

Abstrakt

V rámci disertační práce byla věnována pozornost katalytické polymerizaci anilinu a částečně i substituovaných anilinů katalytickým systémem $\text{FeCl}_3/\text{H}_2\text{O}_2$. Do mechanismu polymerizace se, na základě získaných experimentálních dat, zapojují jak Fe^{3+} ionty, tak HO^\bullet radikály, které společně tvoří synergický systém. Katalytický systém $\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2$, často označovaný jako Fentonův systém, dokáže značně snížit kontaminaci vznikajících polyanilinů vedlejšími reakčními produkty, ke které ve značné míře dochází při stechiometrické oxidační polymerizaci. Katalyticky připravované polyaniliny však vykazují sníženou vodivost, což je patrně způsobeno vedlejšími reakcemi radikálů, které jsou nedílnou součástí Fentonova systému. Katalytická polymerizace anilinu systémem $\text{FeCl}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ probíhá kinetikou cca druhého řádu vzhledem k anilinu a poskytuje polymer dobrých vlastností pouze tehdy, když je $[\text{H}_2\text{O}_2]$ v reakční směsi nízká, tj. poměr $[\text{H}_2\text{O}_2]/[\text{anilin}]$ je menší než stechiometrický. Při vyšších než stechiometrických poměrech $[\text{H}_2\text{O}_2]/[\text{anilin}]$ vnikají polyaniliny s nižší vodivostí a odlišnými spektroskopickými vlastnostmi. Morfologii takto připravených polyanilinů dominují větší částice. Překvapivě není příčinou odlišných vlastností přílišná oxidace polymeru, tj. jeho přeměna na pernigranilinový oxidační stav. Závislost rovnovážného potenciálu reakční směsi na reakčním čase vykazovala ve všech případech inflexi, která indikovala spotřebování H_2O_2 v reakční směsi. Celková spotřeba peroxidu vodíku převyšovala množství potřebné pro polymerizaci, což prokazuje částečný rozklad H_2O_2 ionty Fe^{3+} . UV/vis a rezonanční Ramanova spektra polyanilinů připravených systémem $\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2$ měřená po jejich vystavení vodnému roztoku amoniaku naznačují neúplnou deprotonizaci, což prokazuje částečné auto-dotování těchto polymerů. Na základě IR a NMR spekter se míra auto-dotování jeví poměrně malá. Předpokládáme, že auto-dotování polyanilinu má svůj původ ve fenolických OH skupinách, které se váží nejen na rostoucí řetězce, ale i na řetězce již polymerizačně neaktivní, což vyplynulo z obdobné změny vlastností polyanilinu připraveného peroxodisíranem amonným po jeho vystavení studovanému katalytickému systému. Naše hypotéza, že při postupném přidávání H_2O_2 do reakční směsi bude snížena koncentrace strukturních defektů ve vznikajícím polymeru, se naplnila pouze z části. Srovnání IR a Ramanových spekter polyanilinů připravených peroxodisíranem amonným při 0°C a za laboratorní teploty ukázalo, že ve struktuře polymeru připraveného za laboratorní teploty jsou patrné stejné strukturní defekty jako v katalyticky připravených polyanilinech.

Klíčová slova:

Katalýza, polyanilin, katalytická oxidace, reakční mechanismus