

En polymer og et netværk

Organisering af et system ved netværksdannelse mellem metalioncentre og organiske broer medfører ofte nye og/eller ændrede egenskaber af fysisk/mekanisk eller kemisk karakter. Her præsenteres et klassisk »netværks«-forsøg og en ny udgave med PVA-polymerer og borationer. Den ny udgave giver en thermochrom gel

Af ph.d.-stipendiat, cand.scient. Torben Birk, Kemisk Institut, Københavns Universitet

Sammenkædes metalcentre i ordnede strukturer med forskellige organiske linkere, fås en form for »uorganisk plast«. Sker ordningen i 2 dimensioner taler man om en koordinationspolymer og i 3 dimensioner om et molekylærnetværk.

Koordinationspolymerer og molekylærnetværksstrukturer er, pga. deres potentiale som gasadsorbenter, katalysatorer, biometika og lignende, genstand for stor forskningsmæssig interesse [1]. Forskningsområdet danner bro mellem den organiske og uorganiske verden ved metalionernes varierende koordinationsgeometrier og reaktivitet kombineret med den organiske kemiske strukturelle fleksibilitet samt reaktivitet gennem forskellige funktionelle grupper.

Netværk af PVA-polymer og borationer

Et eksempel på organisering ved netværksdannelse og deraf følgende nye egenskaber ses ved krydsbinding af polymeren polyvinylalkohol (PVA) med borationer, $[B(OH)_4]^-$ (kaldet »linkeren«) [2].

Krydsbinding mellem forskellige polymerkæder (fri drejelighed i carbonskelet) resulterer i dannelsen af en viscoelastisk gel med et betydeligt vandindhold. Forsøget er en »klassiker«, og der findes henvisninger mange steder, både i øvelsesvejledninger til gymnasiebrug og på forskellige kemihjemmesider [3].

I det følgende præsenteres det »klassiske« og et nyt forsøg. I den ny udgave fås en thermochrom [4] gel.

Demonstrationsforsøg:

- *Der skal bruges:*

- Polyvinylalkohol (f.eks. Fluka 49'000)
- Natriumtetraborat (Borax, $Na_2[B_4(OH)_4O_3] \cdot 8H_2O$)
- Phenolphthalein (Merck)

- *Fremgangsmåde: Den »klassiske« PVA-gel*

Følgende to opløsninger (relativt holdbare) fremstilles indledningsvist:

- PVA-opløsning (»Polymeren«)
40 g polyvinylalkohol (PVA) opløses under omrøring og opvarmning (under kogepunktet) i 1000 mL demineraliseret vand. PVA'en opløses kun langsomt og fuldstændig opløsning tager 3-4 timer.
- Borax-opløsning (»Linkeren«)
5 g borax opløses i 100 mL demineraliseret vand ved svag opvarmning.

Borax-opløsningen sættes til PVA-opløsningen under kraftig omrøring med en glasspatel, hvorved en tyktflydende gel dannes. Gelen bliver mere viskøs ved henstand.



»En polymer og et netværk«, den thermochrome gel af polyvinylalkohol (PVA) krydsbundet med borationer, $[B(OH)_4]^-$.

- *Fremgangsmåde: Den thermochrome PVA-gel*

Samme fremgangsmåde som ved det klassiske forsøg, men med følgende ændring: En spatelfuld phenolphthalein opløses i ca. 2 mL absolut ethanol ved kortvarig opvarmning og sættes til PVA-opløsningen før borax-opløsningen.

Ved tilsætningen af borax-opløsningen til PVA-opløsningen dannes en rød gel. Afkøling på et is/vandbad eller bedre en is/natriumchlorid-kuldeblanding resulterer i en reversibel af-farvning af gelen [5].

SKANLAB **MM 301 Svingmølle**



Retsch
Reproducerbar formaling
og kornstørrelsesanalyse

Velegnet til
nedbrydning
af biologiske
celler i f.m.
DNA/RNA
undersøgelser.

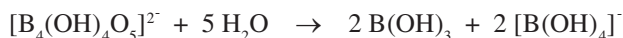
Tlf. 47 38 10 14 www.skanlab.com

- Affald:

Overskydende opløsninger hældes i vasken (skyl efter!), mens PVA-slimet smides i skraldespanden.

Hvad sker der:

Linkeren fremstilles ved opløsning af »borax«, der traditionelt benyttes til nøjagtig indstilling af saltsyre. Ved hydrolyse af borax dannes der ækvimolære mængder borsyre, $B(OH)_3$ og borationer, $[B(OH)_4]^-$.



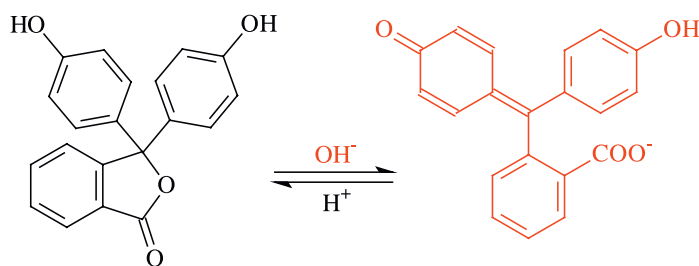
Borsyre er en meget svag syre, der indgår i følgende protolyse-reaktion:



Systemets pH-værdi er lig $pK_a = 9,2$. Borsyre/borat/puffer-systemet kan benyttes ved farvning af gelen ved tilsætning af en passende syre/base-indikator som f.eks. phenolphthalein, 3,3-bis-(*p*-hydroxyphenyl)phthalid (omslag: pH = 8,0-10,0), se figur 1.

Bindingstypen i gelen mellem PVA-polymeren og borat-linkeren kan tænkes at være af hydrogenbindingskarakter (I), koordinativ karakter (II) eller en intermediær form mellem de foregående to, se figur 2.

De eksakte bindingsforhold er ikke afklarede. De reversible thermochrome egenskaber fra intens rød til farveløs, som den phenolphthalinholdige gel udviser, kan tyde på, at systemets bindingsforhold får en mere koordinativ karakter ved afkøling, idet pH-værdien ændres mod større surhed ved afkøling.

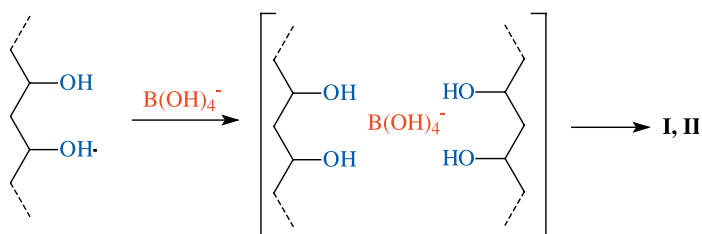


Farveløs (sur) form

Rød (basisk) form

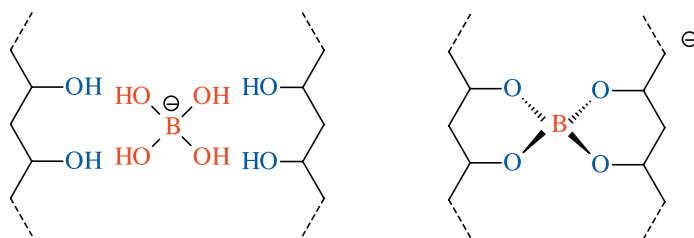
Figur 1. Syre/base-indikatoren phenolphthalein.

At den thermochrome effekt ikke skyldes en simpel temperatur-afhængig forskydning af borsyre/borat/puffersystemet ses ved afkøling af en blanding uden PVA.



I
Hydrogenbinding

II
Koordinativ binding



Figur 2 og 3: Mulige bindingsforhold i netværk af PVA-polymerer og borationer.

Taksigelser:

En stor tak til Jesper Bendix for ideer og eksperimenter ved køkkenbordet.

E-mail-adresse

Torben Birk: Birk@kiku.dk

Referencer

1. Kitagawa, S.; Noro, S. Comprehensive Coordination Chemistry II, **2004** vol. 7, 231-261 afsnittet: Coordination Polymers: Infinite Systems.
2. Casassa, E. Z. et al. *J. Chem. Ed.* **1986**, 63, 57
3. Shakhshiri, B. Z. Chemical Demonstrations, A Handbook for Teachers of Chemistry, **1989** vol.3, 362-363. Ved søgning på internettet f.eks. Google-søgning »PVA and slime«
4. Ifølge »IUPAC Compendium of Chemical Terminology« 2. udgave (1997) defineres thermochromi som: »A thermally induced transformation of a molecular structure or of a system (e.g. of a solution), thermally reversible, that produces a spectral change, typically, but not necessarily, of visible colour«.
5. Temperaturen nødvendig for fuldstændig affarvning af gelen afhænger af den tilstedeværende koncentration af phenolphthalin.

GMP-authorised contract laboratory

We look forward to testing your

- Pharmaceuticals
- Herbal medicinal products
- Clinical and pre-clinical samples
- Raw materials and intermediates

with respect to

- Chemical composition (by HPLC, GC, GCMS, LCMS, AAS, IR, EA...)
- Microbiological status
- Dissolution
- Stability
- LAL

by pharmacopeia methods or methods developed and validated by ourselves

DB Lab A/S is a member of BioteamSouth.

DB Lab
 Stenhuggervej 22
 DK-5230 Odense M
 Denmark
 Tel: +45 6593 2920
 www.dblab.dk