
Povzetek

Po postopku, znanem iz literature, smo sintetizirali poli(tiofen-3-il očetno kislino) (PTAA) in jo okarakterizirali. Vzorec PTAA smo raztopili v raztopinah različnih alkalijskih hidroksidov in tako uravnali stopnjo nevtralizacije, da so bile ionizirane skoraj vse karboksilne skupine na polionu.

Izmerili smo koncentracijsko in temperaturno odvisnost električne prevodnosti vodnih raztopin alkalijskih soli PTAA in iz njih izračunali ekvivalentne molske prevodnosti (Λ) soli PTAA. Izmerjeno koncentracijsko odvisnost Λ smo primerjali z vrednostmi, ki jih predvideva Manningova teorija. S kombinacijo meritev električne prevodnosti vodnih raztopin alkalijskih soli PTAA in transportnih števil polionske konstituyente v teh raztopinah smo izračunali koncentracijsko odvisnost deleža prostih alkalijskih protionov v proučevanih raztopinah. Koncentracijsko območje izmerjenih deležev prostih alkalijskih protionov smo razširili proti višjim koncentracijam z meritvijo koeficientov lastne difuzije teh ionov z NMR-spektroskopijo. Z NMR-spektroskopijo smo določili tudi koncentracijsko odvisnost deleža prostih protionov v raztopinah tetraalkilamonijevih soli PTAA. Izmerjene deleže prostih alkalijskih protionov smo primerjali z deleži, izračunanimi na podlagi Manningove teorije in z rešitvijo Poisson-Boltzmannove enačbe v celicah različnih simetrij, ter deleži prostih protionov, izračunanimi na podlagi teorije skaliranja.

V izotermnem titracijskem kalorimetru smo izmerili razredčilne toplote vodnih raztopin alkalijskih in tetraalkilamonijevih soli PTAA ter toplote mešanja vodnih raztopin alkalijskih soli PTAA z raztopinami alkalijskih in tetraalkilamonijevih kloridov. Razredčilne toplote so močno odvisne od vrste proučevane soli, toplote mešanja pa so odvisne tako od vrste protiona, prisotnega v raztopini, kot tudi od vrste dodane soli. Da bi lahko bolje pojasnili dogajanje v raztopini polielektrolita pri dodatku enostavne soli, smo z uporabo NMR-spektroskopije določili koeficiente lastne difuzije poliona in protionov pri procesu mešanja vodne raztopine litijeve soli PTAA z raztopinami alkalijskih in tetraalkilamonijevih kloridov. Podatke o načinu vezanja različnih protionov smo poskušali dobiti s kombinacijo meritev spektra NOESY in simulacij dinamike molekul.

Pokazali smo, da je delež na PTAA vezanih alkalijskih protionov v okviru merilne na-

pake neodvisen od vrste alkalijskega protiiona, medtem ko v primeru tetraalkilamonijevih protiionov stopnja vezanja narašča z naraščanjem dolžine alkilnih verig. Vrednosti toplot mešanja so povezane s hidratacijsko entalpijo dodanega protiiona. Pri dodajanju alkalijskih kloridov se z naraščanjem hidratacijske entalpije dodanega protiiona toplota mešanja znižuje. Če pa dodamo tetraalkilamonijeve protiione z naraščanjem njihove hidratacijske entalpije narašča toplota mešanja. Spremenjen trend je lahko posledica vnosa hidrofobnih skupin v raztopino, lahko pa nakazuje na možnost, da so interakcije med tetraalkilamonijevimi protiioni in PTAA drugačne od interakcij med alkalijskimi protiioni in PTAA. Na podlagi simulacij dinamike molekul lahko sklepamo, da so opažene razlike posledica hidrofobnih interakcij med alkilnimi verigami tetraalkilamonijevih protiionov in aromatskimi obroči PTAA.

Ključne besede: poli(tiofen-3-il očetna kislina), konjugirani polielektroliti, vpliv lastnosti ionov, električna prevodnost vodnih raztopin, transportno število, vezanje ionov, kalorimetrija, razredčilne toplote/entalpije, toplote/entalpije mešanja, koeficienti lastne difuzije, NMR-spektroskopija