



OPONENTSKÝ POSUDOK

Doktorandská dizertačná práca Mgr. Michal Bláha “Katalytická príprava polyanilínů”

Dizertant Mgr. Michal Bláha si za cieľ svojej dizertačnej práce zvolil preskúmanie katalytického systému $\text{Fe}^{3+} / \text{H}_2\text{O}_2$ (Fentonov systém) na vlastnosti pripraveného polyanilínu. Použitie tohto katalytického systému pri chemickej syntéze anilínu nebolo dôkladne prebádané, preto hlavným cieľom predkladanej práce bolo dôkladné a systematické preštudovanie tejto reakcie s cieľom získať nové poznatky o mechanizme katalytickej polymerizácie anilínu systémom $\text{Fe}^{3+} / \text{H}_2\text{O}_2$ a o štruktúre pripraveného polyanilínu, ktorý sa svojimi vlastnosťami líši od polyanilínu pripraveného klasickým spôsobom, keď sa monomér oxiduje peroxidisíranom amónnym v kyslom prostredí.

Úvod tvorí literárny prehľad, ktorý je rozdelený do šiestich podkapitol. Autor v ňom prehľadne uvádza jednotlivé formy polyanilínu (PANI) a ich vznik, popis UV-vis spektier anilínov a substituovaných anilínov. Snáď väčší rozsah by si zaslúžila podkapitola Aplikácie polyanilínů. V ďalšej časti výstižne popísal syntézu polyanilínu metódami chemickej oxidačnej polymerizácie. V týchto častiach autor sumarizuje poznatky týkajúce sa použitia najbežnejších oxidačných činidiel, peroxidisíranu amónneho a chloиду železitého a uvádza aj schémy prípravy PANI týmito oxidantami. Katalytická príprava PANI je popísaná v separátnej časti veľmi výstižne. Obyčajne katalytické systémy pozostávajú z dvoch zložiek: redoxné aktívneho katalyzátora, ktorým je prechodný kov, prípadne enzým zo skupiny peroxidázy, a sekundárneho oxidantu, ktorý sa premieňa na vodu. Sekundárnym oxidantom býva najčastejšie peroxid vodíka, ozón, alebo vzdušný kyslík. Uvádza z literatúry známe príklady takýchto systémov ako sú: $\text{Cu}^{2+} / \text{O}_2$, $\text{Fe}^{3+} / \text{O}_3$, Fe^{3+} porfyrín/ H_2O_2 a ďalšie.

V časi Výsledky a diskusia je prezentovaný rozsiahly experimentálny materiál súvisiaci s prípravou polyanilínu a substituovaných polyanilínov pomocou Fentonovho katalytického systému. Študoval podrobne závislosť štruktúry polyanilínu na pomere peroxid vodíka/anilín, a vplyv postupného pridávania peroxidu vodíka na vlastnosti pripraveného PANI použitím rôznych spektrálnych metód, najmä FTIR, Ramanovej a UV-vis spektroskopie.

Prezentovaná forma výsledkov v grafickej ale aj tabuľkovej forme je prehľadná, vyskytli sa tu len drobné nedostatky, napr. na Obr. 25 a 26 je uvedených príliš veľa spektier, čo môže na čitateľa pôsobiť neprehľadne. Závery práce sú spracované na veľmi dobrej úrovni. Citovanú literatúru tvorí viac ako 100 odkazov na aktuálne práce súvisiace so študovanou problematikou. Prácu dopĺňujú tri výjdené publikácie, ktoré spolu s dodatkami poskytujú k jednotlivým študovaným problémom výborný prehľad.

K práci mám niekoľko pripomienok, otázok a námetov do diskusie:

1. Str. 8, autor uvádza: „Polyaniliny pripravené stechiometrickými oxidačnými činidly jsou při svém vzniku vždy kontaminovány redukovanou formou oxidantu. Při polymerizaci peroxodisíranem amonným dochází ke kontaminaci vznikajícího polymeru hydrogensíranem amonným, v případě chloridu železitého pak chloridem železnatým.“ Je to nepřesné vyjádření. Vplyvom rôznych štruktúrnych porúch v reťazci PANI a v dôsledku presieťovania sa vytvára kladný náboj, ktorý musí byť vyvážený aniónom pochádzajúcim z oxidačného činidla, ktorý je dopantom daného polyméru. Produkty redukcie sa z pripraveného PANI odstátia filtráciou a defacto vo výslednom produkte sa po vysušení nenachádzajú. Z filtrátu sa dajú spracovať na ďalšie použitie.

2. V časti vplyv substitúcie anilínu sa oxidačným systémom $\text{Fe}^{3+} / \text{H}_2\text{O}_2$ a pre porovnanie aj použitím $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ pripravili polyanilín (PANI), poly(2-chloranilín) (PCANI) a poly(2-methoxyanilín) (POMA). Pri použití tohto oxidačného systému sa dosiahli podobné výťažky polymerizácii. Chýba však hodnota elektrickej vodivosti pre poly(2-chloranilín). Môžete túto hodnotu doplniť?

3. Pri štúdiu štruktúry polyanilínu na r -pomere peroxid vodíka/anilín sa pomocou SEC chromatografie určovali molekulové hmotnosti pripravených PANI vzhľadom k PMMA štandardom. Pri nízkych r sa získali relatívne vysoké M_p (Obr. 12) a aj dobré elektrické vodivosti, ako to uvádza Tab. 4. Ako sa dá vysvetliť tento fakt?

4. Aj štúdium morfológie pomocou skenovacieho elektrónového mikroskopu potvrdilo štruktúrne rozdiely PANI pripravených pri rôznych r (pomeroch peroxid vodíka/anilín), bolo by vhodné doplniť štúdiu o obrázok morfológie PANI pripraveného klasicky, použitím peroxodisírane amónneho v kyslom prostredí. Podobne pre vysvetlenie zmien elektrickej vodivosti na r by výsledky elementárnej analýzy alebo XPS analýzy produktov mohli poskytnúť dôkaz o preoxidovaní pripravených ES foriem PANI.

Uvedené pripomienky neznižujú celkovú úroveň práce. Autor publikoval tri články súvisiace s riešenou problematikou v CC časopisoch a ďalší sa pripravuje. Okrem toho je spoluautorom ďalšieho článku v Macromolecular Chemistry and Physics a podieľal sa na príprave skrípt „Příklady z obecní chemie.,,

Záver

Konštatujem, že stanovené ciele práce boli v plnom rozsahu splnené. Dizertant ukázal, že je schopný vykonávať samostatný výskum v uvedenom smere, zhodnotiť výsledky, vytvoriť zodpovedajúce závery a publikovať dosiahnuté výsledky svojej vedeckej práce.

Dizertačná práca Mgr. Michala Bláhy spĺňa požiadavky kladené na doktorskú dizertačnú prácu a preto navrhujem aby bola prijatá k obhajobe a aby po zodpovedaní otázok a pripomienok bola menovanému **Mgr. Michalovi Bláhovi** udelená vedecko-akademická hodnosť

“philosophiae doctor (PhD.)”.

V Bratislave, 19.2.2012



Ing. Mária Omastová, DrSc.
E-mail: maria.omastova@savba.sk
Tel.: +421-2-3229 4312