanjanja nastalog kopolimera ispira više puta vodom, a zatim acetonom, etanolom i metanolom i suši u vakuum sušnici na temperaturi od 50°C do konstantne mase.

### Sinteza tanin–1–metil–poli–4–vinilpiridinium jodida

Sinteza tanin–1–metilpoli–4–vinilpiridinium jodida (Tan–1Me–PVPJ) je izvedena tako što je 2,0 tanin–poli–4–vinilpiridina i 5,0 cm<sup>3</sup> (11,4 g) metil jodida dodavano u 50,0 cm<sup>3</sup> acetonitrila, a zatim je reakciona smeša zagrevana 5 časova uz mešanje pri temperaturi ključanja acetonitrila. Pri tome se odigrava reakcija:

(4)

Nastali proizvod (Tan–1 Me–PVPJ) se izdvaja iz reakcione smeše filtriranjem i ispira vodom, etanolom, metanolom i acetonom i suši u vakuum sušnici na temperaturi od 50°C do konstantne mase.

### Elektrohemijska sinteza

#### tanin–1–metilpoli–4–vinilpiridinium trifluoroacetata

U anodni deo elektrohemijske ćelije sa Pt–anodom (4 x 5 cm mrežica), Ni–katodom i zasićenom kolomelovom elektrodom se unese u 0,1 M rastvor (80,0 cm<sup>3</sup>) natrijumtrifluoroacetata u acetonitrilu i 200 mg Tan–1Me–PVPJ. Posle mešanja reakcione smeše od 60 minuta, ćelija se poveže sa izvrom struje i pri konstantnom potencijalu anode od 1,0 V i početnoj struji od 80 do 150 mA izvodi elektroliza sve dok struja ne padne na 5 do 10 mA. Zbirna reakcija nastajanja tanin–1–metil–poli–4–vinil–piridinium trifluoroacetata (Tan–1 Me–PVPCF<sub>3</sub>COO) može se prikazati jednačinom:

(5)

Nastali Tan–1 Me–PVPCF<sub>3</sub>COO se filtriranjem izdvaja iz reakcione smeše, pere vodom, etanolom, metanolom i acetonom i suši na sobnoj temperaturi. Kori-

Tabela 1. Elektrohemijska transformacija kalemljenih polimera tanina (Tan–1 Me–PVPJ)

Table 1. Electrochemical transformation of graft tanin polymers (Tan–1 Me–PVPJ)

Y <sup>-</sup> u produktu	Rastvarač/osnovni elektrolit (0,1 M)	Potencijal oskidanje/ /V vs.SCE	Karakteristične trake za Y <sup>-</sup> (KB) cm <sup>-1</sup>
ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	CH <sub>3</sub> CN/Et <sub>4</sub> NClO <sub>4</sub>	0,7	1095, 650
DF <sub>3</sub> COO <sup>-</sup>	CH <sub>3</sub> CN/CF <sub>3</sub> COONa	1,0	1683, 1204, 834
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	CH <sub>3</sub> CH/H <sub>2</sub> O <sub>(9:1)</sub> NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub>	1,0	1380
p – TsO <sup>-</sup>	CH <sub>3</sub> CN/Et <sub>4</sub> Np – TsO	0,7	1191, 811
Bf <sub>4</sub> <sup>-</sup>	CH <sub>3</sub> CN/Bu <sub>4</sub> NBF <sub>4</sub>	0,7	1120, 1080
Pf <sub>6</sub> <sup>-</sup>	CH <sub>3</sub> CN/Bu <sub>4</sub> NPF <sub>6</sub>	0,7	841, 558

šćenjem iste aparature na već opisani način, polazeći od Tan–1Me–4–PVPJ su samo izmenom osnovnog elektrolita sintetizovani sledeći derivati polimera tanina i 4–vinilpiridina: Tan–1 Me–PVPBF<sub>4</sub> (taninski–1–metil poli–4–vinilpiridinijev tetra fluoroborat) i Tan–1 Me–PVPClO<sub>4</sub> (taninski–1–metil poli–4–vinilpiridinijev perchlorat), Tan–1 Me–PVPP–TsO (taninski–1–metil poli–4–vinilpiridinijev fosilat), Tan–1 Me–PVPPF<sub>6</sub> (taninski–1–metil poli–4–vinilpiridinijev heksafluorofosfat), Tan–1 Me–PVPCl (taninski–1–metil poli–4–vinilpiridinijev hlorid) i Lig–1Me–PVPNO<sub>3</sub> (taninski–1–metil poli–4–vinilpiridinijev nitrat). U tabeli 1 su navedeni podaci o vrsti i koncentraciji korišćenih elektrolita, kao i potencijal anode pri sintezi navedenih derivata polimera tanina i 4–vinilpiridina.

Na slici 1 se vidi da ciklični voltamogrami Tan–1 Me–4PVPJ i 1–metil–γ–pikolinium jodid imaju isti oblik i po dva anodna strujna talasa. Prvi anodni strujni maksimum odgovara potencijalu od 0,35, a drugi, potencijalu od 0,65 V u odnosu na SCE.

Povećanje struje maksimuma anodnih talasa (slika 1a) je posledica reakcije jonske izmene:

(6)

Što je duže vreme odigravanja reakcije (6) povećava se i količina oslobođenog jodida, koja je proporcionalna struji maksimuma prvog anodnog talasa na cikličnom voltamogramu. Za rastvore sintetizovanog Tan–1Me–PVPJ u acetonitrilu u prisustvu različitih elektrolita, pri različitim vremenima odigravanja reakcije jonske izmene, dobijena su rezultati koji su prikazani na slici 2.

Krive prikazane na slici 2 ukazuju da se ravnotežno stanje reakcije jonske izmene jodidnih iona sa različitim anionima dostiže posle različitih vremena odigravanja reakcije i da zavisi od vrste aniona.

Iz rezultata prikazanih na slici 2 izračunavana je količina jodida istisnutog iz Tan–1 Me–PVPJ pri dostizanju ravnoteže sa različitim anionima. Y<sup>-</sup>, korišćenjem kalibracionog dijagrama struja maksimuma prvog anodnog ta-

Slika 1. Ciklični voltamogrami na Pt-elektrodi (2,1 mm) pri brzini od 0,1 Vsp-1 d u CH<sub>3</sub>CN (0,1 M)-Et<sub>4</sub>NCIO<sub>4</sub>

a) Tan-1Me-PVPJ (14,5 mg) u različitim vremenskim intervalima  
b) 1-metil-gama-pikolinijum jodid (1 μA)

Figure 1. Cyclic voltamograms on a Pt-electrode (2,1 mm) at an rate of 0,1 Vs<sup>-1</sup> in CH<sub>3</sub>CN (0,1 M)-Et<sub>4</sub>NCIO<sub>4</sub>

a) Tan-1 Me-PVPJ at various time intervals  
b) 1-methyl-picoline iodide (1 μA)

lasa, vreme, dobijenog pri određivanju cikličnih voltamograma za različite koncentracije 1-metil-γ-pikolinijum jodida u rastvoru [6]. Na osnovu tako određenih ravnotežnih koncentracija jodidnih jona izračunate su konstante ravnoteže za reakcije prikazne jednačinom (6) (tabela 2).

$$K = \frac{[\text{Tan-1Me-PVPClO}_4][\text{J}^-]}{[\text{Tn-1Me-PVPJ}][\text{ClO}_4^-]} \quad (7)$$

Tabela 2. Brojne vrednosti konstante ravnoteže za reakciju jonske izmene (Tan-1 Me-PVPJ) (jed. 6)

Table 2. Numerical values of the equilibrium constant of ionic exchange (Tan-1 Me-PVPJ) (eq. 6)

Y	K x 10 <sup>+3</sup>
CF <sub>3</sub> COO <sup>-</sup>	5,3
ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	5,1
Bf <sub>4</sub> <sup>-</sup>	4,8
No <sub>3</sub> <sup>-</sup>	4,2
Cl <sup>-</sup>	3,9
Pf <sub>6</sub> <sup>-</sup>	3,2
p - TsO <sup>-</sup>	3,0

Slika 2. Zavisnost struje maksimuma prvog anodnog talasa od vremena odigravanja jonske izmene (jed. 6) za različite osnovne elektrolite. Koncentracija elektrolita 0.10 M osim za NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> (0,025 M)

Figure 2. The influence of time on the rate of ionic exchange of Tan-1 Me-PVPJ (14,5 mg) with the corresponding basic electrolytes (0,1 M, except for NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> C = 0,025 M)

U principu, reakcija jonske izmene (jed. 6) se može voditi tako da se odigrava isključivo sa leva na desno u slučaju kada se iz reakcione smeše uklanjaju jodidni ioni, a to je ostvareno elektrohemijom nastalih jodidnih iona. Preparativna anodna oksidacija nastalih jodidnih iona je realizovana u elektrohemijskoj ćeliji sa dijafragmom na anodi od platinske mrežice, pri konstantnom potencijalu, na način kao što je to opisno u eksperimentnom delu.

Elektroliza je prekidana kada struja padne ispod 10 mA. Nastali derivat kalemljenog polimera tanina sa 4-vinilpiridinom se zatim filtriranjem izdvaja iz reakcione smeše, pere vodom, etanolom, metanolom i cetonom i suši na sobnoj temperaturi.

Opisana elektrohemijaska modifikacija Tan-1Me-PVPJ u cilju dobijanja različitih derivata tanina u jonskom obliku se može prikazati reakcijom:

Rastvaranjem dobijenih proizvoda u acetonitrilu i snimanjem cikličnih voltamograma u prisustvu različitih anionskih vrsta nisu uočeni anodni strujni talasi karakteristični za oksidaciju jodidnih jona. To praktično znači da su na opisani način jodidni joni iz Tan-1 Me-PVPJ kvantitativno zamenjeni anionom prisutnim u osnovnom elektrolitu. U tabeli 1 su prikazane brojne vrednosti potencijala anode pri kojima je izvedena modifikacija kalemljenih polimera tanina i 4-vinilpiridina, kao i karakteristične vrednosti za apsorpciju u kopolimer uvedenih anjona. Prikazanim rezultatima je na primeru tanina pokazano da se primenom jednostavne elektrohemijske metode mogu dobiti različiti derivati kalemljenih polimera tanina sa 4-vinilpiridinom u jonskom obliku.

## ZAKLJUČAK

U okviru ovog rada razrađena je metoda sinteze akrilata tanina i radikalne kopolimerizacije akrilata tanina sa 4-vinilpiridinom i sintetizovan Tan-PVP. Reakcijom Tan-PVP sa metiljodidom sintetizovan je Tan-1 Me-PVPJ. Meodom ciklične voltametrije ispitano je elektrohemijsko ponašanje Tan-1 Me-PVPJ i pokazano da se elektrolizom pri konstantnom potencijalu može izvršiti kvantitativna zamena jodidnog anjona sa anjonom prisutnim u osnovnom elektrolitu. Na taj način je razvijena jednostavna elektrohemijska metoda modifikovanja kalemijenih kopolimera tanina i 4-vinilpiridina.

## LITERATURA

[1]

- T. Watanabe, T. Mori, N. Sahata, K. Tamashite, T. Tosa, Y. Chibota, Y. Nunakava, S. Shiinoki, Hako, Kogaku Kaishi, **57d** (1979) 141.
- [2] I. Chibota, T. Tosa, T. Mori, T. Watanabe, N. Sakota, *Enzyme Mikrob. Technol.*, **8** (1986) 130.
- [3] A. Nakajima, T. Sakaguchi, *J. Chem. Technol. Bioteknikal.*, **40** (1987) 223.
- [4] T. Sakaguchi, A. Nakajima, *Sep. Sci. Technol.*, **22** (1987) 1609.
- [5] R. Tabaković, E. Gunić, R. Tabaković, M. Zupan, *Electrochim. Acta*, **37** (1992) 751.
- [6] V. Bojanić, *Doktorska disertacija, Tehnološko-metalurški fakultet, Beograd, 1994.*
- [7] V. Bojanić, S. Jovanović, R. Tabaković, I. Tabaković, *J. Appl. Polym. Sci.*, **60** (1996) 1719.
- [8] V. Bojanić, I. Tabaković, S. Jovanović, *Hem. ind.* **52** (1998) 290.

## SUMMARY

### THE SYNTHESIS AND ELECTROCHEMISTRY OF GRAFT POLYMERS OF TANIN AND 4-VINYL PYRIDINE

(Scientific paper)

Vaso Bojanić<sup>1</sup>, Slobodan Jovanović<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Faculty of Agriculture, Banja Luka, Republika Srpska

<sup>2</sup>Faculty of Technology and Metallurgy, Belgrade, Yugoslavia

The polymer of tanin and 1-vinyl pyridine (Tan-PVP) was synthesised by reacting tanin acrylate, obtained from sodium taninate and acryloyl chloride, followed by the grafting of 4-vinyl pyridine to tanin acrylate.

The grafting reaction was initiated by azodi (isobutyronitrile)(AIBN) in acetonitrile as a solvent in a nitrogen atmosphere at the boiling point of the solvent.

By reacting Tan-PVP with methyl iodide, the iodide of the methylated graft polymer, Tan-1 Me-PVPJ, was obtained. The iodide anion from Tan-1 Me-PVPJ was quantitatively substituted by anions present in the electrolyte. The substitution was performed by electrolysis at a constant potential which was previously determined by cyclic voltammetry. In this way new tanin derivatives in the ionic form were synthesised. All the reactions on tanin were followed by IR spectroscopy. The iodide content in Tan-1 Me-PVPJ was determined coulometrically at constant potential.

Key words: tanin • polymer • tanin-poly-4-vinyl pyridine electrolysis.

Ključne reči: tanin • polimer tanina • tanin-poli-4-vinilpiridin • elektroliza.

