

## POSUDEK oponenta

na Dizertační práci Mgr. MICHALA BLÁHY

### „Katalytická příprava polyanilinů“

Předkládaná Dizertační práce Mgr. Michala Bláhy je zaměřena na katalytickou polymeraci anilinu a částečně i substituovaných anilinů katalytickým systémem na bázi chloridu železitého a peroxidu vodíku. Vzhledem k tomu, že tento tzv. Fentonův systém dokáže značně snížit obsah vedlejších produktů obsažených ve standardně získaných polyanilinech připravených oxidací peroxodvojsíranem amonným, a navíc je tato metoda doposud v literatuře nepříliš probádaná, považuji zvolené téma disertace za vědecky vhodné a z praktického i teoretického hlediska přínosné.

Práce je napsána stručným a výstižným jazykem, zahrnuje velké množství experimentálních výsledků a jejich podrobnou diskusi. Je rozdělena do dvou větších celků: samotné práce (62 stran) a tří příloh (vlastních publikací autora). Práci předchází abstrakt v českém a anglickém jazyce, dále následuje Obsah (zde bych uvítala pro přehlednost číslování jednotlivých kapitol) a Seznam používaných zkratk (pro úplnost bych tam zahrнула i zkratku UV/vis). Vysoce hodnotím snahu autora o důsledné používání odpovídajících českých termínů všech používaných pojmů, i když některé z nich nejsou v české odborné komunitě běžné (např. dotování, protolytická přeměna, protonizace, peroxodisíran, škorpionát?). Kladně hodnotím též používání správné chemické terminologie, což rovněž není v dané problematice běžné.

V úvodní kapitole (Literární přehled) je popsán studovaný vodivý polymer - polyanilin, jeho formy, příslušná UV/vis spektra a jeho nejdůležitější aplikace. Stručně jsou zmíněny substituované polyaniliny, rovněž studované autorem. Největší pozornost je věnována přípravě polyanilinu metodami chemické oxidační polymerace a jeho katalytické přípravě. Po této kapitole následují Cíle práce, z nichž nejdůležitějším bylo důkladné a systematické prostudování mechanismu katalytické polymerace anilinu systémem na bázi chloridu železitého a peroxidu vodíku. Bohatý přehled všech používaných chemikálií, samotné polymerace a hlavně metod studia jejího průběhu a široký záběr metod charakterizace získaných produktů uvedený v Experimentální části (rovnovážný potenciál, pH a teplota, kapilární zónová elektroforéza, UV/vis, IR a Ramanova spektroskopie, chromatografie, elektrická vodivost, atd.) svědčí o širokém rozhledu a erudici autora jak v chemické přípravě tak i následném samostatném studiu produktů oxidační reakce. Tyto znalosti jistě zúročí ve své budoucí vědecké praxi, jejíž zvládnutí touto Dizertační prací již osvědčil.

Nosnou částí celé práce je kapitola Výsledky a diskuze, která je rozdělena do pěti podkapitol, odpovídajících hlavním problémům, řešeným autorem při plnění výše uvedených cílů práce. Prvním z nich je studium reakčního mechanismu a průběhu polymerace anilinu systémem na bázi chloridu železitého a peroxidu vodíku. Jsou v ní podrobně a srozumitelně odvozeny informace o roli obou komponent Fentonova systému, iontů  $Fe^{3+}$  a  $HO\cdot$  radikálů. Názorně jsou zde rozebrány výsledky rozsáhlé publikace autora v prestižním mezinárodním časopise *Synthetic Metals*. Ve druhé podkapitole jsou podrobně studovány vlastnosti polyanilinů připravených systémem na bázi chloridu železitého a peroxidu vodíku a vliv substituce anilinu. Jsou v ní diskutovány výsledky práce rovněž publikované v časopise *Synthetic Metals*, ve které je uchazeč druhým spoluautorem. Ve třetí podkapitole je hlavním tématem studium závislosti struktury polyanilinu na poměru peroxid vodíku/anilin. Diskuze výsledků je rovněž součástí rozsáhlé práce autora ve výše zmíněném časopise *Synthetic Metals*. Ve čtvrté podkapitole je studován vliv systému na bázi chloridu železitého a peroxidu

vodíku na vlastnosti polyanilinu připraveného oxidací anilinu peroxodvojsíranem amonným. V poslední poměrně rozsáhlé podkapitole je studován vliv postupného přidávání peroxidu vodíku na vlastnosti vznikajícího polyanilinu. Výsledky posledních dvou podkapitol nebyly dosud publikovány. Výsledky práce jsou shrnuty kapitole Závěr. Poslední kapitolou je rozsáhlý seznam použité literatury.

Moje hodnocení odborné úrovně předkládané práce usnadňuje fakt, že klíčové výše uvedené výsledky byly publikovány v recenzovaných mezinárodních časopisech a prošly tudíž náročnou mezinárodní oponenturou. Musím též zmínit i fakt, že problematika struktury a vlastností polyanilinu jsou ve světě stále živě diskutovány a různé skupiny je interpretují rozdílným způsobem. Velmi oceňuji snahu autora o vlastní přístup k jejich řešení a provedení řady originálních experimentů. Vysoce hodnotím rozsáhlou rešeršní práci, spojenou nejen se studiem syntézy, ale i charakterizací získaných produktů zejména UV/vis, infračervenou a Ramanovou spektroskopií.

Vlastní práce má kvalitní grafickou úpravu, pěkné členění a je napsána srozumitelným a výstižným jazykem. Užívá správné terminologie z oblasti chemie, fyziky a spektroskopie, správných značek veličin a jejich jednotek. Kladně hodnotím též velké množství citací z poměrně nedávné doby, což svědčí o aktuálnosti řešené problematiky.

V souvislosti se studiem předkládané práce vznikla celá řada připomínek a dotazů, které nijak nesnižují úroveň předkládané práce, mohou však vyvolat zajímavou diskusi během její obhajoby:

#### Literární přehled

Obr. 2 na str. 4 – není uvedeno, v jakém rozpouštědle byla UV/vis spektra měřena.

Příprava polyanilinu: str. 5, poslední odstavec – není uvedeno, za jakých podmínek probíhaly příslušné polymerace.

Str. 8 – pojem „kontaminace polyanilinu“ je sporný, anionty balancují kladný náboj na polykationovém řetězci, po jejich odstranění dojde k přerozdělení elektronů a z vodivého polymeru dostaneme nevodivou bázi.

Schéma 4 na str. 8 – nejde o stechiometrické rovnice, jak se uvádí v popisu.

Str. 4 a další – co znamená výraz „dobré vlastnosti polymeru“, „přijatelná kvalita polymeru“, „kvalitní polymer“? Jde o subjektivně zabarvené hodnocení.

Str. 9, předposlední odstavec – píše se o „vyšší rozpustnosti katalyticky připraveného polyanilinu“, ale není uvedeno, v jakém rozpouštědle a kolik činí rozpustný podíl.

Str. 10 a 11 – přítomnost "pernigranilinu" a diskuze kolem pásu  $1376\text{ cm}^{-1}$  – lze též vysvětlit přítomností anilinových oligomerů.

#### Experimentální část

Str. 14 – může ovlivnit měření rovnovážného potenciálu pokrytí elektrody polyanilinem?

Str. 15 – je oprávněné měření UV/vis spekter roztoků polyanilinu v NMP i v případě solí? NMP je báze rozpouštědlo.

Str. 15 – je oprávněné použití polymethylmethakrylátových standardů při chromatografickém stanovení molárních hmotností?

#### Výsledky a diskuze

Str. 20 – ve vysvětlení „vymývání anilinových oligomerů při izolaci polymeru“ – jde pouze o vymývání rozpustných oligomerů.

Obr. 7 na str. 26 – měření protonovaných forem polyanilinu v NMP + 0,5 % HCl považuji za sporný postup, neboť NMP je báze rozpouštědlo.

Obr. 9 na str. 27 (podobně i obr. 18 na str. 37, obr. 20 na str. 40, obr. 23 na str. 45, obr. 30 na str. 53) – všechna FTIR spektra polyanilinů by měla být uváděna v celém rozsahu 4000 – 400  $\text{cm}^{-1}$ , neboť oblast nad 2000  $\text{cm}^{-1}$  obsahuje polaronový pás, typický pro vodivou formu polyanilinu.

Str. 31 – unimodální distribuce relativních molekulových hmotností studovaných polyanilinů získaná pomocí chromatografie nepostihuje krátké a rozpustné oligomery.

Technické poznámky k práci:

V obr. 6 na str. 24 – chybí označení a), b), c) a d).

Str. 34 – Ramanova a IR spektra – pokládám za nevhodné stejné značení Q pro Q-pás a chinoidní jednotku, podobně B pro B-pás a benzenoidní jednotku.

Str. 59 – 3.ř. shora - má být správně G. Ćirić-Marjanović, 11.ř. zdola - má být správně Temperini, 2.ř. zdola – má být správně Plenum.

Předkládaná práce prokazuje předpoklady autora k samostatné tvořivé práci a splňuje všechny požadavky kladené na Dizertační práci. Doporučuji ji proto k obhajobě.

V Praze, dne 21. 2. 2012

Doc. RNDr. Miroslava Trchová, DSc.

Ústav makromolekulární chemie AV ČR v Praze