

Univerzita Pardubice
Fakulta chemicko-technologická

**Viologen a jeho strukturní analoga jako aktivní
redoxní systémy pro organické průtočné baterie**

Kamil Rak

Diplomová práce

2020

University of Pardubice
Faculty of chemical technology

**Viologen and its structural analogues as active
redox systems for organic flow batteries**

Kamil Rak

Diploma thesis

2020

Univerzita Pardubice
Fakulta chemicko-technologická
Akademický rok: 2019/2020

ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE (projektu, uměleckého díla, uměleckého výkonu)

Jméno a příjmení: **Bc. Kamil Rak**
Osobní číslo: **C18546**
Studijní program: **N1407 Chemie**
Studijní obor: **Organická chemie**
Téma práce: **Viologen a jeho strukturní analoga jako aktivní redoxní systémy pro organické průtočné baterie**
Zadávací katedra: **Ústav organické chemie a technologie**

Zásady pro vypracování

1. Proveďte literární rešerši zaměřenou na využití viologenu a obdobných bipyridiniových systémů v organických průtočných bateriích.
2. Vhodným postupem připravte alespoň osm takových sloučenin.
3. Sepište závěrečnou zprávu.

Rozsah pracovní zprávy:
Rozsah grafických prací:
Forma zpracování diplomové práce: **tištěná**

Seznam doporučené literatury:
Všechna dostupná chemická literatura.

Vedoucí diplomové práce: **Ing. Milan Klikar, Ph.D.**
Ústav organické chemie a technologie
Konzultant diplomové práce: **prof. Ing. Filip Bureš, Ph.D.**
Ústav organické chemie a technologie
Datum zadání diplomové práce: **28. února 2020**
Termín odevzdání diplomové práce: **7. května 2020**



prof. Ing. Petr Kalenda, CSc.
děkan

L.S.



prof. Ing. Miloš Sedlák, DrSc.
vedoucí katedry

V Pardubicích dne 28. února 2020

Prohlašuji:

Tuto práci jsem vypracoval samostatně. Veškeré literární prameny a informace, které jsem v práci využil, jsou uvedeny v seznamu použité literatury.

Byl jsem seznámen s tím, že se na moji práci vztahují práva a povinnosti vyplývající ze zákona č. 121/2000 Sb., autorský zákon, zejména se skutečností, že Univerzita Pardubice má právo na uzavření licenční smlouvy o užití této práce jako školního díla podle § 60 odst. 1 autorského zákona, a s tím, že pokud dojde k užití této práce mnou nebo bude poskytnuta licence o užití jinému subjektu, je Univerzita Pardubice oprávněna ode mne požadovat přiměřený příspěvek na úhradu nákladů, které na vytvoření díla vynaložila, a to podle okolností až do jejich skutečné výše.

Beru na vědomí, že v souladu s § 47b zákona č. 111/1998 Sb., o vysokých školách a o změně a doplnění dalších zákonů (zákon o vysokých školách), ve znění pozdějších předpisů, a směrnicí Univerzity Pardubice č. 9/2012, bude práce zveřejněna v Univerzitní knihovně a prostřednictvím Digitální knihovny Univerzity Pardubice.

V Pardubicích dne 25. 5. 2020

Kamil Rak

PODĚKOVÁNÍ

Na tomto místě bych velice rád poděkoval prof. Ing. Filipu Burešovi, Ph.D. a Ing. Milanu Klikarovi, Ph.D. za odborné vedení, rady, připomínky a také za vstřícný přístup a trpělivost při laboratorních činnostech i při psaní této práce. Také bych chtěl poděkovat své rodině, která mě po celou dobu podporovala ve studiu na vysoké škole a finančně mi studium umožnila.

Tato práce vznikla za podpory projektu „Baterie na bázi organických redoxních látek pro energetiku tradičních i obnovitelných zdrojů (ORGBAT)“, reg. č.: CZ.02.1.01/0.0/0.0/16_025/0007445, financovaného z EFRR.

ANOTACE

Redoxní průtočná baterie je zařízení pro velkokapacitní uskladnění elektrické energie, tuto baterii je možné využít zejména ve spojení se solárními nebo větrnými elektrárnami. Moderním trendem u této baterie je využití elektrolytu založeného na organické molekule schopné vratné redoxní reakce. Největší pozornost je v dnešní době věnována organickým redoxním systémům nesoucím karbonylové funkční skupiny nebo heteroaromatická jádra. Mezi organické sloučeniny s nejvyšším komercionalizačním potenciálem patří bezesporu deriváty viologenu, tedy 4,4'-bipyridinia. Proto byla experimentální část této práce věnována zejména návrhu a přípravě nových redoxních systémů, které jsou do jisté míry analogií viologenu, a mohly by být využity jako nové organické elektrolyty v redoxní průtočné baterii. Z tohoto důvodu byla pozornost dále věnována primárním elektrochemickým testům. Tyto testy u několika cílových molekul odhalily reverzibilitu jejich redoxního procesu, což je základní podmínka pro následné testy v průtočných člancích. Rovněž byly provedeny testy chemické stability a rozpustnosti vybraných cílových sloučenin ve vodných elektrolytech.

KLÍČOVÁ SLOVA

Redoxní průtočná baterie, elektrochemický článek, anolyt, katolyt, redoxní potenciál, cyklická voltametrie, viologen.

TITLE

Viologen and its structural analogues as active redox systems for organic flow batteries.

ANNOTATION

Redox flow battery is a device for industrial storage of electrical energy. This battery can be used jointly with solar plants or wind turbines. Redox organic electrolyte symbolize a modern trend in flow batteries development. Nowadays, the greatest attention is paid to organic redox systems with attached carbonyl functional groups or heteroaromatic backbones. Viologen derivatives represent promising organic redox systems with the great potential for commercial application in the redox flow battery. Therefore, the experimental part of this work was mainly devoted to the design and preparation of new redox systems, which were inspired by viologen structure. These new redox systems could serve as potential organic electrolytes in the redox flow battery. For this reason, primary electrochemical analysis of the prepared target compounds was thoroughly performed. These measurements revealed the desired reversibility of the redox process for several target molecules. The chemical stability and solubility of selected target compounds in water media were examined as well.

KEYWORDS

Redox flow battery, electrochemical cell, anolyte, catholyte, redox potential, cyclic voltammetry, viologen.

OBSAH

ÚVOD	12
1 TEORETICKÁ ČÁST	13
1.1 Redoxní průtočná baterie	14
1.2 Fyzikální charakteristiky redoxních průtočných baterií	16
1.3 Historie redoxních průtočných baterií	18
1.4 Vybrané části redoxní průtočné baterie	19
1.4.1 Separátory	19
1.4.2 Elektrody	20
1.4.3 Redoxně-aktivní materiál	20
1.4.4 Rozpouštědla	21
1.5 Rozdělení RPB dle použitého rozpouštědla	21
1.5.1 Vodné redoxní průtočné baterie	21
1.5.2 Nevodné redoxní průtočné baterie	22
1.6 Výhody a nevýhody redoxních průtočných baterií	23
1.7 Organické redoxně-aktivní materiály využívané v RPB	24
1.7.1 Redoxní materiály na bázi nitroxidových radikálů	25
1.7.2 Redoxní materiály na bázi dialkoxybenzenů	26
1.7.3 Redoxní materiály na bázi metallocenů	27
1.7.4 Redoxní materiály na bázi polymerních materiálů	29
1.7.5 Redoxní materiály na bázi karbonylových sloučenin	30
1.7.6 Redoxní materiály na bázi heteroaromatických sloučenin	36
1.7.7 Závěrečná rekapitulace redoxních materiálů pro RPB	42
2 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST	43
2.1 Obecné metody	43
2.2 Deriváty ftalimidu	45
2.2.1 Závěrečná kvarternizace	45
2.3 Deriváty chinolinimidu	47
2.3.1 Závěrečná kvarternizace	48
2.4 Deriváty indandionu	50
2.4.1 Závěrečná kvarternizace	50

2.5	Deriváty pyrazinu	52
2.5.1	Závěrečná kvarternizace	52
2.6	Deriváty naftyridinu.....	53
2.6.1	Závěrečná kvarternizace	54
2.7	Deriváty viologenu	56
2.7.1	Závěrečná kvarternizace	56
2.8	Deriváty fenanthrolínu.....	58
2.8.1	Závěrečná kvarternizace	59
2.9	Deriváty diazastilbenu	62
2.9.1	Závěrečná kvarternizace	62
2.10	Deriváty bis(4-pyridyl)acetylenu.....	65
2.10.1	Závěrečná kvarternizace	66
3	VÝSLEDKY A DISKUZE	69
3.1	Úvodní shrnutí	69
3.2	Ftalimidy, chinolinimidy a deriváty indan-1,3-dionu jako potenciální analyty pro vodné RPB	70
3.2.1	Syntéza cílových derivátů ftalimidu, chinolinimidu a indandionu	70
3.3	Strukturní analoga viologenu jako potenciální analyty pro vodné RPB	73
3.3.1	Syntéza derivátů viologenu a jeho strukturních analogů	74
3.3.2	Elektrochemické testy	77
3.3.3	Ověření chemické stability analogů viologenu ve vodných elektrolytech ...	85
3.3.4	Testy rozpustnosti cílových sloučenin v kyselém a neutrálním elektrolytu ..	87
4	ZÁVĚR	89
5	LITERATURA	90
6	PŘÍLOHY	94

SEZNAM ZKRATEK

4-TMA ⁺	4-trimethylamonium
AQ	9,10-antrachinon
AQDS	9,10-antrachionon-2,7-disulfonová kyselina
BQDS	1,2-benzochinon-3,5-disulfonová kyselina
Bu	butyl
CE	coulombická účinnost
CV	cyklická voltametrie
DBBB	2,5-di- <i>terc</i> -butyl-1,4-bis(2-methoxyethoxy)benzen
DCE	dichlorethan
DMF	<i>N,N</i> -dimethylformamid
DP	diplomová práce
FcNCl	(ferrocenylmethyl)trimethylammonium chlorid
FMN	flavin mononukleotid
HOMO	nejvýše obsazený molekulový orbital
HQDS	9,10-dihydroxy-antracen-2,6-disulfonová kyselina
+/-I	kladný/záporný induktivní efekt
LUMO	nejníže neobsazený molekulový orbital
+/-M	kladný/záporný mesomerní efekt
MVi	methylviologen
PS	propan-1,3-sulton
RPB	redoxní průtočná baterie
SHE	standardní vodíková elektroda
SSCE	argentchloridová elektoda
TBA	tetrabutylamonium
TEMPO	(2,2,6,6-Tetramethylpiperidin-1-yl)oxyl
VE	volumetrická účinnost
VRPB	vanadová redoxní průtočná baterie

ÚVOD

Tato diplomová práce se detailně věnuje problematice redoxních průtočných baterií (RPB), které jsou v současnosti intenzivně zkoumanou technologií pro velkokapacitní uskladnění elektrické energie. V teoretické části této práce je nejprve vysvětlen princip RPB a uvedeny její základní fyzikální charakteristiky a historie vývoje této technologie. Dále jsou podrobně diskutovány jednotlivé části redoxní průtočné baterie. Stěžejní pasáží rešeršní části je pak kapitola věnující se organickým redoxně-aktivním elektrolytům využívaných v oblasti RPB. Tyto organické materiály jsou dle struktury přehledně rozděleny do jednotlivých podkapitol, přičemž hlavní pozornost je věnována především karbonylovým sloučeninám a dusíkatým heteroaromátům. Velmi úspěšně testovanými dusíkatými heteroaromáty jsou deriváty 4,4'-bipyridinia, tedy viologenu. Jedná se o ve vodě rozpustné organické redoxně-aktivní sloučeniny s velkým potenciálem pro komerční využití ve vodných RPB. Viologen byl tedy v rámci experimentální části zvolen jako modelová molekula k návrhu nových organických elektrolytů, které by mohly být potenciálně využitelné v reálné redoxní průtočné baterii.

V návaznosti na bakalářskou práci byla experimentální část nejprve zaměřena na imidy a 1,3-dikarbonylové sloučeniny. Bohužel bylo zjištěno, že připravené sloučeniny nejsou stabilní ve vodném prostředí, proto je jejich využití ve vodné RPB nereálné. Následně byla pozornost obrácena na dobře prozkoumanou oblast derivátů viologenu, přičemž bylo navrženo několik cílových struktur, které jsou více či méně analogií 4,4'-bipyridinového skeletu. Důraz byl kladen na to, aby syntéza navržených cílových redoxních elektrolytů byla založena na jednoduchých postupech, které budou vycházet z komerčně dostupných nebo snadno připravitelných sloučenin. Struktura a čistota všech připravených látek byla následně ověřena dostupnými analytickými metodami.

Dlouhodobá chemická stabilita připravených analogů viologenu ve vodě, resp. vodném podpůrném elektrolytu byla testována pomocí $^1\text{H-NMR}$ spektroskopie. Z těchto testů vyplývá, že všechna připravená analoga viologenu jsou ve vodě stabilní, což dále umožnilo studium jejich redoxních vlastností ve vodných elektrolytech pomocí cyklické voltametrie. Získané voltamogramy poskytly informaci o probíhajících oxidačně-redukčních procesech a jejich reverzibilitě. Primární elektrochemické testy odhalily několik nadějných cílových sloučenin, které by mohly být potenciálně využitelné ve vodné RPB. Dále byly provedeny i testy rozpustnosti vybraných derivátů viologenu ve vodných elektrolytech. Závěry všech těchto testů jsou detailně komentovány v kapitole 3 (*Výsledky a diskuze*).

1 TEORETICKÁ ČÁST

Globálně je vyvíjeno extrémní úsilí k tomu, aby byla elektrická energie získávána více z obnovitelných zdrojů a méně z fosilních paliv a jaderných elektráren. Důvodů pro toto úsilí je několik. Používání fosilních paliv pro získání elektrické energie má zásadní dopad na životní prostředí. Jejich spalováním dochází k uvolňování těžkých kovů a skleníkových plynů. Skleníkové plyny, jako je oxid uhličitý, jsou následně důvodem nežádoucí změny klimatu. Řešením měly být jaderné elektrárny, neboť jsou považovány za mnohem šetrnější variantu získávání elektrické energie z pohledu životního prostředí. Měly tak původně nahradit elektrárny na fosilní paliva. Nicméně i jaderné elektrárny mají řadu svých nevýhod a zásoby radioaktivního paliva jsou rovněž omezeny.

Z těchto důvodů by měl být mnohem více využit potenciál, který poskytují obnovitelné zdroje energie jako je energie vodní, geotermální, větrná a solární. Vodní a geotermální zdroje energie jsou výrazně omezeny geografickou oblastí použití. Naproti tomu větrné a solární zdroje obecně nejsou geograficky vázány a jejich použití je mnohem širší. Proto se větrné a solární zdroje staly v posledních letech velmi populární, což se odráží ve velkém počtu vybudovaných větrných a fotovoltaických elektráren. Důležité pokroky ve větrných a fotovoltaických technologiích s sebou přinesly výrazné snížení ceny elektrické energie a tento typ elektráren v některých zemích již úspěšně konkuruje konvenčním tepelným elektrárnám.^[1]

Avšak i tyto obnovitelné zdroje elektrické energie mají své zásadní nedostatky. Hlavním problémem je to, že získávaná elektrická energie je zcela závislá na počasí, její distribuce je tak proměnná, diskontinuální. Tento jev je však ze spotřebitelského hlediska zcela nevhodný a elektrické sítě k němu nejsou rovněž přizpůsobeny. Řešení tohoto problému je ukryto v zařízení, které jednak umožní uskladnění přebytku elektrické energie, tak rovněž její okamžité uvolnění, a to v návaznosti na počasí a na aktuálních potřebách koncových odběratelů. Při využívání solární a větrné energie je tedy zapotřebí disponovat vhodnou úložnou jednotkou (baterií), která bude plynule regulovat množství elektrické energie v distribuční síti.^[2]

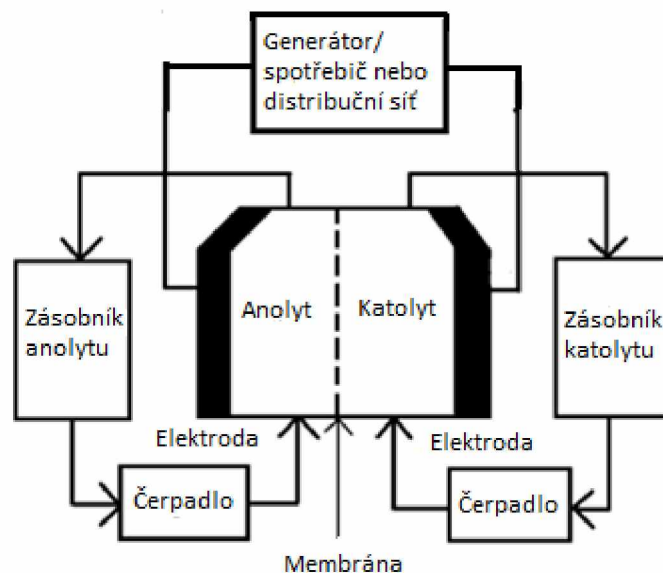
Vývoji lithiových baterií byla a stále je věnována velká pozornost.^[3] Tyto baterie jsou dnes naprosto běžně využívány v drtivé většině přenosných elektronických zařízení, jako jsou např. mobilní telefony. Li-ion baterie plně postačují k napájení této elektroniky, avšak nejsou příliš vhodné pro průmyslové využití, respektive pro jejich spojení s větrnou nebo fotovoltaickou elektrárnou, neboť trpí poněkud rychlou ztrátou kapacity při opakovaném nabíjení a vybíjení.

Z ekologického hlediska nejsou lithiové baterie pro průmyslové využití rovněž příliš vhodnou volbou, jelikož často využívají hořlavé elektrolyty, jejich likvidace je spojena s mnoha obtížemi, navíc lithium je poměrně drahé a jeho zásoby jsou omezeny.

Proto je v dnešní době věnována pozornost jiným technologiím pro uložení energie z obnovitelných zdrojů. Jednou z možností je využití tzv. *redoxní průtočné baterie* reprezentující technologii pro velkokapacitní uskladnění elektrické energie.

1.1 Redoxní průtočná baterie

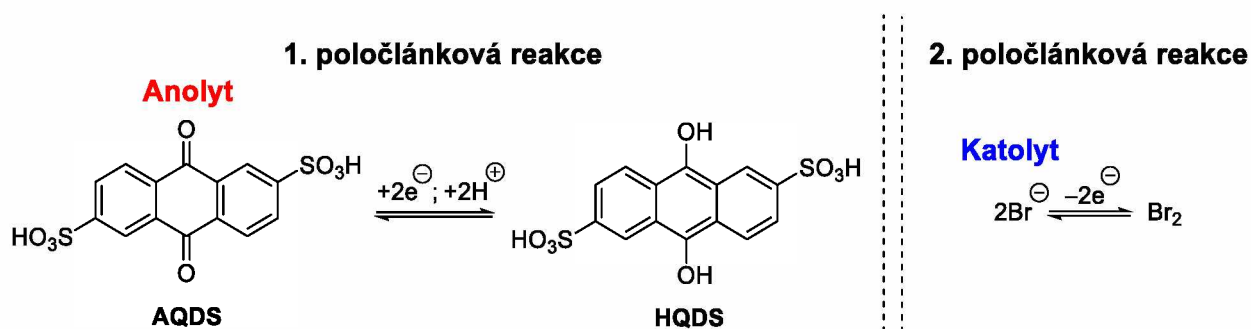
Redoxní průtočná baterie (RPB) je zařízení pro velkokapacitní uskladnění elektrické energie. RPB se skládá z elektrochemického článku a dvou externích zásobníků, v nichž jsou uskladněny příslušné elektrolyty. Princip RPB se v zásadě neliší od ostatních typů baterií, respektive akumulátorů. V elektrochemickém článku probíhá vlastní elektrochemický děj, tedy redoxní přeměna obou elektrolytů v závislosti na nabíjecím nebo vybíjecím cyklu. Avšak právě možnost oddělení elektrochemického článku od externích zásobníků, jež slouží jako úložný prostor elektrické/chemické energie, přináší hlavní benefit RPB. Kapacita RPB je tedy přímo vztažena k velikosti těchto zásobníků, které tak mohou přesně splňovat energetické požadavky spotřebitele, respektive odrážet jeho prostorové dispozice. Vlastní elektrochemický článek v RPB je pak tvořen dvěma inertními elektrodami a separační polopropustnou membránou. Elektrolyty proudí mezi elektrochemickým článkem a zásobníky za pomoci čerpadel (*Obrázek 1*).^[2]



Obrázek 1 – Obecné schéma redoxní průtočné baterie.

Klíčovou rolí v RPB hrají oba elektrolyty. Elektrolytem jsou myšleny redoxně-aktivní látky rozpouštěné ve vhodném rozpouštědle. Na základě odlišného redoxního potenciálu

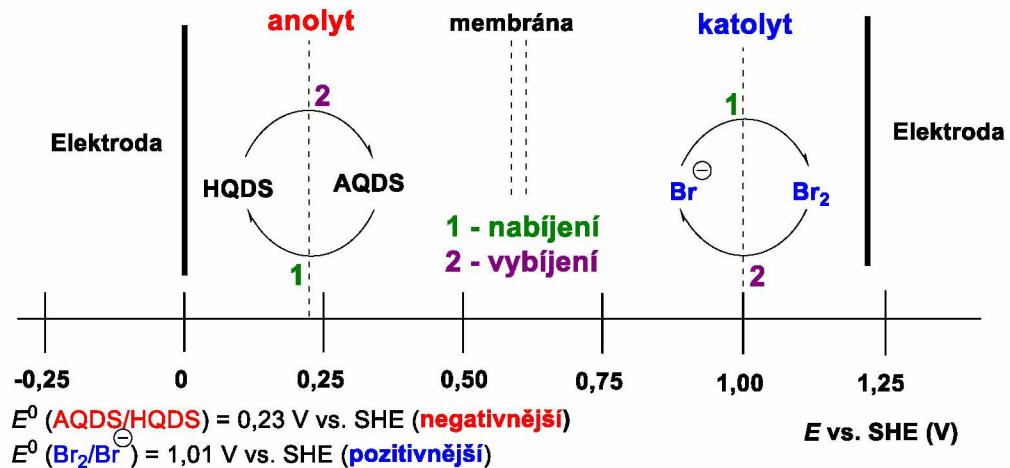
dělíme elektrolyty v RPB na „katolyty a anolyty“. Katolyt (záporný elektrolyt) je od anolytu (kladný elektrolyt) oddělen v prostoru elektrochemického článku polopropustnou membránou. Tato membrána není propustná pro redoxně-aktivní materiál, ale umožňuje výměnu iontů (zejména protonů) mezi oběma redoxními médii. Vzájemná oxidačně-redukční reakce mezi anolytem a katolytem je tedy umožněna skrze inertní elektrody (přenos elektronů) a skrze membránu (přenos iontů). Hnací silou této vzájemné redoxní reakce je dostatečně rozdílná hodnota redoxního potenciálu katolytu a anolytu.^[4]



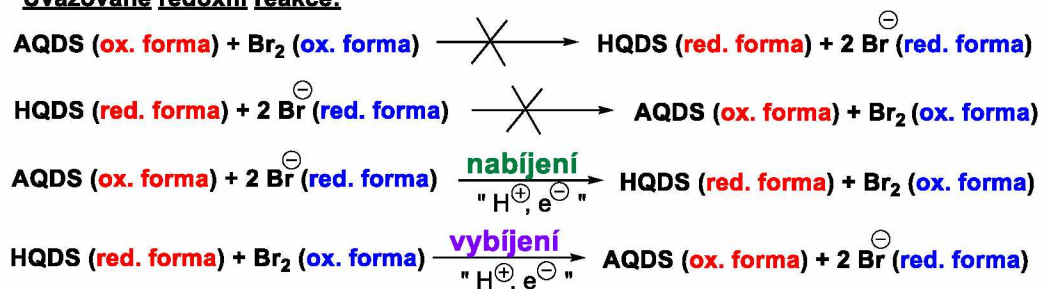
Obrázek 2 – Poločlánekové reakce probíhající v konkrétně vybrané RPB.

Pro lepší pochopení nabíjecího a vybíjecího cyklu z pohledu poločlánekových reakcí uvedme konkrétní příklad RPB, v níž bude anolyt zastoupen anthrachinon-2,6-disulfonovou kyselinou (AQDS) a katolyt bromidovým iontem (Obrázek 2). Katolyt i anolyt tedy podléhá vlastní vratné oxidačně-redukční reakci. Tyto redoxní reakce jsou umožněny díky odlišnému standardnímu redoxnímu potenciálu katolytu a anolytu. Porovnáním standardních/formálních redoxních potenciálů E^0/E^0 jednotlivých poločlánekových reakcí lze tedy jednoduše určit směr vzájemných redoxních reakcí, přičemž platí, že redoxní pár s negativnějším E^0 vystupuje vůči páru s pozitivnějším E^0 jako redukovadlo. Nyní si uvedme všechny možné reakční scénáře na našem konkrétním příkladu (Obrázek 3). Dle hodnot E^0 se AQDS/HQDS redoxní pár chová vůči Br_2/Br^- páru jako redukovadlo.^[5] Při vybíjení RPB dochází ke spontánní elektrochemické článkové reakci ($\text{HQDS} + \text{Br}_2$) řízené rozdílem redoxních potenciálů anolytu a katolytu. Při vybíjení tedy v prostoru elektrochemického článku dochází k přeměně chemické energie v elektrickou, která byla do té doby uskladněna v externích tancích. Hnací silou redoxní reakce je dostatečný rozdíl E^0 mezi katolytem a anolytem (alespoň 0,3 V). Generovaná elektrická energie je přes inertní elektrody odváděna do rozvodné sítě. Naopak při nabíjení je do RPB přivedeno napětí z vnějšího zdroje, čímž jsou potenciály na elektrodách nastaveny tak, aby došlo k opačné reakci mezi anolytem a katolytem, tzv. „proti přírodě“. Tato redoxní reakce ($\text{AQDS} + \text{Br}^-$) by bez vnějšího zásahu neprobíhala, neboť popírá výše zmíněné principy spontánní oxidace a redukce. Obrácením potenciálu na elektrodě tedy dochází k přeměně elektrické energie v chemickou. Tato energie („nabítý“

elektrolyt) je čerpána do externích zásobníků, kde je uskladněna. Anolyt (oxidovaná forma) je tedy při nabíjecím cyklu vždy redukován, naopak katolyt (redukováná forma) je vždy oxidován. Při vybíjení baterie je tomu přesně naopak. Analogické chování vykazují i inertní elektrody, které v závislosti na nabíjecím/vybíjecím cyklu jsou buď katodou a anodou nebo naopak. Při použití redoxně-aktivních materiálů v baterii tedy chceme, aby byl rozdíl mezi jejich redoxními potenciály co možná nejvyšší. Jen takto je totiž možné dosáhnout vysokých hodnot napětí otevřeného obvodu V_{OC} (ideálně > 1 V) a vysokých hustot energie E .^[4]



Uvažované redoxní reakce:



Obrázek 3 – Redoxní reakce probíhající ve vybraném bateriovém systému AQDS/Br⁻.

1.2 Fyzikální charakteristiky redoxních průtočných baterií

Fyzikální charakteristiky baterie jsou ovlivňovány především využívanými redoxně-aktivními materiály, dále zvoleným typem elektrod či separátoru.^[1] Pro analýzu vlastností RPB používáme různá kritéria. Těchto kritérií je mnoho a pomáhají nám efektivně srovnávat jednotlivé baterie mezi sebou.^[2]

Jedním z nejdůležitějších parametrů je *objemová kapacita* C (Ah^l⁻¹). Objemová kapacita udává množství náboje, které je možné uložit v určitém objemu elektrolytu (Rovnice 1):

$$C = \frac{m \cdot n \cdot F}{M \cdot V}$$

Rovnice 1 – Výpočet objemové kapacity elektrolytu.

kde n značí počet elektronů vyměněných při reakci, m/M hmotnost/molekulovou hmotnost redoxně aktivní složky v elektrolytu, F Faradayovu konstantu ($96,5 \cdot 10^3 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$) a V objem elektrolytu.

Hustota energie E (Whl^{-1}) je pak přímo úměrná objemové kapacitě C méně koncentrovaného elektrolytu a napětí článku V_{OC} (Rovnice 2):

$$E = C \cdot V_{\text{OC}}$$

Rovnice 2 - Výpočet hustoty energie RPB.

Z tohoto vztahu můžeme vyvodit, že ke zvýšení hustoty energie baterie je třeba především zvýšit koncentraci redoxně-aktivní látky v elektrolytu či maximalizovat rozdíl redoxních potenciálů anolytu a katolytu. Počet vyměněných elektronů n je také zásadní, proto baterie založené na sloučeninách, které jsou schopné více-elektronové výměny, dosahují vyšších hustot energií. Klíčové však je, aby všechny výměny elektronů v rámci redoxního procesu byly vratné.

Proudová hustota J (Am^{-2}) představuje množství náboje přeneseného z/na elektrodu za jednotku času na jednotce plochy. Její hodnota je určena hodnotou pracovního napětí. Proudová hustota je rovněž ovlivňována kinetikou redoxní reakce, velikostí povrchu elektrody a iontovou vodivostí membrány či elektrolytu.

Měrný výkon P_d (Wm^{-2}) udává hodnotu výkonu RPB na jednotku plochy použitého separátoru. Hodnota měrného výkonu je především ovlivňována napětím článku, iontovými vodivostmi elektrolytů, separátoru a elektrod, a rovněž kinetikou redoxních reakcí.

Dalším důležitým faktorem je *coulombická účinnost* CE . Jedná se o prostý podíl náboje přeneseného při vybíjení Q_D ku náboji přeneseného během nabíjení Q_C . Ideální hodnota CE by měla být 100 %. Tato ideální hodnota je však snižována možným přechodem redoxně-aktivního materiálu skrze membránu, vedlejšími reakcemi či elektrolyzou rozpouštědla.

Napětíová účinnost VE je poměr vybíjecího V_D a nabíjecího napětí V_C při konstantních hodnotách proudu. Rozdíl mezi těmito napětími je způsoben aktivační, koncentrační a ohmickou polarizací.

Vynásobením hodnoty CE a VE získáme hodnotu *využitelnosti energie* baterie EE . Tato hodnota nám udává, kolik energie, kterou do baterie dodáme při nabíjení, jsme z ní schopni získat při procesu vybíjení.

Udržitelnost kapacity charakterizuje životní cyklus baterie. Vyjadřuje se buď jako udržení kapacity za jeden cyklus nebo po sérii několika cyklů. Ideální udržitelnost kapacity baterie po jednom cyklu je 100 %. Jelikož se od RPB požaduje dlouhodobá životnost, je důležité, aby se udržitelnost kapacity za cyklus pohybovala kolem 99,9 %. Kapacita baterie je obecně

snižována průchodem redoxně-aktivního materiálu skrze membránu, při vedlejších reakcích redoxně-aktivního materiálu, nebo při neúplné reverzibilitě redoxní reakce.

Stabilita všech komponent RPB pak určuje životnost baterie. *Stabilita baterie* je dána především stabilitou redoxně-aktivních látek v oxidované i redukované formě, které ideálně nepodléhají žádným vedlejším parazitujícím reakcím. Stabilita RPB je rovněž určena také použitou membránou, jejíž degradace vede k nežádoucímu mísení anolytu a katolytu. V neposlední řadě je tu také vliv stability sběrných elektrod a jejich odolností vůči korozi.

1.3 Historie redoxních průtočných baterií

První koncept RPB se objevil v roce 1949 v rámci Kangrova patentu.^[6] Tento systém využíval síran chromitý jako katolyt i anolyt a kyselinu sírovou jako pomocný elektrolyt. V roce 1966 byly poprvé testovány hybridní bateriové systémy zinek-vzduch. Moderní RPB jsou však známé až od 70. let 20. století, kdy se jejich výzkumem zabývala NASA. První publikace o RPB od společnosti NASA pochází z roku 1974, ve které byla představena Fe-Cr baterie.^[7] Brzy poté NASA představila další baterii na bázi Fe-Ti.^[8] Tyto první RPB systémy však rychle ztrácely svoji kapacitu v důsledku průchodu redoxního materiálu skrze membránu, neboť tehdy neexistovaly membrány, které by měly potřebnou selektivitu. Později byly různými autory zkoumány také Zn baterie pracující na různých principech, jako byly Zn-Cl₂,^[9] nebo Zn-Br₂ baterie.^[10] V roce 1985 byla představena vanadová redoxní průtočná baterie (VRPB), která využívá čtyř oxidacioních stavů vanadu.^[11] Obecně platí, že vanadové baterie jsou na poli RPB ze všech systémů nejvíce prozkoumané a jejich využití je intenzivně studováno i v dnešní době.^[12] Tyto baterie mají velké množství výhod, jako je dlouhá životnost a vysoká hustota energie. Nevýhodou je naopak nižší rozpustnost vanadových solí a jejich vysoká cena spojená s omezenou dostupností vanadu, dále toxicita vanadu a termální precipitace V⁵⁺ solí. Z těchto důvodů se hledají alternativní materiály, které by eliminovaly nevýhody vanadových RPB. Jednou z možností je samozřejmě využití anorganických látek na bázi jiných kovů. V současnosti je však pozornost obrácena zejména na organické redoxně aktivní materiály. RPB na bázi organických elektrolytů jsou tedy poměrně novou technologií, která je v poslední dekádě intenzivně zkoumána. V roce 2009 byla Yangovou skupinou představena první průtočná baterie využívající organický redoxně-aktivní materiál, kterým byl nerozpustný chloranil (tetrachlor-1,4-benzochinon) na straně anody.^[13] Od této původní technologie se v průběhu let mnohé změnilo, začaly se využívat především organické látky rozpustné v elektrolytu. Velkým průkopníkem na poli organických baterií je zejména Michael J. Aziz, jehož nedávné studie znamenaly průlom ve výzkumu organických redoxních

elektrolytů na poli RPB.^{[5],[14],[15]} V současné době je na RPB s organickými elektrolyty nahlíženo jako na levnější a ekologickou variantu uskladnění elektrické energie ve srovnání s anorganickými redoxními elektrolyty. Proto tato oblast výzkumu v současnosti zažívá doslova boom a již jsou k dispozici studie plně funkčních RPB na bázi organických elektrolytů.^[16]

1.4 Vybrané části redoxní průtočné baterie

1.4.1 Separátory

Separátor v prostoru elektrochemického článku odděluje anolyt a katolyt, brání tedy smísení obou redoxně-aktivních materiálů, ale umožňuje mezi nimi iontovou (především H^+) výměnu. K tomuto účelu se používají semipermeabilní membrány. Ideální separátor by měl disponovat vysokou iontovou vodivostí, nízkou průchodností redoxně-aktivního materiálu, vysokou chemickou i mechanickou stabilitou a pokud možno nízkou pořizovací cenou. Kritérium ceny se zdá být hlavním problémem, neboť separátor tvoří 30–40 % celkové ceny elektrochemického článku. Pro účely RPB jsou používány dva typy separátorů: iontově výměnné nebo porézní membrány. Důležitou roli při výběru membrány hraje i zvolený typ elektrolytu/rozpuštědla.^[17]

Nejčastěji používanou membránou pro vodné průtočné baterie je Nafion membrána, která patří mezi iontově výměnné separátory. Vzhledem k vysoké ceně Nafion membrán existuje velká snaha používat pro vodné RPB i jiné separátory typu porézních membrán. Porézní membrány pracují na principu síťového efektu. Výhodou těchto membrán je mnohem nižší cena a zpravidla také vyšší stabilita. Obecně však trpí příliš vysokou průchodností redoxně-aktivních materiálů. Pro výrobu porézních membrán se používají zejména polymerní materiály, jako je polypropylen, polyakrylonitril, polyethersulfon nebo také celulóza.^{[17],[18]}

Pro účely nevodných průtočných baterií je použití iontově-výměnných membrán spojeno s určitými komplikacemi kvůli částečnému průchodu redoxně-aktivního materiálu skrze membránu. Důvod je ten, že na rozdíl od vodných baterií, kde dochází většinou k transferu protonu, v nevodných bateriích dochází k transferu větších iontů jako PF_6^- nebo BF_4^- . Z tohoto důvodu se zpravidla používají kationtově-výměnné membrány, kde dochází např. k výměně Na^+ nebo Li^+ . V nevodných bateriích je proto výhodné použití porézních membrán, které poskytují vysokou iontovou vodivost a díky nízké polaritě mají vyšší odolnost vůči působení organických rozpouštědel.^{[18],[19]}

1.4.2 Elektrody

Klíčovou vlastností elektrody v RFB je její velký aktivní povrch, jen ten totiž zajišťuje elektronový přenos ideálně z celého objemu elektrolytu uvnitř elektrochemického článku. Z tohoto důvodu se používají porézní elektrody s co největším povrchem a elektrochemickou aktivitou. Elektrody musí vykazovat vysokou vodivost a elektrochemickou stabilitu v daném prostředí a rovněž nízký elektrický odpor. Velmi vhodná je i schopnost pracovat při vysokých proudových hustotách. Musí také splňovat nároky na chemickou stabilitu, aby bylo možné dosáhnout dlouhé doby použití i v agresivním prostředí elektrolytu. Elektroda by rovněž měla poskytovat rychlou kinetiku elektronového transferu mezi ní a elektrochemicky aktivní složkou. Žádoucí je také nízká cena, dlouhá životnost či vysoká smáčivost.^[16]

V RPB jsou využívány bipolární elektrody, mohou tedy sloužit zároveň jako katoda i anoda podle toho, jestli dochází k nabíjení nebo vybíjení baterie. Nejčastěji jsou používány elektrody z uhlíkových materiálů, a to díky jejich nízké ceně, dobré vodivosti a chemické stabilitě. Těchto elektrod je na trhu velké množství. Patří sem například uhlíková plst' nebo grafitový uhlík. Jejich problémem je nedostatečná elektrická vodivost a nízká smáčivost. Povrch těchto elektrod je proto často dopován kovy jako je platina nebo palladium pro zvýšení elektrické vodivosti. Kromě uhlíkových elektrod jsou používány také kovové elektrody, nebo elektrody z kovové pěny. Ty jsou však využívány mnohem méně, protože je větší problém zajistit jejich dlouhodobou stabilitu v elektrolytu. Jejich použití často vede k vedlejším reakcím, oxidaci a rozpouštění elektrody. Jsou také poměrně drahé.^{[16],[17]}

1.4.3 Redoxně-aktivní materiál

Redoxně-aktivní materiál je klíčovou složkou elektrochemického článku v RPB. Historicky prvně využívanou skupinou redoxně-aktivních látek byly a stále jsou anorganické materiály, které jsou zpravidla založené na redoxních párech určitého kovu. Ač jejich využívání přináší řadu výhod, v neprospěch těchto materiálů hovoří především ekologické aspekty, jež se odráží v jejich obecné toxicitě a relativně obtížné likvidaci. Anorganické materiály na bázi zejména přechodných kovů jsou pak značně limitovány dostupností a cenou. Navíc variabilita redoxních vlastností anorganických materiálů je značně omezena. Proto se od využívání anorganických materiálů v oblasti RPB v dnešní době ustupuje a začínají je postupně nahrazovat materiály organické.^[20]

Obrovská výhoda organických materiálů spočívá v jejich snadné strukturní modifikaci (vhodné substituci), kterou lze zásadně měnit finální vlastnosti materiálu, jako je hodnota redoxního potenciálu, rozpustnosti apod. Tyto parametry jsou u anorganických materiálů

takřka neměnné. Ve srovnání s anorganickými materiály jsou organické látky navíc relativně levné, méně toxické a snadno se likvidují.^[20]

Organický anolyt tedy mohou obecně reprezentovat takové sloučeniny, které obsahují vhodné redukovatelné funkční skupiny. Naopak katolytem mohou být látky nesoucí funkční skupiny podléhající snadné oxidaci. Konkrétní organické elektrolyty budou podrobně diskutovány v *Kapitole 1.7.*

1.4.4 Rozpouštědla

Energie v RPB je uložena v elektrolytu, který je tvořen elektrochemicky aktivní látkou rozpuštěnou ve vhodném rozpouštědle. Úloha rozpouštědla je tedy klíčová, neboť musí výborně rozpouštět redoxně-aktivní materiál. Vysoká rozpustnost je důležitá proto, aby bylo možno uskladnit v co nejmenším objemu elektrolytu co největší množství energie, dosáhnout tedy vysokých hustot energie a proudových hustot. Velmi vhodné je využití rozpouštědel s širokým potenciálovým oknem (nedochází k jeho elektrolýze) a rozpouštědel umožňujících rychlou kinetiku elektronového transferu, neboť ta se v různých rozpouštědlech může výrazně lišit. Dalšími důležitými faktory při volbě rozpouštědla je jeho iontová vodivost, ta je často zvyšována pomocí aditiv, či chemická inertnost vůči rozpuštěné látce, samozřejmostí je i otázka ceny a nízké toxicity. Rozpustnost je dále závislá na pH, teplotě a aditivech. U vanadových průtočných baterií je sice pozorována precipitace V^{5+} při teplotách vyšších než 40 °C, avšak toto neplatí obecně a vyšší teplota podporuje rozpustnost redoxně-aktivní látky. Difúze a reakční kinetika jsou s rostoucí teplotou rovněž urychleny. V neposlední řadě je s rostoucí teplotou snižována viskozita elektrolytu, což vede ke snížení nákladů na čerpání elektrolytu. Při vysoké viskozitě se rovněž snižuje pohyblivost iontů jako nositelů náboje. Jelikož se viskozita zpravidla zvyšuje s rostoucí koncentrací redoxně-aktivní látky, je tedy často třeba volit určitý kompromis. Při volbě rozpouštědla je třeba mít na paměti, aby požadovanou rozpustnost vykazovaly v daném rozpouštědle obě redoxní formy daného materiálu. Jinak by hrozilo vylučování jedné z forem z roztoku elektrolytu, což by se projevilo nežádoucím vznikem suspenze nebo adsorpcí látky na povrchu elektrody. Rozpouštědel pro RPB je celá řada a dělí se na dvě základní skupiny: vodná a nevodná.^[21]

1.5 Rozdělení RPB dle použitého rozpouštědla

1.5.1 Vodné redoxní průtočné baterie

Jak již název napovídá, v těchto bateriích je rozpouštědlem redoxně aktivní látky voda. Použití vody jako rozpouštědla přináší řadu výhod: nízká cena, bezpečnost, nízká těkavost,

nehořlavost, nízká viskozita a vysoká vodivost iontů ve srovnání s ostatními rozpouštědly. Vodné baterie jsou tak velmi ekologické, na což je dnes kladen velký důraz. Hlavní nevýhodou použití vodného prostředí je relativně úzké potenciálové okno vody. Termodynamické potenciálové okno vody, ve kterém nedochází k její nežádoucí elektrolyze, je pouhých 1,23 V. Pod 0 V vs. SHE tedy dochází k redukci vody a vývoji vodíku, naopak nad +1,23 V vs. SHE dochází k oxidaci vody a vývoji kyslíku. Potenciálové okno vody lze do jisté míry rozšiřovat typem použité elektrody a zvoleným pH. Ale i tak je poměrně složité najít (an)organickou látku, která bude velmi dobře rozpustná ve vodě, a navíc bude podléhat reverzibilnímu redoxnímu procesu v úzkém potenciálovém okně vody. Samotná voda se však díky relativně nízké vodivosti jako rozpouštědlo nevyužívá. Proto jsou do ní přidávány ionty, které zvyšují její celkovou vodivost. Voda s těmito aditivami pak tvoří tzv. pomocný elektrolyt. Jelikož baterie mohou pracovat v bazickém, neutrálním i kyselém prostředí, jako aditiv se v závislosti na pH využívá především plně disociujících látek, jakými jsou např. silné kyseliny (H_2SO_4), neutrální soli (NaCl , Na_2SO_4) či silné báze (NaOH , KOH). Pomocný elektrolyt pak rovněž výrazně ovlivňuje šířku potenciálového okna vody. Bylo demonstrováno, že při použití 0,5 M vodného roztoku NaCl bylo toto okno rozšířeno na 2,5 V. S rostoucí koncentrací pomocného elektrolytu naopak klesá rozpustnost redoxně-aktivní látky a zvyšuje se celková viskozita elektrolytu. ^{[18],[21]}

Nejčastěji používaná vanadová průtočná baterie používá jako elektrolyt koncentrovaný roztok kyseliny sírové. Další možností je použití konc. HCl , která je používána v systémech Fe-Cr nebo Fe-Ti. Bazické elektrolyty jsou využívány v hybridních bateriích, jako je např. systém Zn-vzduch. Silně bazické nebo kyselé prostředí sice zvyšuje vodivost elektrolytu, ale je také značně korozivní. Proto se často pracuje v neutrálním prostředí, kde je vodivost zajištěna přidáním výše zmíněných neutrálních solí. ^{[16],[18]}

1.5.2 Nevodné redoxní průtočné baterie

Největší výhodou nevodného prostředí je využití rozpouštědel s mnohem širším potenciálovým oknem. Šířka potenciálového okna organického rozpouštědla bývá zpravidla vyšší než 3 V, což podstatně rozšiřuje portfolio látek, jejichž redoxní potenciál přitom leží mimo potenciálové okno vody. Organických rozpouštědel je k dispozici velké množství, a to nám dává možnost použití takového rozpouštědla, ve kterém bude rozpustnost organické redoxně-aktivní látky vysoká. Příkladem často používaného rozpouštědla pro RPB je acetonitril. Dalšími používanými organickými rozpouštědly v RPB je např. propylenkarbonát nebo ethylenkarbonát. Tyto rozpouštědla jsou dobře prozkoumaná díky jejich využití

v lithiových bateriích. Pro získání potřebné elektrické vodivosti je nutné použití aditiv. Těmi mohou být komerční soli typu Bu_4NPF_6 či Bu_4NBF_4 nebo např. NaClO_4 . Nevýhodou těchto aditiv je jejich vyšší cena.^{[18],[19]}

S použitím organických rozpouštědel se však pojí několik problémů. Jedním z nich je hygroskopicitá. Přítomnost vody logicky snižuje pracovní potenciálové okno. Organická rozpouštědla také mohou poškozovat polymerní materiály, z nichž jsou určité části baterie konstruovány. Organická rozpouštědla jsou obecně hořlavá, oproti vodě dražší a ekologicky méně příznivá. Některá z nich mají i relativně vysokou viskozitu. Kromě organických rozpouštědel se pro nevodné RPB mohou použít také iontové kapaliny.^{[16],[18],[19]}

1.6 Výhody a nevýhody redoxních průtočných baterií

Systémů na uskladnění energie je na trhu k dispozici celá řada. Neexistuje žádný systém, který by byl univerzálně nejlepší pro všechna využití. Bateriové systémy se obecně liší svým výkonem, cenou, životností, komplikovaností, bezpečností, spolehlivostí a ekologickým dopadem. Momentálně se k velkokapacitnímu uskladnění energie používají téměř výhradně přečerpávací vodní elektrárny. Tyto elektrárny mají dlouhou životnost a účinnost okolo 85 %. Jejich velkým problémem je velmi nízká hustota energie a s tím související velká zastavěná plocha.^[22]

Právě těmto zařízením by měly RPB konkurovat. Hlavní výhodou RPB je oddělení parametru generování výkonu v elektrochemickém článku a kapacity energie v zásobnících. Kapacita RPB je přímo závislá na objemu zásobníků s elektrolytem a na koncentraci redoxně-aktivního materiálu. S tímto souvisí i velká flexibilita ve vlastnostech a regulovatelnosti RPB. RPB mají poměrně nízkou ztrátu kapacity a dlouhou životnost, která oproti ostatním bateriím není snižována při velkých úrovních vybíjení baterie. Údržba RPB není náročná ani nákladná. Tato zařízení jsou tak vhodná pro průmyslové použití, neboť disponují rychlou odezvou umožňující okamžité přepínání mezi nabíjecím a vybíjecím cyklem, rovněž pracují za běžných teplot.^{[12],[17],[22]}

RPB však obecně vykazují nízkou hustotu energie oproti jiným zařízením. Nízká hustota energie je obecně spojena zejména s nízkou rozpustností redoxně-aktivní látky, což pro baterii znamená vysokou cenu za jednotku energie. RPB tedy není vhodná pro použití v pohyblivých zařízeních, jako jsou mobilní zařízení nebo dopravní prostředky. Nízká hustota energie je tedy zejména problémem z hlediska nároků na prostor pro instalaci RPB. U některých RPB rovněž dochází k postupnému zanášení baterie pevnými částicemi, které vznikají jako produkt vedlejších parazitujících reakcí, čímž je dále snižována jejich účinnost. Velkým nedostatkem

je bezesporu již diskutovaná vysoká cena membrán. RPB je oproti ostatním úložným zařízením technologicky poměrně komplikovaná, což se rovněž odráží v její pořizovací ceně. Avšak navzdory těmto nevýhodám je RPB považována za technologii, která představuje budoucnost v oblasti energetiky a úložných systémů. [12],[22],[23]

1.7 Organické redoxně-aktivní materiály využívané v RPB

Aby se mohl organický materiál stát vhodným elektrolytem pro využití v RPB, musí splňovat několik základních předpokladů:

- Aktivní látka musí obsahovat vhodná oxidační nebo redukční centra, která budou podléhat vratnému redoxnímu procesu v daném elektrolytu. Tento redoxní proces musí být zcela stabilní, následné parazitující reakce produktů oxidace/redukce jsou zcela nežádoucí.
- Redoxní potenciál organické redoxní látky musí ležet uvnitř potenciálového okna daného rozpouštědla.
- Pro katolyt by měl být tento redoxní potenciál posunut co nejvíce k pozitivním hodnotám a pro anolyt naopak co nejvíce k negativním hodnotám, tak aby napětí článku V_{OC} bylo co možná nejvyšší (nad 1 V).
- Aktivní látka musí obsahovat vhodné solubilizující skupiny, které zajistí vysokou rozpustnost obou redoxních forem (ideálně $> 1 \text{ M}$) v daném rozpouštědle/elektrolytu.
- Aktivní látka musí být v pracovním elektrolytu zcela chemicky stabilní.
- Aktivní látka by měla být relativně malou molekulou ($M < 500 \text{ g mol}^{-1}$), tak aby byly splněny požadavky vysokých hodnot difuzních a kinetických parametrů elektrodoových reakcí (vysoká proudová hustota).
- Aktivní látka by měla být ideálně levná a netoxická, popř. její syntéza by měla být velmi jednoduchá a ekonomicky nenáročná.
- Redoxní děj by měl být chemicky přesně definovaný, struktura obou redoxních forem by měla být potvrzena dostupnými analytickými technikami.

Z uvedených skutečností vyplývá, že nalezení vhodné organické molekuly, která bude reálně využitelná v RPB, není vůbec snadné. Klíčovou vlastností je *elektrochemická reverzibilita* jejího redoxního procesu. Ověření elektrochemické reverzibility je snadno dostupné pomocí cyklické či rotačně-diskové voltametrie. Při elektrochemické oxidaci/redukci organické molekuly obecně dochází k přenosu jednoho elektronu z/do této molekuly za tvorby radikalkationtu/radikalaniontu. Umožněn je samozřejmě i následný

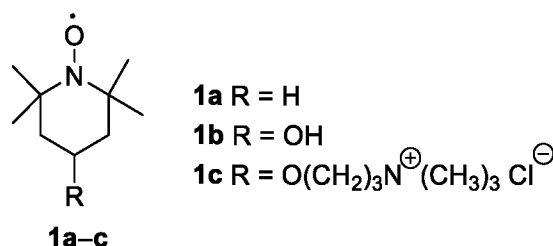
elektrontransfer vedoucí k částicím se spárovanými elektrony. Těchto redoxních reakcí se zejména ve vodném prostředí mohou dále účastnit i H^+ ionty, což má za následek vznik produktů ve smyslu chemické oxidace/redukce (např. keto \leftrightarrow hydroxy apod.). Jelikož je pro správnou funkčnost RPB zcela zásadní stabilita tohoto redoxního procesu, je tedy naprosto klíčové, aby všechny redoxní formy byly v daném elektrolytu zcela stabilní a nepodléhaly vedlejším reakcím (s okolím, polymeracím apod.). Jedině tak je umožněna vratná oxidačně-redukční změna aktivní organické látky u povrchu elektrody. Z těchto důvodů se aktivní redoxní látky pro RPB odvíjejí nejčastěji od stabilních (hetero)aromatických systémů. Chemická stabilita vznikajících redoxních produktů závisí i na okolní struktuře redoxního centra. Proto možnost konjugace/rezonance a přítomnost substituentů s požadovanými I a M efekty obecně přispívá k jejich stabilitě. Tyto substituenty mohou dále zásadně měnit polohu redoxního potenciálu. Obecně platí, že přítomnost elektrondonorního substituentu posouvá hodnotu redoxního potenciálu mateřské molekuly k negativnějším hodnotám a naopak.

Pro zvýšení rozpustnosti organického elektrolytu v daném rozpouštědle je dále žádoucí zavést do struktury mateřské molekuly vhodné permanentní solubilizující skupiny, které zajistí dostatečnou rozpustnost obou redoxních forem bez ohledu na probíhající oxidačně-redukční děj. Pro účely vodných RPB se do struktur organických molekul často zavádějí solubilizující skupiny typu SO_3H , COO^- , N^+ , OH , apod.^[4]

V následujících podkapitolách budou prezentovány vybrané příklady organických látek, které splňují výše zmíněné předpoklady a byly již úspěšně testovány v RPB.

1.7.1 Redoxní materiály na bázi nitroxidových radikálů

Jak bylo zmíněno v předchozí kapitole, organické látky podléhají obecně jednoelektronové elektrochemické oxidaci/redukci, proto se pro účely RPB nabízí využití stabilních organických radikálů, jejichž jednoelektronovou redoxní reakcí mohou být generovány stabilní částice se spárovanými elektrony. Takovýto radikál je zastoupen především populárním (2,2,6,6-tetramethylpiperidin-1-yl)oxylem **1a** (Obrázek 4). Jedná se o nitroxidový radikál, který je stabilní za předpokladu, že je v α -poloze substituován alkyly nebo arily, jinak dochází k disproporcionačním reakcím. TEMPO **1a** není rozpustný ve vodě, vykazuje však dobrou rozpustnost v polárních organických rozpouštědlech, jako jsou např. karbonáty, proto se hodí výhradně do nevodných RFB. Vhodnou funkcionalizací je však možné výrazně zvýšit jeho rozpustnost ve vodě a následně ho použít i ve vodných RPB (např. 4-OH-TEMPO **1b**).



Obrázek 4 - Vybrané deriváty TEMPO jako katolyty v RPB.

TEMPO **1a** disponuje redoxním potenciálem +0,72 V vs. SHE, což ho staví do role katolytu.^[24] Při použití v baterii tedy dochází při nabíjení k jeho oxidaci na oxoamoniový kationt (*Schéma 1*). Nitroxidový radikál **1a** byl již několikrát testován v nevodných RPB. Wang představil Li-grafit/**1a** baterii, která poskytovala požadovanou stabilitu po dobu 100 cyklů při nízkých koncentracích **1a**. Při vyšších koncentracích **1a** již byla pozorována výrazná ztráta kapacity baterie, ačkoliv hustota energie při nabíjení dosahovala 183 Whl⁻¹.^[24] To je výrazně vyšší hodnota oproti vanadovým redoxním bateriím, které dosahují hustot energie cca 40 Whl⁻¹.^[25] Wangův kolektiv dále konstruoval i vodnou RPB s TEMPO derivátem **1b**, v níž byl anolyt zastoupen methylviologenem **14a** (viz kapitola 1.7.6). Tato baterie poskytovala při nízkých koncentracích **1b** dobrou cyklickou stabilitu. Avšak při vyšších koncentracích opět docházelo ke ztrátě kapacity baterie.^[26] TEMPO derivát **1c** nesoucí solubilizující amoniovou skupinu, navržený jako vysoce rozpustný katolyt pro vodnou RPB, bude blíže diskutován v kapitole 1.7.6.

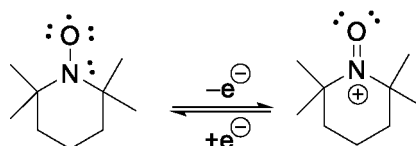


Schéma 1 – Elektrochemicky vratná oxidace TEMPO.

Nitroxidové radikály na bázi TEMPO tedy představují zajímavé redoxně-aktivní materiály, které mají potenciál stát se hojně využívanými organickými elektrolyty ve vodných i nevodných RPB, pokud budou dále detailně testovány a struktura TEMPO bude dále modifikována ve prospěch (elektro)chemické stability.^[20]

1.7.2 Redoxní materiály na bázi dialkoxybenzenů

Mezi další okruh sloučenin, které byly úspěšně testovány v RPB, patří dialkoxybenzeny. 1,4-Dialkoxybenzeny jsou díky svému vysokému redoxnímu potenciálu (zpravidla > 1 V vs. SHE) opět využívány v RPB jako katolyty. Alkoxy skupiny jsou často reprezentovány (oligo)ethylenglykolovými jednotkami, které zvyšují rozpustnost v organických rozpouštědlech. Aby byla zajištěna vysoká stabilita produktů elektrochemické oxidace, zavádějí se do dalších pozic benzenového jádra objemné alkylskupiny, které stericky brání

potenciálnímu nukleofilnímu ataku na generovaný radikálkationt. Pro tento účel se nejčastěji využívá objemná *tert*-butylskupina. Elektrochemicky vratná oxidace 1,4-dialkoxybenzenů je naznačena na *Schématu 2*. Rezonanční stabilizace radikálkationtu přítomnými alkoxy skupinami zaručuje dostatečnou životnost takovýchto částic v organických rozpouštědlech, avšak ve vodném prostředí již tyto částice podléhají následným reakcím, proto se 1,4-dialkoxybenzeny využívají pouze v nevodných RPB. Nestabilita redoxního děje ve vodném elektrolytu tak značně limituje celkový potenciál dialkoxybenzenů.

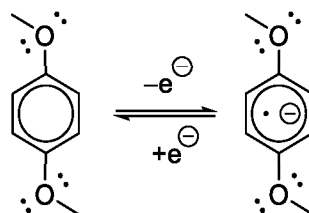
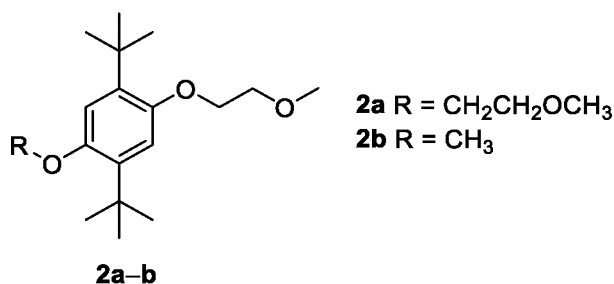


Schéma 2 – Elektrochemicky vratná oxidace 1,4-dialkoxybenzenů.

Jedním z prvně testovaných dialkoxybenzenů v nevodných RPB byl derivát **2a** (*Obrázek 5*). Jeho nevýhodou je však nízká rozpustnost (< 0,4 M ve směsi karbonátů). Katolyt **2a** byl testován v baterii ve spojení s chinoxalinem **12a** jako anolytem. Konstruovaná nevodná baterie vykazovala stabilní reverzibilní redoxní reakci po dobu 30 cyklů, avšak dosahovala nízké hodnoty napětí článku i coulombické účinnosti.^[27] Problém s rozpustností byl vyřešen přípravou analogu **2b**. Sloučenina **2b** je na rozdíl od ostatních redoxně aktivních organických látek kapalinou, což otvírá nové možnosti pro studium tohoto katolytu bez zapojení pomocného rozpouštědla. Doposud však byly realizovány pouze elektrochemické testy **2b**, přičemž jeho testování v RPB bude náplní dalšího výzkumu.^[28]



Obrázek 5 - Vybrané deriváty 1,4-dialkoxybenzenů jako katolyty v RPB.

1.7.3 Redoxní materiály na bázi metalocenů

Metalloceny jsou třídou organokovových sloučenin se „sendvičovou“ strukturou. Skládají se ze dvou cyklopentadienových jader, které jsou koordinovány k centrálnímu kovovému iontu v oxidačním stavu II. Tento centrální iont pak podléhá vratné jednoelektronové oxidaci (*Schéma 3*). Metalloceny jsou tedy z detailního pohledu anorganickým redoxním elektrolytem s organickou schránkou (anorganicko-organické hybridní elektrolyty pro RPB). Typickým

metallocenem je ferrocen (Fc) s centrálním dvojmocným atomem železa. Ferrocen je běžně využíván jako interní standard pro elektrochemická měření v nevodných prostředích, přičemž právě vratná oxidace $\text{Fe}^{+II}/\text{Fe}^{+III}$ je brána jako standardní redoxní reakce s definovaným potenciálem (+0,59 V vs. SHE v CH_3CN , Pt pracovní elektroda).^[29] Z pohledu RPB proto plní ferrocen opět funkci katolytu.

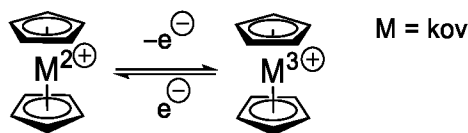
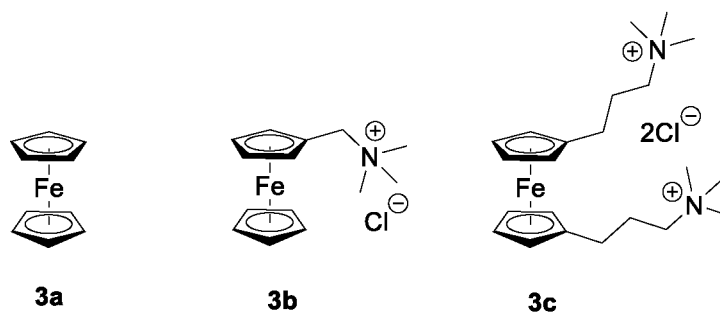


Schéma 3 - Elektrochemicky vratná oxidace metallocenů.

Díky elektrochemické reverzibilitě a vysoké stabilitě redoxního procesu ve vodném i nevodném prostředí má ferrocen vhodné předpoklady pro úspěšné využití v RPB. Avšak nesubstituovaný ferrocen **3a** (Obrázek 6) má nízkou rozpustnost ve většině rozpouštědel, před použitím v RPB je tedy nezbytná jeho funkcionalizace vhodnými solubilizujícími skupinami. Proto byl navržen a syntetizován derivát ferrocenu **3b**, který obsahuje amoniovou solubilizující skupinu zaručující jeho vysokou rozpustnost ve vodě (4 M roztok). Liuova pracovní skupina zkonstruovala RPB, ve které derivát ferrocenu **3b** plnil funkci katolytu, anolytem byl methylviologen **14a**. Baterie pracovala v neutrálním prostředí a vykazovala 700 stabilních cyklů bez degradace redoxně-aktivního materiálu. Toto jsou výborné výsledky a znamenají velký potenciál pro využití **3b** v reálných, komerčních bateriích.^[30] Využití analogické molekuly **3c** bude blíže diskutováno v kapitole 1.7.6. V nevodném prostředí jsou deriváty ferrocenu testovány zejména v hybridních bateriích typu Li-Fc. Zde je možné využít i nesubstituovaný ferrocen **3a**. Tyto baterie dosahují vysokých hustot energie, neboť při spojení těchto elektrolytů je možné dosáhnout velmi vysokých hodnot napětí článku 3,1–3,7 V vs. Li/Li^+ dle konkrétní substituce ferrocenu. Jelikož Li-Fc baterie disponují výbornou cyklickou stabilitou, je jejich kapacita udržena po dobu stovek cyklů, navíc coulombická účinnost je často vyšší jak 99 %.^[31] Tyto výborné RPB charakteristiky jsou možné jen díky excelentní reverzibilitě a stabilitě obou redoxních reakcí.

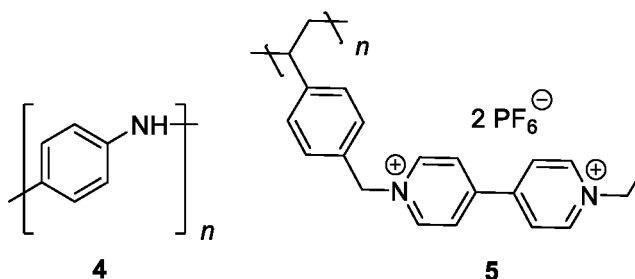


Obrázek 6 - Vybrané deriváty ferrocenu jako katolyty v RPB.

Celkově jsou ferroceny třídou sloučenin, které mají pro využití v RPB výborné teoretické předpoklady. Tyto předpoklady jsou podpořeny jejich praktickým testováním v RPB. Navíc je ferrocen dle zvolené funkcionalizace možné využít ve vodných i nevodných bateriích, přičemž disponuje velmi rychlou kinetikou redoxní reakce.^[20]

1.7.4 Redoxní materiály na bázi polymerních materiálů

Velkým problémem RPB je použití drahých separátorů, jako jsou Nafion membrány. Aplikace polymerních materiálů s dostatečně velkou molekulovou hmotností umožňuje použití levných dialyzačních membrán nebo mikroporézních separátorů. Vysoká molekulová hmotnost však přináší i určité nevýhody. Hlavní nevýhodou je nemožnost dosažení vysokých molárních koncentrací redoxně-aktivního polymeru v rozpouštědle. Dalším problémem je vysoká viskozita roztoku elektrolytu, ve kterém je polymer rozpuštěn. Se zvýšenou viskozitou souvisí také zpomalená kinetika redoxní reakce a zpomalená difúze redoxně-aktivního materiálu roztokem. Vzhledem ke strukturní rozmanitosti polymerních materiálů je zcela zřejmé, že jejich redoxní potenciály jsou velmi variabilní, díky čemuž je tedy možné tyto polymery využít jak na straně katolytu tak i anolytu.

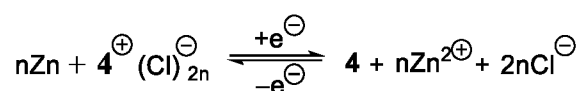


Obrázek 7 - Vybrané polymerní materiály využitě v RPB.

Poprvé byly polymerní materiály pro účely RPB testovány v roce 2013, kdy Liao konstruoval hybridní baterii na bázi polyanilinu **4** (Obrázek 7) s anodou ze zinkového plechu. Polyanilin **4** byl použit ve formě mikročástic rozptýlených ve směsi 2 M vodného roztoku ZnCl₂ a 2 M vodného roztoku NH₄Cl. Díky velké molekulové hmotnosti polyanilinu mohl být použit levný polypropylenový separátor. Tato baterie byla testována po dobu 32 nabíjecích cyklů, přičemž bylo dosaženo 97% CE a úbytku kapacity 0,07 % za cyklus. Objevil se však problém s oxidací polyanilinu **4** vzdušným kyslíkem, což představuje pro účely RPB značnou komplikaci.^[32] Vlastní redoxní reakce polyanilinu **4** je naznačena v Rovnici 3.

Mooreova pracovní skupina testovala poly(vinylbenzylethylviologen) **5** (Obrázek 7), který by mohl být využitelný jako anolyt v nevodných bateriích. Tento polymer je založen na struktuře viologenu, jehož redoxní proces bude zevrubně diskutován v kapitole 1.7.6. Bylo připraveno několik polymerů **5** o různých molekulových hmotnostech, všechny vykazovaly

vratný redoxní děj. Tyto polymery poskytovaly rozpustnost přes 2,1 M na jednotku polymeru v nevodných rozpouštědlech, jako je acetonitril nebo propylenkarbonát. Autoři se snažili připravit takový polymer, který bude mít dostatečnou molekulovou hmotnost, aby bylo možné využít PE/PP separátor. Při prvních RPB testech však docházelo k výraznému přechodu redoxně-aktivního materiálu skrz tento separátor. Řešením by mohlo být využití jiné membrány či příprava analogického polymeru s vyšší molekulovou hmotností.^[33]



Rovnice 3 – Elektrochemicky vratná redukce polyanilinu 4.

Polymerní materiály ze své podstaty zatím neumožňují dosažení výborných fyzikálních parametrů RPB, ale na druhou stranu je díky nim možné ušetřit velké množství financí na separátoru. Využití polymerních elektrolytů v RPB je relativně novou technologií, bude tedy třeba ještě věnovat značné úsilí experimentálnímu výzkumu polymerních RPB pro dosažení optimálních fyzikálních charakteristik zaručující jejich využití v praxi.^[4]

1.7.5 Redoxní materiály na bázi karbonylových sloučenin

Karbonylové sloučeniny reprezentují velmi širokou skupinu organických látek využívanou v RPB. Karbonylové sloučeniny obecně podléhají jedoelektronové elektrochemické redukci (*Schéma 4*), čímž spadají do skupiny potenciálních anolytů. Klíčovou rolí u toho typu sloučenin hraje stabilita vznikajícího radikálaniontu, proto se pro účely RPB využívají zejména karbonylové sloučeniny nesoucí (hetero)aromatický skelet. Tento skelet umožňuje jednak rezonanční stabilizaci radikálaniontu, kterou lze dále navýšit vhodnou substitucí π -systému, dále nabízí i možnost zavedení solubilizujících skupin.

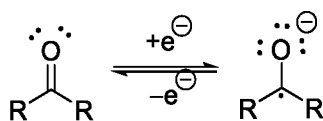
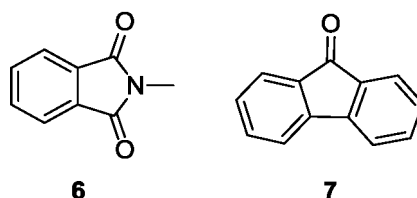


Schéma 4 – Elektrochemicky vratná jedoelektronová redukce karbonylové funkční skupiny.

Jednou z prvních karbonylových sloučenin, která byla použita pro účely RPB byl *N*-methylftalimid **6** (*Obrázek 8*). Atom dusíku se ve ftalimidu neúčastní redoxního procesu a redoxní reakce probíhá výhradně na karbonylové skupině (viz *Schéma 5*). V roce 2011 představil Peng baterii založenou na elektrolytickém systému **1a** (katolyt)/**6** (anolyt). Byla to jedna z prvních celoorganických RPB. Jednalo se o nevodnou baterii, ve které byl využit acetonitril jako rozpouštědlo. Katolyt i anolyt podléhaly stabilnímu vratnému redoxnímu procesu, načež baterie dosahovala coulombické účinnosti přes 90 % po dobu 20 cyklů.^[34] Tato hodnota byla v té době uspokojivá, proto se *N*-methylftalimid **6** a jeho deriváty později

objevily i v dalších studiích.^[35] Deriváty ftalimidu tedy stále tvoří zajímavý okruh látek využitelných v nevodných RPB. Další z karbonylových sloučenin, která byla reálně testovaná v RPB, je 9-fluorenon **7** (Obrázek 8). Wangova pracovní skupina ho využila v nevodné baterii ve spojení s dialkoxybenzenem **2a** jako katolytem. Jako rozpouštědlo byl zvolen opět acetonitril. Baterie vykazovala pouze 86% coulombickou účinnost po dobu 100 cyklů. Důvodem této neuspokojivé hodnoty je především fakt, že generovaný radikálaniont 9-fluorenonu **7** je relativně nestabilní (reaktivní), v určité míře například napadá elektrondeficitní skupiny v nevodném rozpouštědle (např. nitrilovou/karbonylovou skupinu v acetonitrilu/karbonátu) nebo podléhá pinakolizaci.^[36] Pro reálné využití fluorenonu **7** v RPB by bylo nutné dosáhnout podmínek, při kterých jsou tyto parazitující reakce zcela potlačeny. Takových podmínek však zatím dosaženo nebylo, a proto jeho reálné využití prozatím zůstává otevřenou kapitolou.^[20]



Obrázek 8 – Karbonylové sloučeniny jako anolyty v nevodných RPB.

Další strukturní variantou je propojení karbonylové skupiny s heteroaromatickým skeletem, toto spojení může vést k významné stabilizaci vznikajícího radikálaniontu nebo k současné redukci obou strukturních motivů. V tomto ohledu se nejběžněji využívá spojení karbonylové skupiny s pyridinovým jádrem, respektive pyridiniem. Elektrochemická redukce takového strukturního motivu však probíhá odlišně, než jak tomu bylo u aromatických karbonylových sloučenin. V tomto případě podléhá jedoelektronové redukci jak karbonylová skupina, tak i pyridiniové jádro, výsledkem je postupná dvouelektronová redukce tohoto systému vedoucí k stabilní chinoidní struktuře se spárovanými elektrony (Schéma 5). V tomto směru je zde jistá analogie s klasickými chinony, v nichž je však chinoidní struktura plně oxidovanou formou, viz Schéma 6.

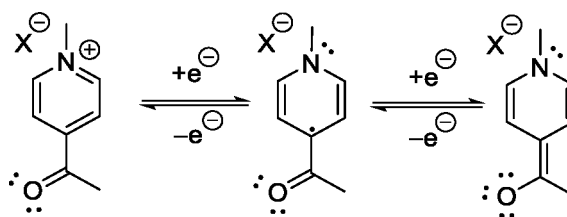
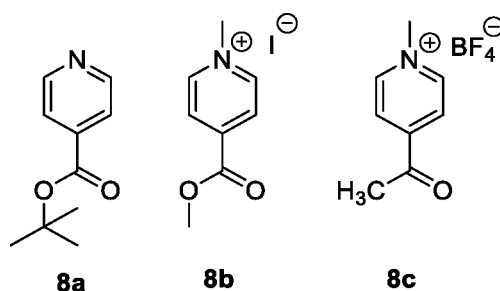


Schéma 5 – Elektrochemicky vratná, dvouelektronová redukce karbonylu nesoucí pyridiniový motiv.

Výzkumem takovýchto pyridinů a pyridinií se zabývala především Mooreova skupina.^[37] Tito autoři studovali zejména vliv substituentů v různých polohách na elektrochemické chování

pyridinů/pyridinií. Tato studie odhalila několik potenciálně nadějných analytů, které by mohly být využitelné v nevodných RPB. Jedná se konkrétně o sloučeniny **8a–c** (Obrázek 9). Tyto sloučeniny vykazovaly dobrou stabilitu a reverzibilitu redoxních dějů, navíc mají relativně nízkou molekulovou hmotnost, což je příznivé z pohledu difuzních a kinetických parametrů. Navíc iontové sloučeniny **8b–c** podstupovaly dle očekávání dvouelektronovou redoxní reakci poskytující chinoidní redukované formy (viz *Schéma 6*). Přesto bylo demonstrováno, že aplikace těchto pyridinií **8b–c** je spíše opět vhodná v oblasti nevodných baterií. Navzdory slibným elektrochemickým výsledkům však nebyly sloučeniny **8a–c** v RPB dosud testovány, tyto testy jsou aktuální náplní Mooreova výzkumu.



Obrázek 9 - Vybrané deriváty pyridinu/pyridinia nesoucí redukovatelnou karbonylovou funkční skupinu.

Nestabilita/reaktivita radikalaniontů vznikajících při redukcí karbonylových sloučenin je nejčastější příčinou, proč se namísto sloučenin s jednou karbonylovou skupinou využívají dominantně sloučeniny s chinoidní strukturou. Chinony jsou dobře prozkoumanou třídou redoxně-aktivních molekul, které podléhají elektrochemicky reverzibilnímu redoxnímu ději s rychlou reakční kinetikou. Při elektrochemicky vratné redoxní reakci jsou tedy redukovány oba karbonyly (buď oba zároveň → jedнокroková dvouelektronová redukce, nebo dvě po sobě jdoucí jednoelektronové redukce), čímž dochází ke spojení obou radikálů a generování stabilní struktury se spárovanými elektrony (*Schéma 6*). Ve vodném prostředí tedy vzniká hydrochinonové uspořádání.

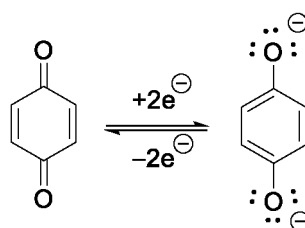
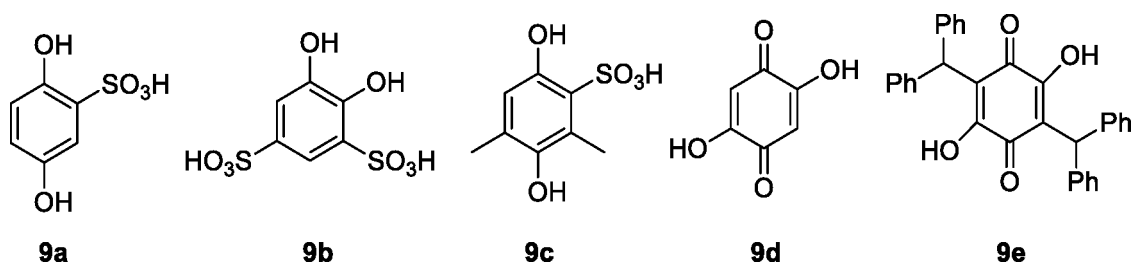


Schéma 6 – Elektrochemicky vratná, dvouelektronová redukce chinoidní struktury.

Samotné chinony mají zpravidla nízkou rozpustnost ve vodě, avšak vhodnou funkcionalizací (-SO₃H, -OH, -COOH skupiny) je možné rozpustnost ve vodě značně zvýšit a tím je využít ve vodných RPB. Dle hodnoty redoxního potenciálu lze tyto látky využít jako katolyt i analyt. Benzochinony a naftochinony disponují většinou pozitivnější hodnotou redoxního potenciálu,

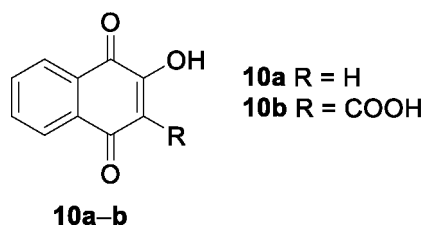
jejich redukované formy (hydrochinony) lze tedy využít spíše na straně katolytu. Antrachinony vykazují naopak zpravidla negativnější hodnoty redoxního potenciálu, a proto zpravidla vystupují jako anolyty.^[38]

Benzochinon/hydrochinon je základní chinoidní redoxní pár. Pro využití ve vodných RPB je tento základní skelet nejčastěji opatřen solubilizujícími sulfoskupinami. Tyto skupiny pak zaručují požadovanou rozpustnost ve vodě, ale rovněž svými $-I$ a $-M$ efekty zásadně ovlivňují hodnotu redoxního potenciálu (posouvají ji k pozitivnějším hodnotám). Proto se s výhodou využívá redukované formy (hydrochinonu) na straně katolytu. Caoův kolektiv studoval deriváty 1,4-hydrochinonu **9a** a 1,2-hydrochinonu **9b** (Obrázek 10).^[39] Oba deriváty **9a–b** byly testovány ve vodné baterii spolu s anolytem založeným na Pb/PbSO₄ redoxním páru. V případě 1,4-derivátu **9a** vykazovala RPB stabilní chování a dosahovala coulombické účinnosti 99 % po dobu 100 cyklů. Naopak 1,2-derivát **9b** při testech podléhal intenzivní nukleofilní Michaelově adici vody za vzniku 1,2,4,6-tetrahydroxybenzen-3,5-disulfonové kyseliny. Toto chování není pro využití v RPB žádoucí a vede k rychlé ztrátě kapacity baterie. Těchto poznatků bylo využito při přípravě hydrochinonu **9c**, který již Michaelově adici nepodléhá.^[40] Molekula **9c** byla následně testována ve vodné baterii s anolytem **11a** po dobu 25 cyklů. Tato baterie však vykazovala rychlou ztrátu kapacity, protože hydrochinon **9c** procházel skrze membránu. Na obdobný nežádoucí průchod elektrolytu membránou narazila i Azizova pracovní skupina.^[41] V tomto případě byl anolytem benzochinon **9d** (oxidovaná forma), jehož rozpustnost ve vodě byla zajištěna přítomnými hydroxyskupinami (Obrázek 10). Tato rozpustnost byla ještě vylepšena v prostředí 1 M KOH, ve kterém dochází k tvorbě alkoholátu (rozpustnost **9d** > 8 M). Z tohoto důvodu byla konstruována alkalická RPB s ferrokyanidem jako katolytem. Avšak anolyt **9d** opět procházel skrze membránu, což způsobovalo ztrátu kapacity RPB. Proto byl stejnou skupinou dále navržen a syntetizován strukturální analog **9e** nesoucí objemné substituenty, které již brání průchodu skrze separátor. Avšak dle očekávání vykazoval benzochinon **9e** mnohem menší rozpustnost a rovněž byly výrazně sníženy i jeho kinetické a difuzní charakteristiky. Z těchto důvodů se neočekává jeho další výzkum v reálných RPB.^[41]



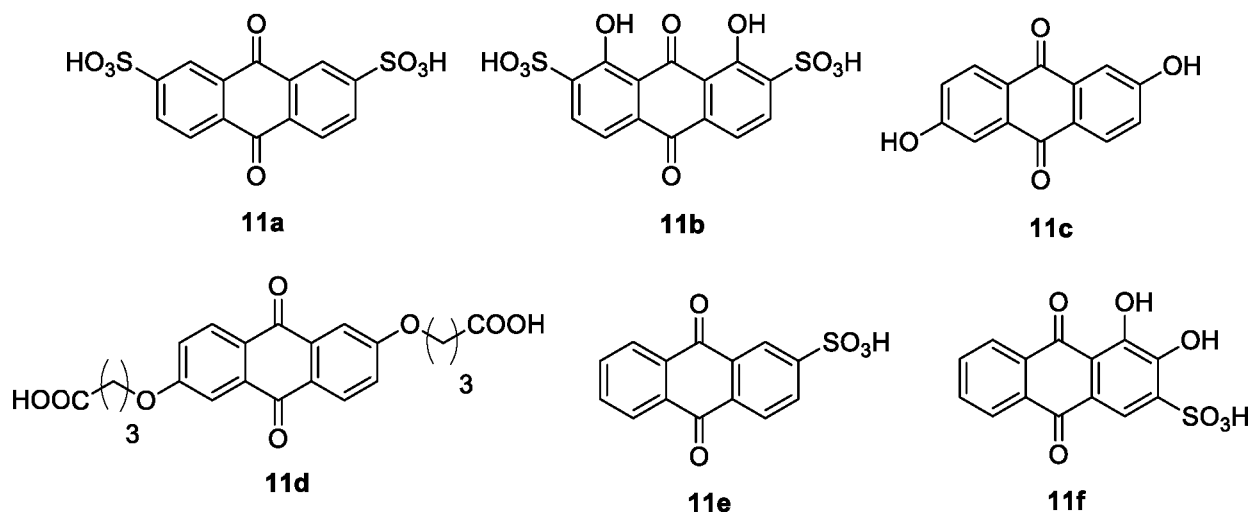
Obrázek 10 - Vybrané deriváty benzochinonu a hydrochinonu využívané v RPB.

Naftochinony reprezentují další populární skupinu chinoidních látek využitelných v RPB. Bentien a spol. využili uspokojivé rozpustnosti naftochinonu **10a** (Obrázek 11) v alkalickém prostředí ke konstrukci vodné baterie, ve které byl katolyt zastoupen ferrokyanidem. Tato baterie však při elektrochemických testech rychle ztrácela kapacitu. Důvodem byla stejně jako u benzochinonu **9b** Michaelova adice vody.^[42] Jinova skupina proto vyvinula derivát naftochinonu **10b** a aplikovala ho v analogické RPB.^[43] Přítomný karboxylát nejenže dále zvyšuje rozpustnost **10b** ($\approx 1,2$ M), ale i blokuje polohu pro nežádoucí adici vody. Po 100 cyklech si RPB udržela slušnou kapacitu 94,7 %. Problém se stabilitou oproti derivátu **10a** však nebyl vyřešen úplně, protože redukováná forma **10b** opět není chemicky zcela stabilní. Je tedy třeba využít další strukturální modifikace, které zajistí požadovanou chemickou stabilitu obou redoxních forem výše uvedených naftochinonů.



Obrázek 11 - Vybrané deriváty naftochinonu využívané v RPB.

Obecně se tedy deriváty benzochinonu a naftochinonu řadí mezi potenciálně velmi zajímavé elektrolyty pro RPB, jejich obě redoxní formy jsou elektrochemicky stabilní, kinetika redoxní reakce je velmi rychlá, navíc disponují i výbornou rozpustností ve vodných elektrolytech. Na druhou stranu však nízká molekulová hmotnost benzo- a naftochinonů umožňuje jejich částečný průchod skrze membránu, což vede ke ztrátě kapacity baterie. Jsou rovněž náchylné k Michaelově adici.^[44]



Obrázek 12 - Vybrané deriváty antrachinonu využívané v RPB.

Nejvíce prozkoumanými a nejčastěji používanými chinony v RPB jsou bezesporu deriváty antrachinonu (AQ). Díky dvěma aromatickým jádrům disponuje antrachinon nejvyšší chemickou stabilitou ze všech zmíněných chinonů. Antrachinon lze již zařadit mezi relativně velké molekuly, čímž je snížen nežádoucí průchod membránou. Mechanismus elektrochemické dvouelektronové redukce je však analogický jako u derivátů benzochinonu či naftochinonu, ani kinetika redoxní reakce není nikterak zpomalena. 9,10-Antrachinony se díky nízkému redoxnímu potenciálu obecně využívají jako anolyty, naopak redukované formy se spíše staví do role katolytů.^[44] Nejrozsáhleji se derivátům antrachinonu v rámci RPB věnuje Azizova pracovní skupina.^[5] Tito autoři jako první využili ve vodě dobře rozpustnou 9,10-antrachinon--2,7-disulfonovou kyselinu **11a** (*Obrázek 12*) ke konstrukci reálné vodné RPB. AQDS **11a** plnil roli anolytu a bromidový iont zastával funkci katolytu (viz *Obrázek 2/3*). Tato baterie pracovala v kyselém prostředí H_2SO_4 ($\text{pH} = 0$), přičemž po dobu 20 cyklů si udržela více než 99 % své kapacity. Za těchto podmínek dosahuje AQDS **11a** rozpustnosti ≈ 1 M. Během pokročilých RPB testů však docházelo k částečnému průchodu Br_2 skrz membránu, čímž byla snižována kapacita baterie.^[45] Problémy plynoucí z tohoto typu baterie jsou tedy dány nízkou selektivitou separátoru. Samotný **11a** je naopak jeden z nejnadějnějších kandidátů v oblasti komerčního využití organického anolytu v RPB. Základní AQDS skelet lze samozřejmě dále strukturně modifikovat. Například zavedení dvou elektronodonorních hydroxyskupin (**11b**) nejenže zvýší rozpustnost ve vodě, ale rovněž vede k požadovanému snížení redoxního potenciálu AQ jednotky. Navíc je díky přítomnosti vodíkových vazeb zrychlena i kinetika redoxní reakce. Při použití **11b** v RPB (katolytem opět Br^-) docházelo opět ke ztrátě kapacity baterie, která byla způsobena reakcí **11b** s bromem procházejícím skrz membránu. Tento nežádoucí jev se opakuje ve všech podobných typech AQDS baterií disponujících Nafion membránou. Není tedy možné spolehlivě posoudit skutečnou stabilitu AQDS derivátů v tomto typu vodné RPB.^[14] Na základě předchozích poznatků dále Azizova skupina aplikovala na straně anolytu dihydroxyderivát AQ **11c** (*Obrázek 12*). Odstranění solubilizujících sulfoskupin s nežádoucími $-I$ a $-M$ efekty z mateřského AQDS skeletu dále vedlo ke snížení redoxního potenciálu, přičemž požadovaná rozpustnost ve vodě byla zachována změnou pH elektrolytu ($\approx 0,6$ M v 1 M KOH). Konstruovaná baterie tedy pracovala v zásaditém prostředí, přičemž katolyt byl zastoupen ferrokyanidem.^[46] RPB dle očekávání poskytovala vysoké napětí článku $V_{\text{oc}} = 1,2$ V a vykazovala ztrátu kapacity 0,1 % za cyklus s $CE > 99$ % a $EE > 84$ %. Tyto výsledky byly na počáteční testy velmi dobré, ale pro použití v praxi stále nedostatečné. Proto Azizův kolektiv nedávno představil další RPB, ve které plní roli anolytu AQ-derivát **11d**. Ten

na rozdíl od původní sloučeniny **11c** obsahuje alkoxy skupiny nesoucí terminální karboxylové skupiny. Požadovaný +M efekt na AQ skeletu je tak zachován, přičemž rozpustnost v alkalickém prostředí je nyní zajištěna pomocí karboxylátových skupin (≈ 1 M při pH = 14). Baterie (**11d**/ferrokyanid) vykazovala velmi nízkou ztrátu kapacity ($< 0,001$ %) za cyklus.^[15] Toto byly na počáteční testy výborné výsledky. Avšak molekula **11d** je již poměrně velká, což se výrazně promítá do hodnot kinetických parametrů. Z tohoto důvodu je využití AQ-derivátu **11d** v praxi spíše nepravděpodobné.

Nesymetricky substituované AQ byly rovněž testovány v RPB. Základní kyselina antrachinon-2-sulfonová **11e** (Obrázek 12) byla dokonce využita pro konstrukci jedné z prvních celoorganických RPB.^[47] V této RPB byly využity (hydro)chinony na obou stranách elektrochemického článku, musely tedy disponovat výrazně odlišným redoxním potenciálem. Konkrétně bylo na straně katolytu využito 1,2-hydrochinonu **9b**, anolytem byl již zmíněný AQ **11e** v prostředí 1 M H₂SO₄. Při prvních testech si po dobu 12 cyklů udržela baterie pouze 90 % své kapacity při coulombické účinnosti > 95 %. Tyto výsledky nebyly zprvu příliš optimistické, avšak baterie byla dále vylepšována a později dosahovala hodnot měrného výkonu až 100 mW.cm⁻². To je již hodnota, která konkuruje i anorganickým bateriím (200–300 mW.cm⁻² u VRPB).^[38] Zavedení hydroxyskupin na výše zmíněný AQ skelet vede dále k nesymetrickému derivátu **11f**. Zhangova skupina představila velmi podobnou vodnou RPB (anolyt **11f**/katolyt **9b**), která pracovala v kyselém prostředí (1 M H₂SO₄) a dosahovala vysoké coulombické účinnosti ($CE > 99$ %). Bohužel však kvůli nízké rozpustnosti **11f** v kyselém elektrolytu bylo dosaženo velmi nízké hustoty energie baterie 0,4 Whl⁻¹.^[48] Tato hodnota je nižší než pro derivát **11e**, u něhož bylo dosaženo hustoty energie 1,25 Whl⁻¹. Tímto parametrem je tedy další využití molekuly **11f** značně limitováno. Možné vylepšení rozpustnosti a tím i hustoty energie by bylo možné např. změnou pH elektrolytu.

Chinony tedy obecně reprezentují jednu z nejzajímavějších tříd organických sloučenin využitelných v organických bateriích. Benzochinony a naftochinony stále čelí nedořešeným problémům, jako je jejich nežádoucí průchod skrze separátor či parazitující Michaelova adice. U antrachinonů jsou již tyto problémy odbourány a ty tak tvoří potenciálně nejnadějnější skupinu organických elektrolytů pro komerční využití v RPB.^[44]

1.7.6 Redoxní materiály na bázi heteroaromatických sloučenin

Heteroaromatické sloučeniny, v nichž se heteroatom přímo účastní elektrochemické redoxní reakce, jsou velmi významnou skupinou organických látek využívaných v oblasti RPB. Důvodem je především fakt, že aromatická struktura rezonančně stabilizuje vznikající

produkty redoxní reakce, navíc heteroaromáty obecně disponují dobrou chemickou stabilitou. Nejčastěji jsou pro účely RPB využívány dusíkaté heteroaromáty s sp^2 hybridizovaným atomem dusíku. Tento iminový atom dusíku snadno podléhá kvarternizaci alkylačními činidly za vzniku iminiové soli, čímž nejenže je zaručena rozpustnost takovýchto heteroaromátů ve vodě, ale rovněž je iminiová funkční skupina potenciálním centrem elektrochemické redukce. Proto se kvarternizované dusíkaté heteroaromáty běžně využívají jako anolyty. Portfolio jejich redoxních potenciálů je velmi široké a přímo závisí na struktuře mateřského heteroaromátu.

Jedním z dusíkatých heteroaromátů, který byl zevrubně testován v RPB, je chinoxalin. Chinoxaliny obecně podstupují vratnou, dvouelektronovou redukci, jejímž produktem je 1,4-dihydrochinoxalin (*Schéma 7*). Jejich výhodou je nízká molekulová hmotnost a výborná rozpustnost ve vodě (až 4,5 M) i bez substituce. Chinoxaliny jsou velmi dobře rozpustné i v organických rozpouštědlech a je tedy možné je využít ve vodných i v nevodných bateriích. Redoxní potenciál nesubsituovaného chinoxalinu je $-0,5$ V vs. SHE, což je uspokojivý potenciál pro materiál anolytu.^[38]

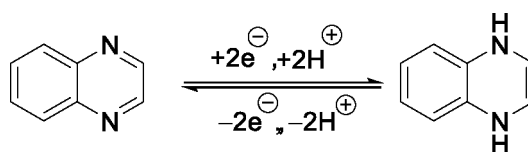
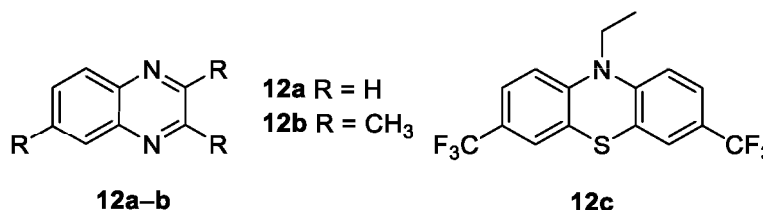


Schéma 7 - Elektrochemicky vratná, postupná dvouelektronová redukce chinoxalinu.



Obrázek 13 - Vybrané deriváty chinoxalinu/fenothiazinu jako anolyty/katolyty v RPB.

Studiem chinoxalinových anolytů se zabývala Jansenova skupina.^[27] Chinoxalin **12a** (*Obrázek 13*) poskytoval výbornou rozpustnost v karbonátech (7 M), proto byl ve spojení s katolytem **2a** testován v nevodné baterii. Baterie poskytovala stabilní kapacitu po dobu 30 cyklů s $CE = 70$ % a maximální hustotou energie 16 Whl^{-1} . Tyto hodnoty jsou nižší, než které poskytují podobné organické baterie. Ač charakteristiky této baterie nebyly příliš uspokojivé, byla struktuře chinoxalinu věnována další pozornost. Jelikož je chinoxalin **12a** velmi dobře rozpustný i ve vodě, byl dále využit ve spojení s katolytem **9b** ve vodné baterii pracující v bazickém prostředí (v kyselém elektrolytu je reverzibilita redoxní reakce pro **12a** nízká). Tento článek byl podroben deseti nabíjecím cyklům, avšak výrazně ztrácel kapacitu, proto se jeví další využití nesubsituovaného chinoxalinu **12a** ve vodné RPB jako

nepravděpodobné.^[49] Z tohoto důvodu byl základní skelet **12a** dále strukturně modifikován. Bylo zjištěno, že zavedení methyl skupin (+I efekt) snižuje redoxní potenciál chinoxalinu. Na základě této cílené strukturní modifikace byl připraven 2,3,6-trimethylchinoxalin **12b**, který byl spolu s fenothiazinovým derivátem **12c** (Obrázek 13) jako katolytem implementován v nevodné RPB. Tato baterie dosahovala hodnoty *CE* 92 %, avšak po 100 cyklech ztratila téměř všechnu kapacitu.^[50] Nízká rozpustnost a parazitující vedlejší reakce **12b** přispívají k tomu, že využití této baterie bez další optimalizace je velmi nepravděpodobné. Obecným problémem chinoxalinů tedy je, že při jejich využití v RPB dochází k vedlejším reakcím, které vedou k rychlé ztrátě kapacity baterie.

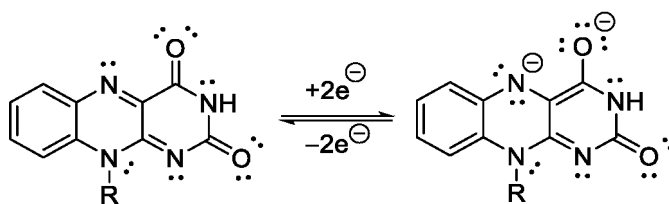
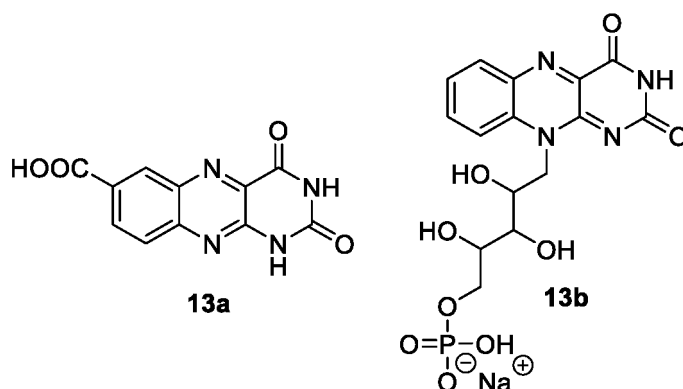


Schéma 8 - Elektrochemicky vratná, dvouelektronová redukce alloxazinu.



Obrázek 14 - Vybrané deriváty alloxazinu/riboflavinu jako anolyty v RPB.

Dalšími RPB-aktivními heterocyklickými sloučeninami jsou alloxaziny. Jedná se o sloučeniny inspirované flavin mononukleotidem (FMN). FMN je biomolekula, která u lidí vstupuje do některých cyklických procesů, například v dýchacím řetězci, kde slouží jako redoxně-aktivní kofaktor. Bylo tedy nasnadě přenést znalosti o redoxním chování alloxazinu i do oblasti RPB. Mezi výhody alloxazinů patří zejména jejich jednoduchá syntéza, nízký redoxní potenciál (anolyt) a velmi dobře probádaná reverzibilní dvouelektronová redukce (Schéma 8). Nesubstituovaný alloxazin však bohužel snadno podléhá hydrolyze. Potlačit tuto hydrolyzu lze zavedením hydrofilních funkčních skupin do mateřské molekuly alloxazinu. Proto byl Azizovým kolektivem vyvinut alloxazin **13a** nesoucí karboxylovou funkční skupinou (Obrázek 14).^[51] Při jeho použití s ferrokyanidem jako katolytem ve vodné baterii v prostředí 2 M KOH bylo dosaženo napětí článku 1,2 V a baterie si udržela kapacitu 91 % po dobu 400 cyklů. Z těchto hodnot je patrné, že **13a** poskytuje velkou elektrochemickou

i chemickou stabilitu a příznivý redoxní potenciál $-0,62$ vs SHE.^[51] Mengova skupina využila derivát riboflavinu **13b** (vitamin B2) jako anolyt v baterii společně s ferrokyanidem jako katolytem. Baterie pracovala v zásaditém prostředí 1 M KOH. V tomto prostředí však riboflavin **13b** vykazoval rozpustnost pouze 0,06 M. Jeho rozpustnost proto byla zvýšena přidáním nikotinamidu (vitamin B3) až na 1,5 M, avšak na úkor výrazného zvýšení viskozity. Tato baterie opět dosahovala výborných fyzikálních charakteristik: udržení kapacity 99 %, CE 99 % po dobu 200 cyklů.^[52] Z výše uvedeného vyplývá, že tyto biologicky aktivní redoxní systémy vykazují obdobnou aktivitu a stabilitu i při využití v RFB. Proto flaviny reprezentují zajímavou skupinu přírodních látek, s kterými lze jistě v budoucnu počítat pro jejich komerční využití na straně anolytu.^[44]

Nejdůležitějším prozkoumaným dusíkatým heteroaromátem v oblasti RPB je však methylviologen. Ten byl původně využíván jako herbicid.^[53] Jeho základním strukturálním motivem je jednotka parakvátu, tedy 4,4'-bipyridinium. Takováto bipyridinia poskytují obecně stabilní elektrochemickou redoxní reakci. Mechanismus této elektrochemicky vratné redukce je uveden ve *Schématu 9*. Jeho charakteristický průběh je tvořen dvěma po sobě jdoucími jednoelektronovými redukcemi, přičemž ve druhém kroku dochází ke spojení obou radikálů a ke generování stabilní chinoidní struktury. Po dvouelektronové redukci bipyridiniového skeletu tedy zaniká jeho iontový charakter, což může vést ve vodném elektrolytu k vylučování této redukované formy na povrchu elektrody, jestliže nejsou přítomny další permanentní solubilizující skupiny. Na základě výše zmíněného mechanismu redukce je jasné, že viologeny vystupují v RPB jako anolyty.^[44]

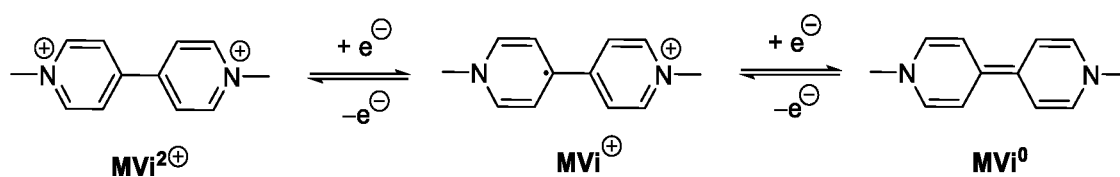
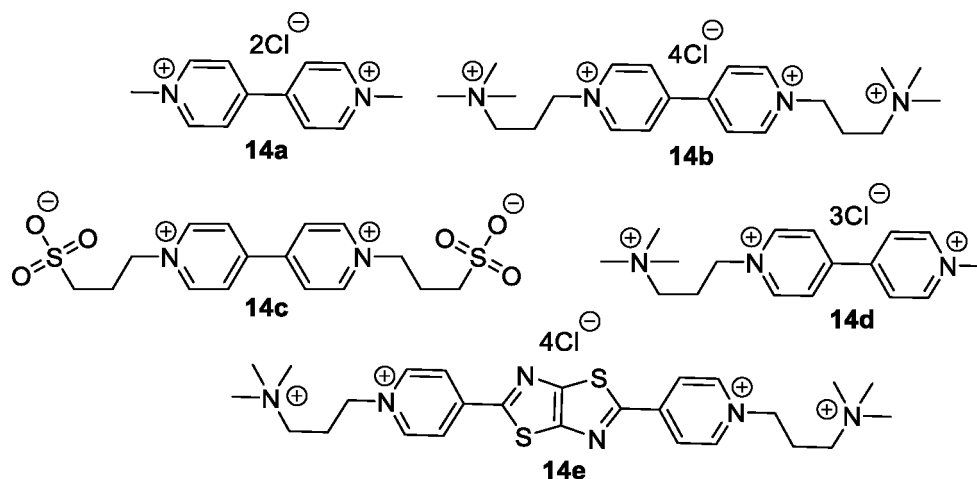


Schéma 9 - Elektrochemicky vratná, dvouelektronová redukce methylviologenu.

Vlastní 4,4'-bipyridin je využitelný v nevodných RPB, avšak jeho snadnou kvarternizací jsou připravovány různé deriváty viologenu, které lze s výhodou aplikovat ve vodných RPB často pracujících v neutrálním prostředí.^[20] Mezi strukturálně nejjednodušší deriváty viologenu patří parakvát **14a** (*Obrázek 15*), jež vykazuje velmi dobrou rozpustnost ve vodě (> 3 M). Tato sloučenina však trpí výše popsanou nerozpustností plně redukované formy. Proto je pro účely vodné RPB využitelný pouze první redoxní přechod, což o polovinu snižuje možnou kapacitu baterie a devalvuje potenciál této struktury.^[44] Přesto bylo konstruováno několik baterií založených na anolytu **14a**. V kapitole 1.7.3 byla zmíněna baterie pracující v neutrálním

prostředí (pomocný elektrolyt NaCl), která byla založena na ferrocenovém katolytu **3a** a parakvátovém anolytu **14a**, přičemž u anolytu **14a** byla systematicky měněna jeho koncentrace. Při koncentraci 0,5 M si baterie udržela 91 % své kapacity po dobu 700 cyklů. Při zvýšení koncentrace **14a** na 0,7 M však docházelo k částečné tvorbě dimeru, který podléhal disproporcionační reakci. Tím v jisté míře vznikala nerozpustná, plně redukováná forma (MVi⁰), která zanášela separátor a aktivní povrch elektrody, což vedlo k očekávané ztrátě kapacity baterie (udržitelnost kapacity „pouze“ 81 % po 500 cyklech). Pokud však není při kvarternizaci využito prostých methylačních činidel, ale jsou *N*-alkylací zavedeny skupiny zajišťující permanentní rozpustnost parakvátového skeletu, je problém s nerozpustností plně redukováné chinoidní struktury vyřešen. Pro nabíjecí cyklus baterie lze v tomto případě využít obou redoxních přechodů, což vede ke dvojnásobné kapacitě RPB.



Obrázek 15 - Vybrané deriváty viologenu aplikované v RPB.

Proto byla Azizem a spol. navržena sloučenina **14b** (Obrázek 15), která disponuje dvěma periferními amoniovými skupinami, jež zajišťují permanentní rozpustnost všech redoxních forem.^[54] Navíc celkový náboj +IV organického skeletu zaručuje dostatečnou elektrostatickou repulzi mezi jednotlivými molekulami, což zabraňuje potenciální dimerizaci. Molekula **14b** navíc poskytuje mnohem rychlejší kinetiku redoxní reakce než molekula **14a**. Při použití 1,3 M roztoku **14b** v neutrální vodné baterii (0,5 M NaCl) s ferrocenovým katolytem **3c** bylo dosaženo napětí článku 0,75 V, přičemž si baterie udržela více než 98,5 % své kapacity po 250 cyklů. Baterie s viologenum **14b** tedy dosahuje mnohem lepších výsledků ve srovnání s baterií operující s elektrolytem **14a**. Byla rovněž provedena výměna katolytu za TEMPO derivát **1c**, čímž bylo navýšeno napětí článku na 1,18 V a baterie si udržela 99,99 % své kapacity po 1000 cyklů při coulombické účinnosti 99,73 %.^[55] Tyto excelentní charakteristiky RPB předurčují viologen **14b** k jeho reálnému komerčnímu využití. Strukturně velmi podobným parakvátum je viologen **14c**, u něhož zajišťují trvalou rozpustnost ve vodě

periferní sulfonátové skupiny.^[56] Ze své podstaty se jedná o vnitřní sůl, přičemž přítomné sulfonátové skupiny díky elektrostatické repulzi opět dále zabraňují nežádoucím disproportionačním reakcím. Parakvát **14c** podstupuje první jednoelektronovou redukci při $E = -0,43$ V vs. SHE.^[30] Tato hodnota je téměř totožná s redoxním potenciálem parakvátu **14a** ($-0,45$ V vs. SHE).^[56] Dle očekávání tedy *N*-substituent nemá významný vliv na redoxní potenciál mateřského parakvátu. Ač je molekula **14c** schopná podléhat i druhé reverzibilní redukci, autoři článku ji ve své studii nevyužívali. Elektrochemické testy prvního redukčního stupně odhalily jeho vysoké kinetické parametry. Parakvát **14c** byl proto využit jako anolyt ve vodné baterii společně s KI jako katolytem. Baterie pracovala v prostředí 2 M NaCl a dosahovala napětí článku 1,0 V. Baterie byla testována při proudové hustotě 60 mA/cm² po dobu 300 cyklů, kdy bylo dosaženo udržení kapacity 94,1 %, hodnota *CE* byla téměř 100 % a hodnota *EE* = 58 %. Během RPB testů nedocházelo navíc k chemické degradaci redoxně-aktivních materiálů a jejich průchodu separátorem. Vzhledem k tomu, že baterie pracuje v neutrálním prostředí, bylo dále možné využít kationtově-výměnnou Selemion CSO membránu, která je zhruba pětikrát levnější než Nafion membrána. Příslušná baterie se Selemion CSO membránou dosahovala dokonce vyšších hodnot *EE* (67 %) a po 100 cyklech si udržela 98,8 % své kapacity. Tyto velmi nadějně RPB-charakteristiky anolytu **14c** ukazují na jeho potenciální komerční využití, které je podpořeno nižšími pořizovacími náklady s ohledem na využití levnějšího separátoru. Na základě těchto zmíněných benefitů byl parakvát **14c** zvolen jako vzorová molekula pro přípravu analogických redoxních systémů v praktické části této diplomové práce.^[56]

Pokud je permanentní solubilizující skupina zavedena pouze na jednu z periférií parakvátu, jako v případě asymetrické sloučeniny **14d**, výsledná baterie nedosahuje tak dobrých charakteristik jako její analog **14b**. Baterie složená z anolytu **14d** a katolytu **3a** tak poskytovala udržitelnost kapacity „pouhých“ 91,4 % po 50 cyklech.^[57] Další možností strukturální modifikace základního skeletu parakvátu je vložení π -můstku mezi pyridiniová jádra. Této varianty využil Liuův kolektiv a syntetizoval derivát **14e** nesoucí thiazolothiazolový π -můstek. I tento derivát podléhal vratné, dvouelektronové redukci, přičemž zejména elektrochemická stabilita prvního kroku byla podpořena možnou rozsáhlejší delokalizací náboje. Rozpustnost parakvátu **14e** ve vodě je 1,3 M a při jeho použití v baterii s **1c** jako katolytem bylo dosaženo vysokého napětí článku $V_{OC} = 1,44$ V. Tato baterie si rovněž udržela 90 % své kapacity po 300 cyklech, což však stále nedosahuje hodnot pro baterie s anolytem **14b**.^[58]

Viologeny jsou tedy detailně prozkoumány organickými elektrolyty v RPB. Pokud jsou do mateřské struktury viologenu vneseny permanentní solubilizující skupiny, řadí se tyto deriváty parakvátu svými elektrochemickými vlastnostmi mezi jedny z nejnadějnějších kandidátů pro komerční využití v oblasti organických RPB-anolytů.

1.7.7 Závěrečná rekapitulace redoxních materiálů pro RPB

V kapitole 1.7 byly představeny redoxní organické materiály testované v RPB, které byly rozděleny do odpovídajících podkapitol dle základních strukturních motivů. V rámci každého motivu bylo vždy vybráno několik konkrétních představitelů organických elektrolytů, u nichž byly blíže diskutovány jejich elektrochemické vlastnosti a RPB-charakteristiky. Organické látky s vysokým redoxním potenciálem, jako jsou především dialkoxybenzeny, nitroxidové radikály, metalloceny, benzochinony či naftochinony, jsou obecně využívány jako oxidovatelné formy na straně katolytu. Jako redukovatelné organické anolyty byly naopak prezentovány karbonylové sloučeniny (antrachinony) nebo dusíkaté heterocykly, jako jsou např. chinoxaliny, flaviny či parakváty. Redoxní potenciály vybraných zástupců organických elektrolytů jsou uvedeny v *Tabulce 1*. Z pohledu využití jednotlivých typů organických anolytů ve vodných RPB mají největší potenciál pro komercializaci zejména deriváty antrachinonu, flavinu a viologenu. Z tohoto důvodu byl derivát viologenu **14c** zvolen jako modelová molekula pro experimentální část této diplomové práce.

Tabulka 1 – Porovnání redoxních potenciálů vybraných molekul (vs. SHE)

Katolyt	Anolyt	$E^{0'}$ [V]
Dialkoxybenzen 2a		+0,87 ^a
Benzochinon 9b		+0,72 ^b
Ferrocen 3b		+0,61 ^c
TEMPO 1a		+0,45 ^d
Polyanilin 4		+0,4 ^e
Naftochinon 10a		+0,23 ^f
	Antrachinon 11a	+0,21 ^f
	Chinoxalin 12b	-0,24, -0,54 ^g
	Viologen 14a	-0,45, -0,76 ^c
	Alloxazin 13a	-0,62 ^h
	Ftalimid 6	-1,21 ⁱ
	Fluorenon 7	-1,44 ^j
	Pyridin 8a	-2,04 ^k

^a 1,2 M LiPF₆ ve směsi karbonátů, Pt elektroda; ^b 3 M H₂SO₄, GC elektroda; ^c 0,5 M NaCl, GC elektroda; ^d 1 M LiPF₆ ve směsi karbonátů, GC elektroda; ^e směs 2 M NH₄Cl a 2 M ZnCl₂, Au elektroda; ^f 1 M H₂SO₄, GC elektroda; ^g 0,2 M LiBF₄ ve směsi karbonátů, GC elektroda; ^h 1 M KOH, GC elektroda; ⁱ 0,1 M TEAP v DMF, Pt elektroda; ^j 1 M TEA-TFSI v CH₃CN, GC elektroda; ^k 0,1 M Bu₄NBF₄ v CH₃CN, GC elektroda.

2 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

2.1 Obecné metody

Rozpouštědla použitá při syntéze byla zakoupena od firem TCI, Aldrich, Fluka nebo Penta a byla použita bez dalšího čištění. Použitá rozpouštědla byla odpařována na odparce Heidolph Laborota 4001. Výchozí látky pro přípravu finálních produktů byly zakoupeny od firem Sigma Aldrich nebo TCI a byly použity bez dalšího čištění. Tenkovrstvá chromatografie byla prováděna na aluminiových destičkách potažených silikagelem SiO₂ 60 F₂₅₄ (Merck) s vizualizací pomocí UV lampy (254 nebo 360 nm). Body tání byly stanoveny v otevřených kapilárách na přístroji Büchi B-540. ¹H- a ¹³C-NMR spektra byla měřena v CDCl₃, D₂O nebo DMSO při 25 °C na přístroji *Bruker AVANCE III* při frekvencích 400/100 MHz a *Bruker Ascend™* při frekvencích 500/125 MHz pro ¹H- resp. ¹³C-NMR spektra. Chemické posuny jsou uvedeny v jednotkách ppm relativně k signálu Me₄Si. Reziduální signály rozpouštědel byly použity jako vnitřní standard (CDCl₃ – 7,25 a 77,23; *d*₆-DMSO – 2,55 a 39,51; D₂O – 4,80 ppm pro ¹H- resp. ¹³C-NMR spektra). Pro ¹³C-NMR spektra měřená v D₂O byl jako vnitřní standard použit 1,4-dioxan s chemickým posunem 66,66 ppm. Interakční konstanty (*J*) jsou uvedeny v Hz. Pozorované signály jsou popsány jako s (singlet), bs (široký singlet), d (dublet), dd (dublet dubletu), t (triplet), q (kvartet), kv (kvintet) a m (multiplet). Hmotová spektra byla měřena na GC/EI-MS konfiguraci sestávající z plynového chromatografu Agilent Technologies 6890N (HP-5MS délka kolony 30 m, I.D. 0.25 mm, film 0.25 μm) opatřeného hmotovým detektorem Network MS detector 5973 (EI 70 eV, rozsah 33-550 Da). Hmotnostní spektra s vysokým rozlišením byla měřena metodou „dried droplet“ pomocí MALDI hmotnostního spektrometru *LTQ Orbitrap XL* (Thermo Fisher Scientific) vybaveného dusíkovým UV laserem (337 nm, 60 Hz). Spektra byla měřena v režimu pozitivních iontů, v normálním hmotnostním rozsahu s rozlišením 100 000 při *m/z* = 400. Jako matrice byla použita 2,5-dihydroxybenzoová kyselina (DHB). Elementární analýzy byly prováděny na přístroji EA 1108 Fisons. Elektrochemická charakterizace byla provedena pomocí cyklické voltametrie (CV) a to ve vodných roztocích různého pH. Pracovními elektrolyty byly vždy 1 M H₂SO₄ a 1 M Na₂SO₄ v deionizované vodě. Do 10 ml odměrných baněk byly připraveny odměrné roztoky analyzované látky tak, aby její koncentrace v pracovním elektrolytu byla přibližně 1 mM (2–6 mg). Před vlastním elektrochemickým měřením byla vždy pracovní elektroda čištěna mechanicky (leštění aluminiovou suspenzí a sonifikace v deionizované vodě) i elektrochemicky (aktivace povrchu elektrody ve 14 M NaOH). Vlastní elektrochemická charakterizace připraveného odměrného roztoku, který byl

vždy saturován argonem, byla realizována v měrné cele o objemu 2,5 ml pomocí CV v tříelektrodevém uspořádání. Pracovní elektrodou byl disk ze skelného uhlíku (GC) o průměru 1 mm. Jako referenční elektroda sloužila argentochloridová Ag/AgCl elektroda (SSCE) vyplněná 3,4 M roztokem KCl. Titanová tyčka potažená vrstvičkou platiny byla využita jako pomocná elektroda. Na základě potenciálového okna každého pomocného elektrolytu byly analyzované roztoky podrobeny voltametrické charakterizaci v daném rozmezí potenciálů (−1,1 až +1,5 V pro 1 M H₂SO₄ a −1,8 až +1,4 V pro 1 M Na₂SO₄ vs. SSCE) při skenovací rychlosti 50, 100 a 200 mVs^{−1}. Ze získaných cyklických voltamogramů byly následně odečteny příslušné pík potenciály E_p^c/E_p^a v maximech katodických/anodických proudů. Všechny potenciály byly odečteny z prvního cyklu při skenovací rychlosti 100 mVs^{−1} a jsou vztaženy k SSCE. Voltametrická měření byla realizována za využití integrovaného potenciostatu ER466 (eDAQ) operujícího s EChem Electrochemistry softwarem.

Obecná metoda A: Kvarternizace jodmethanem byla vedena dle modifikovaného literárního postupu.^[59] Do 10 ml baňky byl předložen příslušný pyridinový derivát (1 mmol), k němuž bylo přidáno 2,5 ml jodmethanu. Reakční směs byla za míchání zahřívána k varu po dobu 18 h. Po ochlazení reakční směsi na laboratorní teplotu byl vyloučený pevný produkt odfiltrován a důkladně vysušen. Takto připravený produkt byl získán v požadované čistotě bez nutnosti dalšího čištění.

Obecná metoda B: Kvarternizace dimethylsulfátem (DMS) byla vedena dle modifikovaného literárního postupu.^[60] Do 25 ml baňky byl předložen příslušný derivát pyridinu (1 mmol), který byl rozpuštěn v 10 ml acetonitrilu, poté byly přidány 1 nebo 2 mmol DMS pro jedno- nebo dvojnásobnou *N*-alkylaci. Reakční směs byla za míchání zahřívána k varu po dobu 18 h. Po ochlazení reakční směsi na laboratorní teplotu byl vyloučený pevný produkt odfiltrován a důkladně vysušen. Takto připravený produkt byl získán v požadované čistotě bez nutnosti dalšího čištění.

Obecná metoda C: Kvarternizace propan-1,3-sultonem (PS) byla vedena analogicky dle literárního postupu.^[61] Do 25 ml baňky byl předložen příslušný derivát pyridinu (1 mmol), který byl rozpuštěn v 10 ml acetonitrilu, poté bylo přidáno 1,5 mmol nebo 5 mmol PS pro jedno- nebo dvojnásobnou alkylaci. Reakční směs byla za míchání zahřívána k varu po dobu 18 h. Po ochlazení reakční směsi na laboratorní teplotu byl vyloučený pevný produkt odfiltrován a důkladně vysušen. Takto připravený produkt byl získán v požadované čistotě bez nutnosti dalšího čištění.

V experimentální části práce bylo připraveno 30 nových látek, které nebyly doposud popsány v literatuře. Jedná se o cílové sloučeniny **18a–c**, **23a–c**, **27a–c**, **29a–b**, **33a–d**,

35a–c, 40a–d, 43a–d, 46a–d. Tyto sloučeniny byly proto plně charakterizovány dostupnými analytickými metodami.

2.2 Deriváty ftalimidu

Příprava 2-(pyridin-4-yl)-1*H*-isoindol-1,3(2*H*)-dionu **17**

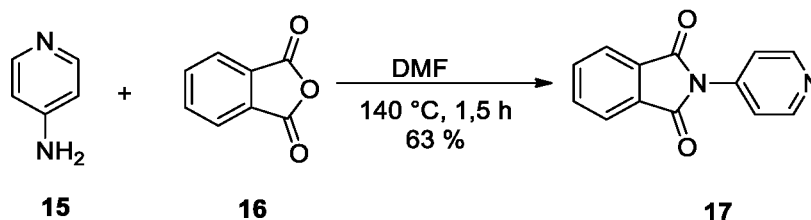


Schéma 10 – Syntéza ftalimidu **17** kondenzační reakcí.

Syntéza byla vedena dle modifikovaného Zav'yalova postupu.^[62] Do baňky byl předložen 4-aminopyridin **15** (0,94 g, 10 mmol) a ftalanhydrid **16** (1,48 g, 10 mmol), které byly rozpuštěny ve 3 ml DMF. Reakční směs byla za míchání zahřívána na 140 °C po dobu 1,5 h. Reakční směs byla ochlazena na laboratorní teplotu, poté bylo přidáno 50 ml vody. Vyloučená sraženina byla odfiltrována a vysušena. Tímto postupem bylo připraveno 1,42 g bílé pevné látky **17**, což odpovídá 63% výtěžku. $B_t = 232\text{--}234\text{ °C}$ (lit.^[63] 232–233 °C). EI-MS (70 eV) m/z (rel. int.): 224 ($[M]^+$, 100), 180 (50), 104 (27), 76 (48). $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3 , 25 °C): $\delta = 8,73$ (d, 2H, $J = 6$ Hz, CH_{Py}), 7,95–7,98 (m, 2H, CH_{Ar}), 7,80–7,83 (m, 2H, CH_{Ar}), 7,58 ppm (d, 2H, $J = 6$ Hz, CH_{Py}). $^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CDCl_3 , 25 °C): $\delta = 166,5$; 151,0; 139,8; 135,2; 131,5; 124,3; 119,6 ppm. Elementární analýza pro $\text{C}_{13}\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_2$; vypočteno: C (69,64 %), H (3,60 %), N (12,49 %); nalezeno: C (70,06 %), H (3,56 %), N (12,43 %).

2.2.1 Závěrečná kvarternizace

Kvarternizace derivátu ftalimidu **17** jodmethanem

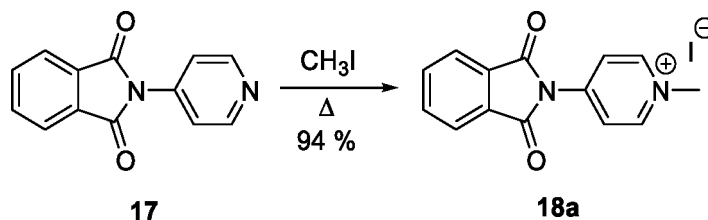


Schéma 11 – Kvarternizace derivátu ftalimidu **17** jodmethanem.

Sloučenina **18a** byla připravena z ftalimidu **17** (0,45 g, 2 mmol) a jodmethanu (5 ml, 80 mmol) dle obecné metody A. Tímto postupem bylo připraveno 0,69 g žluté pevné látky **18a**, což odpovídá 94% výtěžku. $B_t = 272\text{--}280\text{ °C}$. $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, $d_6\text{-DMSO}$, 25 °C):

9,06 (d, 2H, $J = 7$ Hz, CH_{Py}), 8,34 (d, 2H, $J = 7$ Hz, CH_{Py}), 8,09–8,12 (m, 2H, CH_{Ar}), 8,00–8,02 (m, 2H, CH_{Ar}), 4,34 ppm (s, 3H, CH_3). ^{13}C -NMR (125 MHz, d_6 -DMSO, 25 °C): 165,6; 146,6; 146,0; 135,8; 131,2; 124,3; 121,4; 47,6 ppm. HR-FT-MALDI-MS (DHB) m/z : vypočteno pro $\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{N}_2\text{O}_2^+$ ($[\text{M}]^+$): 239,08150; nalezeno 239,08152. Elementární analýza pro $\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{N}_2\text{O}_2$; vypočteno: C (45,92 %), H (3,03 %), N (7,65 %); nalezeno C (46,02 %), H (2,94 %), N (7,83 %).

Kvarternizace derivátu ftalimidu 17 dimethylsulfátem

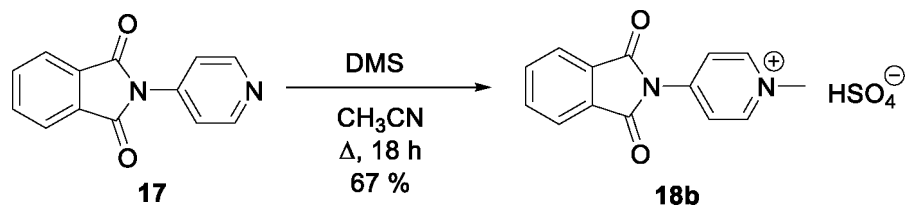


Schéma 12 – Kvarternizace derivátu ftalimidu 17 dimethylsulfátem.

Sloučenina **18b** byla připravena z imidu **17** (556 mg, 2,48 mmol) a DMS (315 mg, 2,5 mmol) dle obecné metody B. Tímto postupem bylo připraveno 554 mg bílé pevné látky **18b**, což odpovídá 67% výtěžku. $B_t = 266$ – 270 °C. ^1H -NMR (400 MHz, d_6 -DMSO, 25 °C): $\delta = 9,14$ (d, 2H, $J = 7,2$ Hz, CH_{Py}), 8,39 (d, 2H, $J = 7,2$ Hz, CH_{Py}), 8,14–8,16 (m, 2H, CH_{Ar}), 8,05–8,07 (m, 2H, CH_{Ar}), 4,41 ppm (s, 3H, $\text{CH}_3(\text{Py})$). ^{13}C -NMR (100 MHz, d_6 -DMSO, 25 °C): $\delta = 165,5$; 146,7; 146,0; 135,8; 131,2; 124,3; 121,3; 47,5 ppm. HR-FT-MALDI-MS (DHB) m/z : vypočteno pro $\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{N}_2\text{O}_2^+$ ($[\text{M}]^+$): 239,08150; nalezeno 239,08156. Elementární analýza pro $\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_6\text{S}$; vypočteno: C (50,00 %), H (3,60 %), N (8,33 %), S (9,53 %); nalezeno C (50,37 %), H (3,50 %), N (8,24 %), S (9,63 %).

Kvarternizace derivátu ftalimidu 17 propan-1,3-sultonem

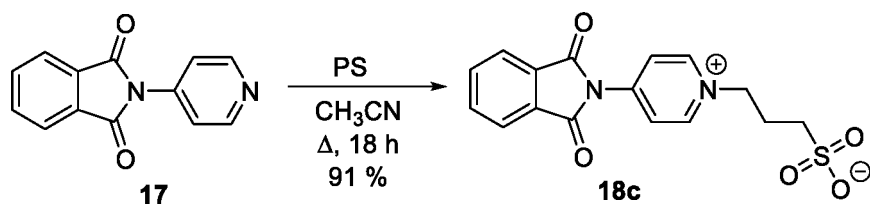


Schéma 13 – Kvarternizace derivátu ftalimidu 17 propan-1,3-sultonem.

Sloučenina **18c** byla připravena z imidu **17** (448 mg, 2 mmol) a PS (366 mg, 3 mmol) dle obecné metody C. Tímto postupem bylo připraveno 628 mg bílé pevné látky **18c**, což odpovídá 91% výtěžku. $B_t = 308$ – 312 °C. ^1H -NMR (400 MHz, d_6 -DMSO, 25 °C): $\delta = 9,21$ (d, 2H, $J = 7$ Hz, CH_{Py}), 8,42 (d, 2H, $J = 6,9$ Hz, CH_{Py}), 8,14–8,17 (m, 2H, CH_{Ar}), 8,04–8,07 (m, 2H, CH_{Ar}), 4,78 (t, 2H, $J = 6,9$ Hz, CH_2), 2,31 ppm (t, 2H, $J = 6,8$ Hz, CH_2). Chybějící signál CH_2 -skupiny je ve spektru překryt signálem vody v d_6 -DMSO při 3,43 ppm. ^{13}C -NMR

(100 MHz, d_6 -DMSO, 25 °C): δ = 165,5; 146,3; 146,0; 135,8; 131,2; 124,3; 121,5; 59,2; 47,0; 27,1 ppm. HR-FT-MALDI-MS (DHB) m/z : vypočteno pro $C_{16}H_{15}N_2O_5S$ ($[M+H]^+$): 347,06962; nalezeno 347,06920. Elementární analýza pro $C_{16}H_{14}N_2O_5S$; vypočteno: C (55,48 %), H (4,07 %), N (8,09 %), S (9,26 %); nalezeno C (55,32 %), H (3,98 %), N (8,00 %), S (9,30 %).

2.3 Deriváty chinolinimidu

Příprava furo[3,4-*b*]pyridin-5,7-dionu **20**

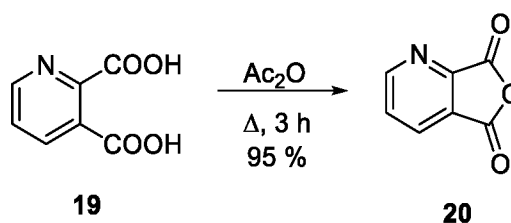


Schéma 14 – Syntéza anhydridu **20** cyklizační dehydratací.

Syntéza byla vedena analogicky podle Liu.^[64] Do 25 ml baňky byla předložena dikarboxylová kyselina **19** (2,5 g, 14,97 mmol) a acetanhydrid (7,5 ml, 79,4 mmol). Tato reakční směs byla zahřívána při bodu varu po dobu 3 h. Poté bylo na vakuové odparce odpařeno maximum rozpouštědel. Po přidání 50 ml dichlormethanu byla vzniklá suspenze přefiltrována přes Büchnerovu nálevku (odstranění výchozí kyseliny). Z filtrátu bylo odejmuto rozpouštědlo na vakuové odparce a získaný produkt byl důkladně vysušen. Tímto postupem bylo připraveno 2,12 g bílé pevné látky **20**, což odpovídá 95% výtěžku (lit.^[64] 95 %). B_t = 136–137 °C (lit.^[65] 137–139 °C). EI-MS (70 eV) m/z (rel. int.): 149 ($[M]^+$, 5), 105 (100), 77 (72). $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3 , 25 °C): δ = 9,17 (d, 1H, J = 4,2 Hz, CH_{Py}), 8,37 (d, 1H, J = 7,7 Hz, CH_{Py}), 7,82 ppm (dd, 1H, J_1 = 7,4 Hz; J_2 = 4,9 Hz, CH_{Py}). $^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CDCl_3 , 25 °C): δ = 160,8; 160,6; 158,2; 150,6; 134,0; 129,3; 127,1 ppm.

Příprava 6-fenyl-5*H*-pyrrolo[3,4-*b*]pyridin-5,7(6*H*)-dionu **22**

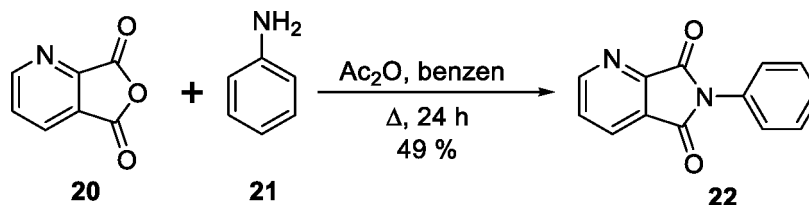


Schéma 15 – Syntéza chinolinimidu **22** kondenzační reakcí.

Syntéza byla vedena analogicky dle Blanca.^[66] Do 100 ml baňky byly předloženy benzen (30 ml), acetanhydrid (2 ml), anilin **21** (5 ml, 55 mmol) a anhydrid **20** (2,98 g, 20 mmol). Reakční směs byla za míchání zahřívána k varu po dobu 24 h. Poté byl na vakuové odparce

odpařen benzen a k reakční směsi bylo přidáno 50 ml nasyceného roztoku Na_2CO_3 . Vyloučená sraženina byla odfiltrována a vysušena. Tímto postupem bylo připraveno 2,2 g nažloutlé pevné látky **22**, což odpovídá 49% výtěžku (lit.^[66] 86 %). $B_t = 205\text{--}209\text{ }^\circ\text{C}$ (lit.^[66] $205\text{ }^\circ\text{C}$). EI-MS (70 eV) m/z (rel. int.): 224 ($[\text{M}]^+$, 100), 196 (10), 180 (33), 105 (27), 77 (40). $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, d_6 -DMSO, $25\text{ }^\circ\text{C}$): $\delta = 9,05$ (dd, 1H, $J_1 = 4,9\text{ Hz}$; $J_2 = 1,4\text{ Hz}$, CH_{Py}), $8,40$ (dd, 1H, $J_1 = 7,6\text{ Hz}$; $J_2 = 1,4\text{ Hz}$, CH_{Py}), $7,86$ (dd, 1H, $J_1 = 7,7\text{ Hz}$; $J_2 = 5\text{ Hz}$, CH_{Py}), $7,53\text{--}7,57$ (m, 2H, CH_{Ar}), $7,45\text{--}7,48$ ppm (m, 3H, CH_{Ar}). $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, d_6 -DMSO, $25\text{ }^\circ\text{C}$): $\delta = 165,4$; $155,1$; $151,3$; $131,6$; $128,9$; $128,3$; $128,1$; $127,4$; $127,2$ ppm. Elementární analýza pro $\text{C}_{13}\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_2$; vypočteno: C (69,64 %), H (3,60 %), N (12,49 %); nalezeno C (70,32 %), H (3,60 %), N (12,36 %).

2.3.1 Závěrečná kvarternizace

Kvarternizace derivátu chinolinimidu **22** jodmethanem

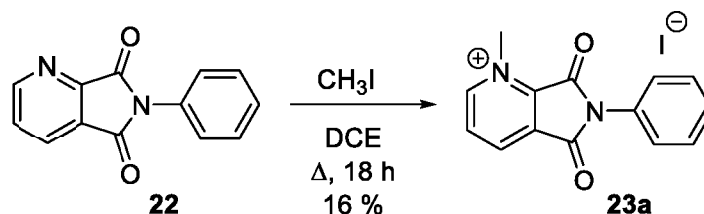
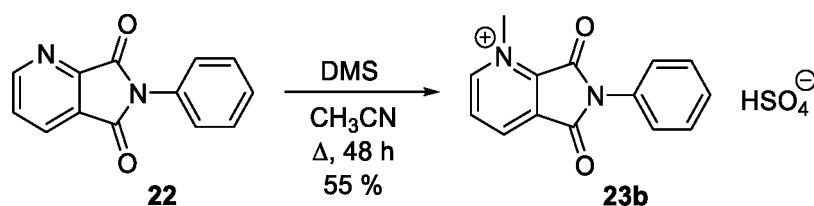
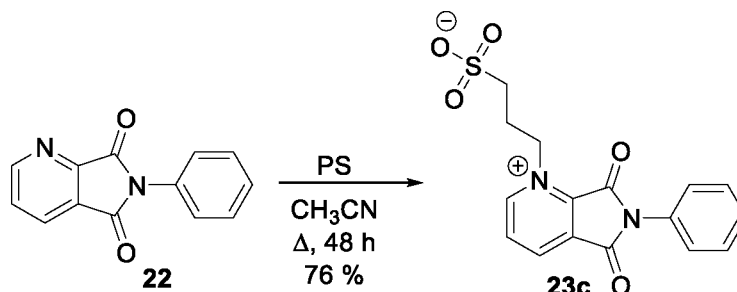


Schéma 16 – Kvarternizace derivátu chinolinimidu **22** jodmethanem.

Sloučenina **23a** byla připravena z chinolinimidu **22** (112 mg, 0,5 mmol) a jodmethanu (1 ml, 16 mmol) dle obecné metody A. Pomocným rozpouštědlem byl navíc 1,2-dichlorethan (10 ml). Tímto postupem bylo připraveno 31 mg oranžové pevné látky **23a**, což odpovídá 16% výtěžku. $B_t = 153\text{--}163\text{ }^\circ\text{C}$. $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, d_6 -DMSO, $25\text{ }^\circ\text{C}$): $9,44$ (d, 1H, $J = 6,1\text{ Hz}$, CH_{Py}), $9,23$ (d, 1H, $J = 7,7\text{ Hz}$, CH_{Py}), $8,60$ (dd, $J_1 = 8\text{ Hz}$, $J_2 = 6,2\text{ Hz}$, CH_{Py}), $7,66\text{--}7,70$ (m, 2H, CH_{Ar}), $7,59\text{--}7,63$ (m, 1H, CH_{Ar}), $7,50\text{--}7,52$ (m, 2H, CH_{Ar}), $4,69$ ppm (s, 3H, CH_3). $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, d_6 -DMSO, $25\text{ }^\circ\text{C}$): $162,2$; $159,9$; $150,8$; $140,1$; $131,7$; $130,2$; $129,6$; $129,4$; $129,3$; $128,9$; $128,3$; $127,4$; $127,0$; $44,6$ ppm. HR-FT-MALDI-MS (DHB) m/z : vypočteno pro $\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{N}_2\text{O}_2^+$ ($[\text{M}]^+$): 239,08150; nalezeno 239,08194. Elementární analýza pro $\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{IN}_2\text{O}_2$; vypočteno: C (45,92 %), H (3,03 %), N (7,65 %); nalezeno C (41,48 %), H (2,83 %), N (10,12 %).

Kvarternizace derivátu chinolinimidu **22** dimethylsulfátemSchéma 17 – Kvarternizace derivátu chinolinimidu **22** dimethylsulfátem.

Sloučenina **23b** byla připravena z chinolinimidu **22** (112 mg, 0,5 mmol) a DMS (62,5 mg, 0,5 mmol) dle obecné metody B. Reakční čas byl prodloužen na 48 hodin. Tímto postupem bylo připraveno 92 mg žluté pevné látky **23b**, což odpovídá 55% výtěžku. $B_t = 237\text{--}242\text{ }^\circ\text{C}$. $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, d_6 -DMSO, 25 $^\circ\text{C}$): $\delta = 9,45$ (d, 1H, $J = 6$ Hz, CH_{Py}), 9,20 (d, 1H, $J = 7,7$ Hz, CH_{Py}), 8,57 (dd, 1H, $J_1 = 7,7$ Hz, $J_2 = 6,2$ Hz, CH_{Py}), 7,65–7,69 (m, 2H, CH_{Ar}), 7,58–7,62 (m, 1H, CH_{Ar}), 7,51–7,53 (m, 2H, CH_{Ar}), 4,69 ppm (s, 3H, $\text{CH}_3(\text{Py})$). $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, d_6 -DMSO, 25 $^\circ\text{C}$): $\delta = 162,3$; 159,9; 150,9; 143,9; 140,0; 131,7; 130,3; 129,7; 129,4; 129,3; 127,2; 44,5 ppm. HR-FT-MALDI-MS (DHB) m/z : vypočteno pro $\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{N}_2\text{O}_2^+$ ($[\text{M}]^+$): 239,08150; nalezeno 239,08179. Elementární analýza pro $\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_6\text{S}$; vypočteno: C (50,00 %), H (3,60 %), N (8,33 %), S (9,53 %); nalezeno C (48,32 %), H (3,61 %), N (8,32 %), S (9,91 %).

Kvarternizace derivátu chinolinimidu **22** propan-1,3-sultonemSchéma 18 – Kvarternizace derivátu chinolinimidu **22** propan-1,3-sultonem.

Sloučenina **23c** byla připravena z chinolinimidu **22** (224 mg, 1 mmol) a PS (183 mg, 1,5 mmol) dle obecné metody C. Reakční čas byl prodloužen na 48 hodin. Tímto postupem bylo připraveno 263 mg nažloutlé pevné látky **23c**, což odpovídá 76% výtěžku. $B_t = 264\text{--}267\text{ }^\circ\text{C}$. $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, d_6 -DMSO, 25 $^\circ\text{C}$): $\delta = 9,58$ (d, 1H, $J = 6$ Hz, CH_{Py}), 9,22 (d, 1H, $J = 7,7$ Hz, CH_{Py}), 8,60 (dd, 1H, $J_1 = 7,6$ Hz, $J_2 = 6,2$ Hz, CH_{Py}), 7,65–7,70 (m, 2H, CH_{Ar}), 7,58–7,62 (m, 1H, CH_{Ar}), 7,50–7,52 (m, 2H, CH_{Ar}), 5,23 (t, 2H, $J = 6,8$ Hz, CH_2), 2,59 (t, 2H, $J = 6,8$ Hz, CH_2), 2,40 ppm (kv, 2H, $J = 6,8$ Hz, CH_2). $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, d_6 -DMSO, 25 $^\circ\text{C}$): $\delta = 162,3$; 159,7; 150,3; 143,8; 139,9; 132,1; 130,4; 130,3; 129,4; 129,3; 127,0; 56,2; 47,4; 26,5 ppm. HR-FT-MALDI-MS (DHB) m/z : vypočteno pro $\text{C}_{16}\text{H}_{15}\text{N}_2\text{O}_5\text{S}$

([M+H]⁺): 347,06962; nalezeno 347,07025. Elementární analýza pro C₁₆H₁₄N₂O₅S; vypočteno: C (55,48 %), H (4,07 %), N (8,09 %), S (9,26 %); nalezeno C (54,44 %), H (4,10 %), N (7,65 %), S (9,08 %).

2.4 Deriváty indandionu

Příprava 2-[(pyridin-4-yl)methyliden]-1*H*-inden-1,3(2*H*)-dionu **26**

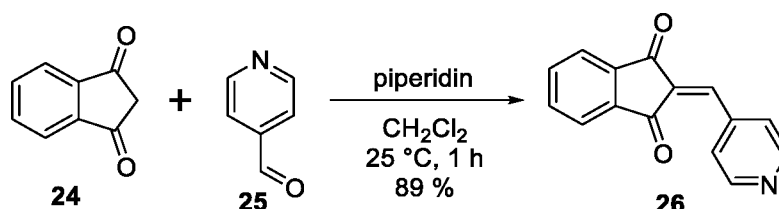


Schéma 19 – Syntéza indandionu **26** pomocí Knoevenagelovy kondenzace.

Syntéza byla vedena dle modifikovaného postupu Franze.^[67] Do 50 ml baňky byly předloženy indan-1,3-dion **24** (800 mg, 5,48 mmol) a pyridin-4-karbaldehyd **25** (535 mg, 5 mmol). Tyto látky byly rozpuštěny v 15 ml dichlormethanu, poté bylo přidáno katalytické množství piperidinu. Reakční směs byla hodinu míchána za laboratorní teploty. Poté byl odpařen dichlormethan a surový produkt byl za horka rozpuštěn v 20 ml toluenu. Po přidání 15 ml hexanu a ochlazení roztoku na laboratorní teplotu došlo k vyloučení produktu. Ten byl následně odfiltrován a důkladně vysušen. Tímto postupem bylo připraveno 1,05 g červené pevné látky **26**, což odpovídá 89% výtěžku (lit.^[67] 63 %). $B_t = 152\text{--}155\text{ °C}$ (lit.^[68] 167 °C). EI-MS (70 eV) m/z (rel. int.): 235 ([M]⁺, 100), 207 (17), 178 (27), 151 (13), 104 (24), 76 (32). ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃, 25 °C): $\delta = 8,79\text{--}8,81$ (m, 2H, CH_{Py}), 8,10–8,12 (m, 2H, CH_{Py}), 8,03–8,05 (m, 2H, CH_{Ar}), 7,84–7,87 (m, 2H, CH_{Ar}), 7,77 ppm (s, 1H, CH). ¹³C-NMR spektrum je ve shodě z literaturou.^[67] Elementární analýza pro C₁₅H₉NO₂; vypočteno: C (76,59 %), H (3,86 %), N (5,95 %); nalezeno: C (76,44 %), H (3,98 %), N (5,77 %).

2.4.1 Závěrečná kvarternizace

Kvarternizace derivátu indandionu **26** jodmethanem

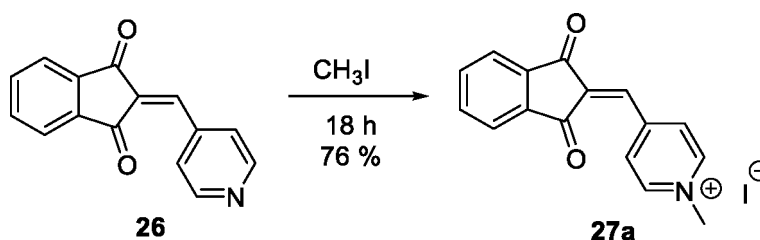


Schéma 20 – Kvarternizace derivátu indandionu **26** jodmethanem.

Sloučenina **27a** byla připravena z indandionu **26** (97 mg, 0,41 mmol) a jodmethanu (2 ml, 32 mmol) dle obecné metody A. Tímto postupem bylo připraveno 118 mg fialové pevné látky **27a**, což odpovídá 76% výtěžku. $B_t = 153\text{--}164\text{ }^\circ\text{C}$. $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, d_6 -DMSO, 25 $^\circ\text{C}$): 9,12 (d, 2H, $J = 6\text{ Hz}$, CH_{Py}), 8,69 (d, 2H, $J = 6\text{ Hz}$, CH_{Py}), 8,04–8,11 (m, 4H, CH_{Ar}), 7,98 (s, 1H, CH), 4,39 ppm (s, 3H, CH_3). $^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, d_6 -DMSO, 25 $^\circ\text{C}$): 187,5; 147,6; 145,5; 142,4; 140,3; 136,9; 136,7; 136,1; 128,9; 123,8; 123,7; 48,1 ppm. HR-FT-MALDI-MS (DHB) m/z : vypočteno pro $\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{NO}_2^+$ ($[\text{M}]^+$): 250,08626; nalezeno 250,08575. Elementární analýza pro $\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{INO}_2$; vypočteno: C (50,95 %), H (3,21 %), N (3,71 %); nalezeno C (51,71 %), H (3,15 %), N (3,63 %).

Kvarternizace derivátu indandionu **26** dimethylsulfátem

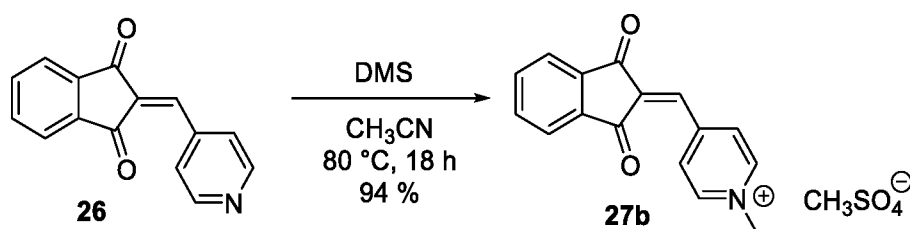
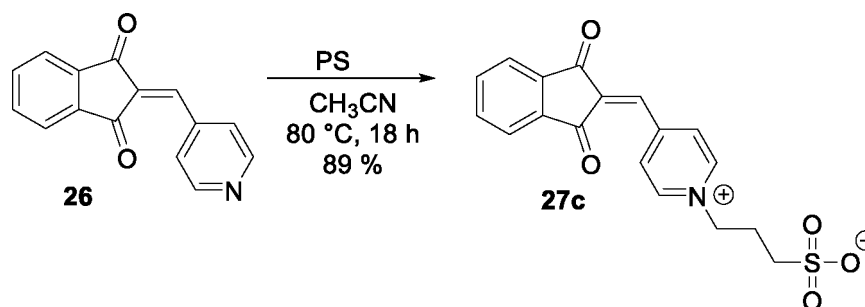


Schéma 21 – Kvarternizace derivátu indandionu **26** dimethylsulfátem.

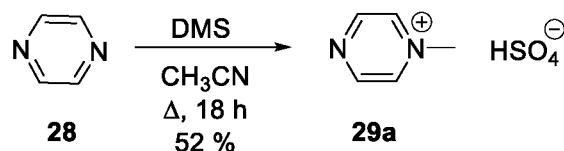
Sloučenina **27b** byla připravena z indandionu **26** (470 mg, 2 mmol) a DMS (266 mg, 2,1 mmol) dle obecné metody B. Vzhledem k omezené stabilitě výchozí látky i produktu vůči vzdušné vlhkosti byla reakce provedena ve Schlenkově baňce pod atmosférou argonu. Po vypršení reakční doby bylo k ochlazené reakční směsi přidáno 15 ml hexanu, čímž došlo k vyloučení sraženiny, která byla odfiltrována a vysušena. Tímto postupem bylo připraveno 682 mg hnědé pevné látky **27b**, což odpovídá 94% výtěžku. $B_t = 200\text{--}205\text{ }^\circ\text{C}$. $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, d_6 -DMSO, 25 $^\circ\text{C}$): $\delta = 9,15$ (d, 2H, $J = 6,5\text{ Hz}$, CH_{Py}), 8,73 (d, 2H, $J = 6,4\text{ Hz}$, CH_{Py}), 8,14–8,16 (m, 1H, CH_{Ar}), 8,08–8,11 (m, 3H, CH_{Ar}), 8,03 (s, 1H, CH), 4,44 (s, 3H, $\text{CH}_3(\text{Py})$), 3,42 ppm (s, 3H, $\text{CH}_3(\text{DMS})$). $^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, d_6 -DMSO, 25 $^\circ\text{C}$): $\delta = 187,5$; 147,5; 145,4; 142,3; 140,3; 136,8; 136,7; 136,0; 128,9; 123,7; 123,6; 52,8; 48,0 ppm. HR-FT-MALDI-MS (DHB) m/z : vypočteno pro $\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{NO}_2^+$ ($[\text{M}]^+$): 250,08626; nalezeno 250,08554. Elementární analýza pro $\text{C}_{17}\text{H}_{15}\text{NO}_6\text{S}$; vypočteno: C (56,50 %), H (4,18 %), N (3,88 %), S (8,87 %); nalezeno C (55,88 %), H (4,03 %), N (3,93 %), S (8,77 %).

Kvarternizace derivátu indandionu **26** propan-1,3-sultonemSchéma 22 – Kvarternizace derivátu indandionu **26** propan-1,3-sultonem.

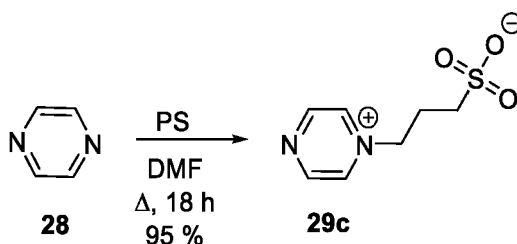
Sloučenina **27c** byla připravena z indandionu **26** (470 mg, 2 mmol) a 366 mg (3 mmol) propan-1,3-sultonem dle obecné metody C. Vzhledem k omezené stabilitě výchozí látky i produktu vůči vzdušné vlhkosti byla reakce provedena ve Schlenkově baňce pod atmosférou argonu. Tímto postupem bylo připraveno 633 mg fialové pevné látky **27c**, což odpovídá 89% výtěžku. $B_t = 242\text{--}245\text{ }^\circ\text{C}$. Díky extrémně nízké rozpustnosti sloučeniny **27c** v běžných organických rozpouštědlech nebylo možné změřit příslušná ^1H - a ^{13}C -NMR spektra. HR-FT-MALDI-MS (DHB) m/z : vypočteno pro $\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{NO}_5\text{S}$ ($[\text{M}+\text{H}]^+$): 358,07437; nalezeno 358,07504. Elementární analýza: vypočteno pro $\text{C}_{18}\text{H}_{15}\text{NO}_5\text{S}$: C (60,49 %), H (4,23 %), N (3,92 %), S (8,97 %); nalezeno: C (59,51 %), H (4,38 %), N (3,54 %), S (7,98 %).

2.5 Deriváty pyrazinu

2.5.1 Závěrečná kvarternizace

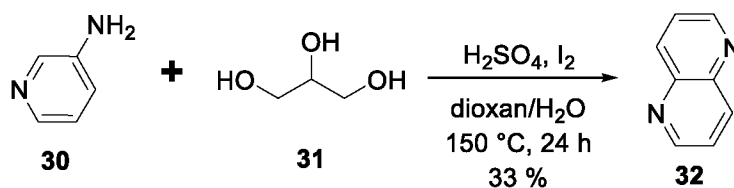
Kvarternizace pyrazinu **28** dimethylsulfátemSchéma 23 – Kvarternizace pyrazinu **28** dimethylsulfátem.

Sloučenina **29a** byla připravena z pyrazinu **28** (480 mg, 6 mmol) a DMS (378 mg, 3 mmol) dle obecné metody B. Sraženina po filtraci byla promyta acetonem a dichlormethanem. Tímto postupem bylo připraveno 601 mg zelenohnědé pevné látky **29a**, což odpovídá 52% výtěžku. $B_t = 134\text{--}137\text{ }^\circ\text{C}$. ^1H -NMR (400 MHz, D_2O , $25\text{ }^\circ\text{C}$): $\delta = 9,40$ (bs, 2H, CH_{Py}), $8,96\text{--}8,97$ (m, 2H, CH_{Py}), $4,49$ ppm (s, 3H, $\text{CH}_3(\text{Py})$). ^{13}C -NMR (100 MHz, $\text{D}_2\text{O}/1,4\text{-dioxan}$, $25\text{ }^\circ\text{C}$): $\delta = 151,2$; $138,83$; $138,74$; $138,65$; $49,7$ ppm. HR-FT-MALDI-MS (DHB) m/z : vypočteno pro $\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{N}_4^{2+}$ ($[\text{2M}+\text{H}]^+$): 191,12912; nalezeno 191,12935. Elementární analýza: vypočteno pro $\text{C}_5\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_4\text{S}$: C (31,25 %), H (4,20 %), N (14,58 %), S (16,68 %); nalezeno: C (31,71 %), H (4,11 %), N (14,34 %), S (16,68 %).

Kvarternizace pyrazinu **28** propan-1,3-sultonemSchéma 24 – Kvarternizace pyrazinu **28** propan-1,3-sultonem.

Sloučenina **29c** byla připravena z pyrazinu **28** (320 mg, 4 mmol) a propan-1,3-sultonem (2 g, 16,4 mmol) dle obecné metody C, přičemž výchozí látky byly rozpuštěny v 10 ml DMF a reakční směs byla zahřívána na 120 °C po dobu 18 h. Tímto postupem bylo připraveno 768 mg hnědé pevné látky **29c**, což odpovídá 95% výtěžku. $B_t = 194\text{--}196$ °C. $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, D_2O , 25 °C): $\delta = 9,50$ (bs, 2H, CH_{Py}), 9,13–9,14 (m, 2H, CH_{Py}), 4,94 (t, 2H, $J = 7,5$ Hz, CH_2), 3,07 (t, 2H, $J = 7,2$ Hz, CH_2), 2,55 ppm (kv, 2H, $J = 7,2$ Hz, CH_2). $^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, $\text{D}_2\text{O}/1,4\text{-dioxan}$, 25 °C): $\delta = 151,7$; 138,10; 138,03; 137,96; 61,7; 47,5; 26,6 ppm. HR-FT-MALDI-MS (DHB) m/z : vypočteno pro $\text{C}_7\text{H}_{11}\text{N}_2\text{O}_3\text{S}$ ($[\text{M}+\text{H}]^+$: 203,04849; nalezeno 203,04863. Elementární analýza: vypočteno pro $\text{C}_7\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_3\text{S}$: C (41,57 %), H (4,98 %), N (13,85 %), S (15,86 %); nalezeno: C (39,74 %), H (5,17 %), N (13,07 %), S (15,18 %).

2.6 Deriváty naftyridinu

Příprava 1,5-naftyridinu **32**Schéma 25 – Příprava 1,5-naftyridinu **32** Skraupovou syntézou.

Syntéza byla vedena identicky dle Balkenhohla.^[69] Do 250 ml baňky byl předložen 3-aminopyridin **30** (5 g, 53 mmol), který byl rozpuštěn ve směsi 1,4-dioxan/voda 1:1 (30:30 ml). Poté byl přidán glycerol **31** (15,5 ml, 212 mmol) a následně 55 ml 96% kyseliny sírové a jód (4,04 g, 15,9 mmol). Reakční směs byla za míchání zahřívána při 150 °C po dobu 24 h. Po ochlazení byla provedena její neutralizace pomocí 50% roztoku NaOH do pH ≈ 7 . Do zneutralizovaného roztoku bylo přidáno 50 ml nasyceného roztoku thiosíranu sodného a poté byl roztok zfiltrován přes vrstvu celitu. Filtrát byl naředěn 500 ml vody a extrahován ethérem (3 \times 250 ml). Organické vrstvy byly spojeny, vysušeny bezvodým

Na_2SO_4 a rozpouštědla byla odpařena na vakuové odparce. Následně byla provedena rekrystalizace surového produktu ze směsi hexan/toluen (30 ml, 1:1). Tímto postupem bylo připraveno 2,3 g hnědé pevné látky **32**, což odpovídá 33% výtěžku (lit.^[69] 55 %). $B_t = 68\text{--}72\text{ }^\circ\text{C}$ (lit.^[70] 74–75 °C). EI-MS (70 eV) m/z (rel. int.): 130 ($[\text{M}]^+$, 100), 104 (14), 76 (11). $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3 , 25 °C): $\delta = 8,94$ (dd, 2H, $J_1 = 4,1$ Hz; $J_2 = 1,6$ Hz, CH_{Py}), 8,37 (dd, 2H, $J_1 = 8,1$ Hz; $J_2 = 1,4$ Hz, CH_{Py}), 7,60 ppm (dd, 2H, $J_1 = 8,4$ Hz; $J_2 = 4,1$ Hz, CH_{Py}). $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3 , 25 °C): $\delta = 151,3$; 144,1; 137,6; 124,5 ppm. Elementární analýza: vypočteno pro $\text{C}_8\text{H}_6\text{N}_2$: C (73,83 %), H (4,65 %), N (21,52 %); nalezeno: C (73,70 %), H (4,69 %), N (21,61 %).

2.6.1 Závěrečná kvarternizace

Kvarternizace 1,5-naftyridinu **32** dimethylsulfátem

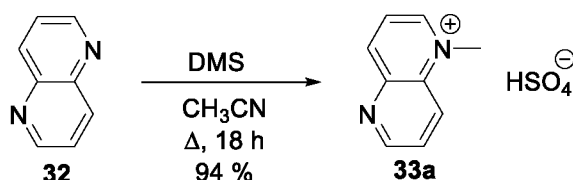


Schéma 26 – Jednásobná kvarternizace 1,5-naftyridinu **32** dimethylsulfátem.

Sloučenina **33a** byla připravena z 1,5-naftyridinu **32** (260 mg, 2 mmol) a DMS (252 mg, 2 mmol) dle obecné metody B. Produkt byl rekrystalizován ze směsi $\text{CH}_3\text{OH}/\text{H}_2\text{O}$ 9:1 (9:1 ml). Tímto postupem bylo připraveno 457 mg hnědé pevné látky **33a**, což odpovídá 94% výtěžku. $B_t = 168\text{--}171\text{ }^\circ\text{C}$. $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, D_2O , 25 °C): $\delta = 9,39$ (d, 1H, $J = 5,7$ Hz, CH_{Py}), 9,32 (d, 1H, $J = 4,3$ Hz, CH_{Py}), 9,21 (d, 1H, $J = 8,7$ Hz, CH_{Py}), 8,93 (d, 1H, $J = 9,1$ Hz, CH_{Py}), 8,32 (dd, 1H, $J_1 = 8,8$ Hz, $J_2 = 6$ Hz, CH_{Py}), 8,24 (dd, 1H, $J_1 = 9,2$ Hz, $J_2 = 4,3$ Hz, CH_{Py}), 4,73 ppm (s, 3H, $\text{CH}_3(\text{Py})$). $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, $\text{D}_2\text{O}/1,4\text{-dioxan}$, 25 °C): $\delta = 155,2$; 151,0; 147,9; 143,6; 137,3; 130,1; 128,8; 126,2; 45,8 ppm. HR-FT-MALDI-MS (DHB) m/z : vypočteno pro $\text{C}_9\text{H}_9\text{N}_2^+$ ($[\text{M}]^+$): 145,07602; nalezeno 145,07593. Elementární analýza: vypočteno pro $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_4\text{S}$: C (44,62 %), H (4,16 %), N (11,56 %), S (13,24 %); nalezeno: C (44,11 %), H (4,05 %), N (11,27 %), S (13,60 %).

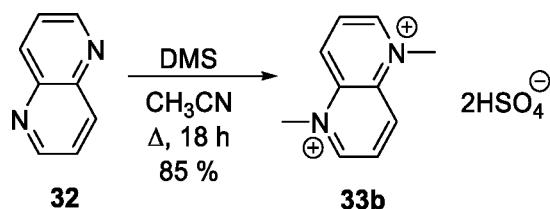


Schéma 27 – Dvojnásobná kvarternizace 1,5-naftyridinu **32** dimethylsulfátem.

Sloučenina **33b** byla připravena z 1,5-naftyridinu **32** (260 mg, 2 mmol) a DMS (504 mg, 4 mmol) dle obecné metody B. Produkt byl rekrystalizován ze směsi $\text{CH}_3\text{OH}/\text{H}_2\text{O}$ 9:1

(9:1 ml). Tímto postupem bylo připraveno 602 mg hnědé pevné látky **33b**, což odpovídá 85% výtěžku. $B_t = 167\text{--}171\text{ }^\circ\text{C}$. $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, D_2O , $25\text{ }^\circ\text{C}$): $\delta = 9,85$ (d, 2H, $J = 5,7$ Hz, CH_{Py}), $9,73$ (d, 2H, $J = 9,3$ Hz, CH_{Py}), $8,74$ (dd, 2H, $J_1 = 9,3$ Hz, $J_2 = 5,7$ Hz, CH_{Py}), $4,91$ ppm (s, 6H, $\text{CH}_3(\text{Py})$). $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, $\text{D}_2\text{O}/1,4\text{-dioxan}$, $25\text{ }^\circ\text{C}$): $\delta = 155,0$; $138,9$; $137,5$; $130,6$; $47,8$ ppm. HR-FT-MALDI-MS (DHB) m/z : vypočteno pro $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{N}_2^{2+}$ ($[\text{M}]^+$): $160,09950$; nalezeno $160,09967$. Elementární analýza: vypočteno pro $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_8\text{S}_2$: C (33,89 %), H (3,98 %), N (7,91 %), S (18,10 %); nalezeno: C (33,97 %), H (3,86 %), N (7,85 %), S (18,49 %).

Kvarternizace 1,5-naftyridinu **32** propan-1,3-sultonem

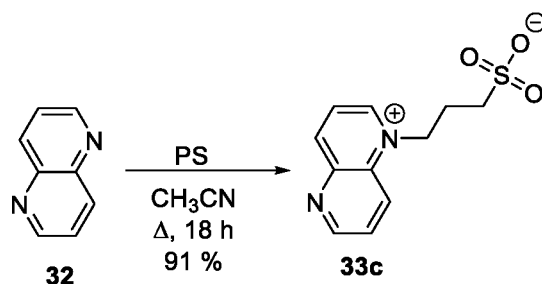


Schéma 28 – Jednonásobná kvarternizace 1,5-naftyridinu **32** propan-1,3-sultonem.

Sloučenina **33c** byla připravena z 1,5-naftyridinu **32** (260 mg, 2 mmol) a PS (500 mg, 4,1 mmol) dle obecné metody C. Produkt byl rekrystalizován ze směsi $\text{CH}_3\text{OH}/\text{H}_2\text{O}$ 9:1 (9:1 ml). Tímto postupem bylo připraveno 457 mg nahnědlé pevné látky **33c**, což odpovídá 91% výtěžku. $B_t = 259\text{--}266\text{ }^\circ\text{C}$. $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, D_2O , $25\text{ }^\circ\text{C}$): $\delta = 9,54$ (d, 1H, $J = 5,8$ Hz, CH_{Py}), $9,39$ (d, 1H, $J = 4,1$ Hz, CH_{Py}), $9,29$ (d, 1H, $J = 8,7$ Hz, CH_{Py}), $9,08$ (d, 1H, $J = 9,2$ Hz, CH_{Py}), $8,43$ (dd, 1H, $J_1 = 7,9$ Hz, $J_2 = 6,2$ Hz, CH_{Py}), $8,32$ (dd, 1H, $J_1 = 9,1$ Hz, $J_2 = 4,1$ Hz, CH_{Py}), $5,35$ (t, 2H, $J = 7,9$ Hz, CH_2), $3,17$ (t, 2H, $J = 7,1$ Hz, CH_2), $2,61$ ppm (kv, 2H, $J = 7,2$ Hz, CH_2). $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, $\text{D}_2\text{O}/1,4\text{-dioxan}$, $25\text{ }^\circ\text{C}$): $\delta = 155,3$; $150,5$; $148,5$; $144,2$; $136,7$; $130,4$; $128,5$; $126,4$; $56,9$; $47,9$; $25,8$ ppm. HR-FT-MALDI-MS (DHB) m/z : vypočteno pro $\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{N}_2\text{O}_3\text{S}$ ($[\text{M}+\text{H}]^+$): $253,06414$; nalezeno $253,06423$. Elementární analýza: vypočteno pro $\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_3\text{S}$: C (52,37 %), H (4,79 %), N (11,10 %), S (12,71 %); nalezeno: C (48,77 %), H (4,80 %), N (9,77 %), S (13,18 %).

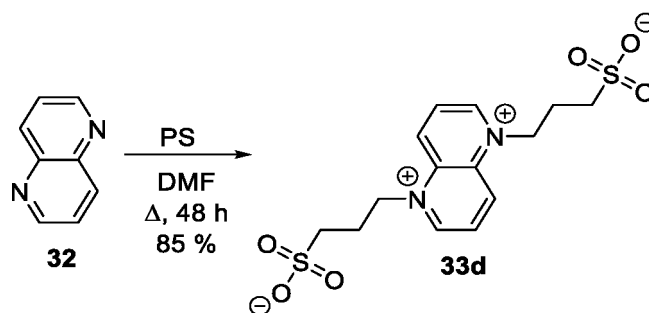


Schéma 29 – Dvojnásobná kvarternizace 1,5-naftyridinu **32** propan-1,3-sultonem.

Sloučenina **33d** byla připravena z 1,5-naftyridinu **32** (260 mg, 2 mmol) a PS (2 g, 16,4 mmol) dle obecné metody C, přičemž výchozí látky byly rozpuštěny v 10 ml DMF a reakční směs byla zahřívána na 120 °C po dobu 48 h. Produkt byl rekrystalizován ze směsi CH₃OH/H₂O 9:1 (9:1 ml). Tímto postupem bylo připraveno 635 mg bílé pevné látky **33d**, což odpovídá 85% výtěžku. $B_t = 305\text{--}307$ °C. ¹H-NMR (400 MHz, D₂O, 25 °C): $\delta = 10,01$ (bs, 2H, CH_{Py}), 9,88 (d, 2H, $J = 8$ Hz, CH_{Py}), 8,85 (bs, 2H, CH_{Py}), 5,51 (bs, 4H, CH₂), 3,17 (t, 4H, $J = 6,7$ Hz, CH₂), 2,60 ppm (bs, 4H, CH₂). ¹³C-NMR (125 MHz, D₂O/1,4-dioxan, 25 °C): $\delta = 154,8$; 138,8; 137,4; 131,3; 59,1; 47,7; 26,1 ppm. HR-FT-MALDI-MS (DHB) m/z : vypočteno pro C₁₄H₂₀N₂O₆S₂ ([M+2H]⁺): 376,07573; nalezeno 376,07628. Elementární analýza: vypočteno pro C₁₆H₂₀N₂O₆S₂: C (44,91 %), H (4,85 %), N (7,48 %), S (17,13 %); nalezeno: C (44,78 %), H (4,84 %), N (7,36 %), S (17,15 %).

2.7 Deriváty viologenu

2.7.1 Závěrečná kvarternizace

Kvarternizace 4,4'-bipyridinu **34** dimethylsulfátem

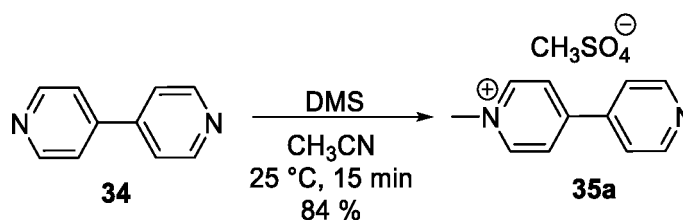


Schéma 30 – Jednásobná kvarternizace 4,4'-bipyridinu **34** dimethylsulfátem.

Sloučenina **35a** byla připravena z bipyridinu **34** (780 mg, 5 mmol) a DMS (315 mg, 2,5 mmol) dle obecné metody B, přičemž reakce probíhala při laboratorní teplotě po dobu 15 min. Tímto postupem bylo připraveno 420 mg bílé pevné látky **35a**, což odpovídá 84% výtěžku. $B_t = 184\text{--}187$ °C. ¹H-NMR (500 MHz, D₂O, 25 °C): $\delta = 8,86$ (d, 2H, $J = 6,7$ Hz, CH_{Py}), 8,67 (dd, 2H, $J_1 = 4,7$ Hz, $J_2 = 1,6$ Hz, CH_{Py}), 8,31 (d, 2H, $J = 6,7$ Hz, CH_{Py}), 7,83 (dd, 2H, $J_1 = 4,7$ Hz, $J_2 = 1,6$ Hz, CH_{Py}), 4,42 (s, 3H, CH_{3(Py)}), 3,67 ppm (s, 3H, CH_{3(DMS)}). ¹³C-NMR (125 MHz, D₂O/1,4-dioxan, 25 °C): $\delta = 154,1$; 150,6; 146,2; 143,2;

126,3; 123,1; 56,0; 48,4 ppm. HR-FT-MALDI-MS (DHB) m/z : vypočteno pro $C_{11}H_{11}N_2^+$ ($[M]^+$): 171,09167; nalezeno 171,09173. Elementární analýza: vypočteno pro $C_{12}H_{14}N_2O_4S$: C (51,05 %), H (5,00 %), N (9,92 %), S (11,36 %); nalezeno: C (51,30 %), H (4,97 %), N (9,64 %), S (10,97 %).

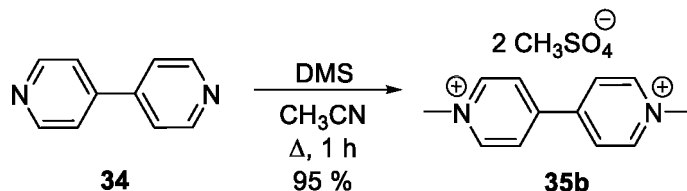


Schéma 31 – Dvojnásobná kvarternizace 4,4'-bipyridinu **34** dimethylsulfátem.

Sloučenina **35b** byla připravena z bipyridinu **34** (468 mg, 3 mmol) a DMS (756 mg, 6 mmol) dle obecné metody B, přičemž reakční čas byl zkrácen na 1 h. Tímto postupem bylo připraveno 1,16 g bílé pevné látky **35b**, což odpovídá 95% výtěžku. $B_t = 160\text{--}163\text{ }^\circ\text{C}$. $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, D_2O , 25 $^\circ\text{C}$): $\delta = 9,03$ (d, 4H, $J = 6,8$ Hz, CH_{Py}), 8,51 (d, 4H, $J = 6,8$ Hz, CH_{Py}), 4,49 (s, 6H, $\text{CH}_3(\text{Py})$), 3,67 ppm (s, 6H, $\text{CH}_3(\text{DMS})$). $^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, $D_2O/1,4\text{-dioxan}$, 25 $^\circ\text{C}$): $\delta = 150,5$; 146,9; 127,3; 56,0; 49,0 ppm. HR-FT-MALDI-MS (DHB) m/z : vypočteno pro $C_{12}H_{14}N_2^{2+}$ ($[M]^{2+}$): 186,11515; nalezeno 186,11489. Elementární analýza: vypočteno pro $C_{14}H_{20}N_2O_8S_2$: C (41,17 %), H (4,94 %), N (6,86 %), S (15,70 %); nalezeno: C (41,44 %), H (4,80 %), N (6,73 %), S (15,74 %).

Kvarternizace 4,4'-bipyridinu **34** propan-1,3-sultonem

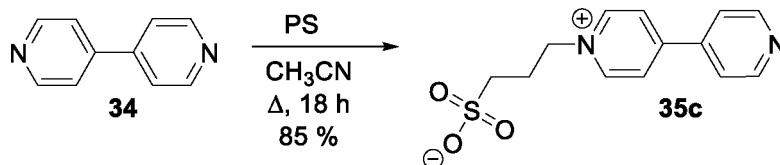


Schéma 32 – Jednásobná kvarternizace 4,4'-bipyridinu **34** propan-1,3-sultonem.

Sloučenina **35c** byla připravena z bipyridinu **34** (468 mg, 3 mmol) a PS (366 mg, 3 mmol) dle obecné metody C. Tímto postupem bylo připraveno 712 mg bílé pevné látky **35c**, což odpovídá 85% výtěžku. $B_t = 248\text{--}250\text{ }^\circ\text{C}$. $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, D_2O , 25 $^\circ\text{C}$): $\delta = 8,98$ (d, 2H, $J = 6,9$ Hz, CH_{Py}), 8,69 (dd, 2H, $J_1 = 4,7$ Hz, $J_2 = 1,7$ Hz, CH_{Py}), 8,37 (d, 2H, $J = 6,9$ Hz, CH_{Py}), 7,84 (dd, 2H, $J_1 = 4,7$ Hz, $J_2 = 1,7$ Hz, CH_{Py}), 4,80 (t, 2H, $J = 7,8$ Hz, CH_2), 2,99 (t, 2H, $J = 7,4$ Hz, CH_2), 2,48 ppm (kv, 2H, $J = 7,4$ Hz, CH_2). $^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, $D_2O/1,4\text{-dioxan}$, 25 $^\circ\text{C}$): $\delta = 154,6$; 150,6; 145,6; 143,1; 126,8; 123,1; 60,2; 47,7; 26,8 ppm. HR-FT-MALDI-MS (DHB) m/z : vypočteno pro $C_{13}H_{15}N_2O_3S$ ($[M+H]^+$): 279,07979; nalezeno 279,08009. Elementární analýza: vypočteno pro $C_{13}H_{14}N_2O_3S$: C (56,10 %), H (5,07 %), N (10,06 %), S (11,52 %); nalezeno: C (55,48 %), H (4,94 %), N (9,70 %), S (11,22 %).

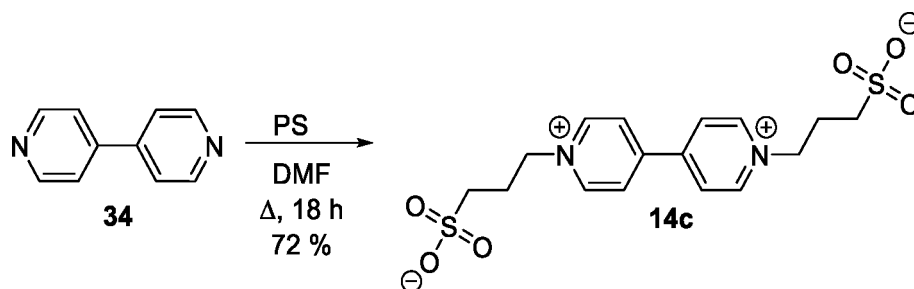


Schéma 33 – Dvojnásobná kvarternizace 4,4'-bipyridinu **34** propan-1,3-sultonem.

Sloučenina **14c** byla připravena z bipyridinu **34** (468 mg, 3 mmol) a PS (2200 mg, 18 mmol) dle obecné metody C, přičemž byl použit DMF jako rozpouštědlo. Produkt byl rekrystalizován ze směsi CH₃OH/H₂O 5:1 (15:3 ml). Tímto postupem bylo připraveno 864 mg bílé pevné látky **14c**, což odpovídá 72% výtěžku (lit.^[61] 77 %). $B_f = 382\text{--}387\text{ }^\circ\text{C}$. ¹H-NMR (400 MHz, D₂O, 25 °C): $\delta = 9,19$ (d, 4H, $J = 6,8$ Hz, CH_{Py}), 8,60 (d, 4H, $J = 6,8$ Hz, CH_{Py}), 4,92 (t, 4H, $J = 7,4$ Hz, CH₂), 3,05 (t, 4H, $J = 7,2$ Hz, CH₂), 2,56 ppm (kv, 4H, $J = 7,2$ Hz, CH₂). ¹³C-NMR (100 MHz, D₂O/1,4-dioxan, 25 °C): $\delta = 150,9$; 146,4; 127,8; 60,8; 47,7; 26,8 ppm. HR-FT-MALDI-MS (DHB) m/z : vypočteno pro C₁₆H₂₂N₂O₆S₂ [M+2H]⁺: 402,09138; nalezeno 402,09203. Elementární analýza: vypočteno pro C₁₆H₂₀N₂O₆S₂: C (47,99 %), H (5,03 %), N (7,00 %), S (16,01 %); nalezeno: C (47,67 %), H (5,03 %), N (6,81 %), S (16,04 %).

2.8 Deriváty fenanthrolinu

Příprava *N,N'*-[1,4-fenylbis(methylen)]bis(2,2-dimethoxyethan-1-iminu) **38**

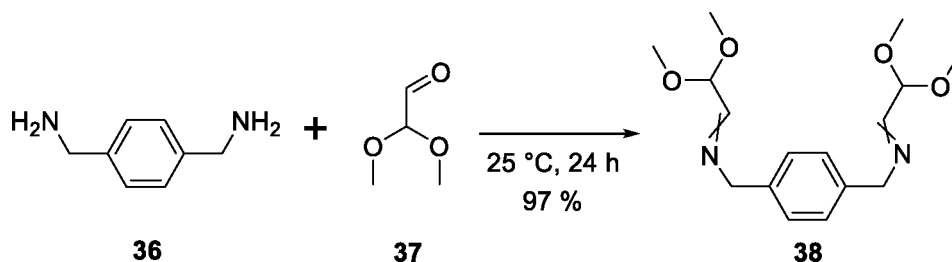


Schéma 34 – Syntéza bisiminu **38** kondenzační reakcí.

Syntéza byla vedena analogicky dle Botana.^[70] Do 10 ml baňky byl předložen 60% vodný roztok acetalu **37** (3,4 ml, 22,05 mmol), do něhož byl přidán diamin **36** (1 g, 7,35 mmol). Reakční směs byla míchána za laboratorní teploty po dobu 24 h. Po uplynutí reakční doby byla na vakuové odparce odejmuta voda a produkt byl důkladně vysušen. Tímto postupem bylo připraveno 2,19 g žluté viskózní kapaliny **38**, což odpovídá 97% výtěžku (lit.^[70] 98 %). EI-MS (70 eV) m/z (rel. int.): 308 ([M]⁺, 0), 278 (14), 221 (12), 174 (18), 104 (10), 75 (100). ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃, 25 °C): $\delta = 7,55$ (s, 2H, CH=N), 7,19 (s, 4H, CH_{Ar}), 4,68 (s, 2H,

CH), 4,59 (s, 4H, CH₂), 3,37 ppm (s, 12H, CH₃). ¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃, 25 °C): δ = 161,4; 137,2; 128,4; 103,1; 64,3; 54,1 ppm.

Příprava 3,8-fenantrolinu 39

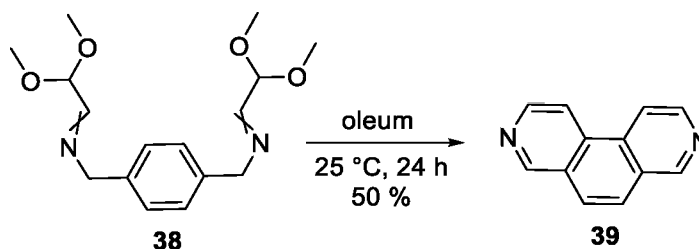


Schéma 35 – Syntéza 3,8-fenantrolinu 39 cyklizační reakcí.

Syntéza byla vedena analogicky dle Botana.^[70] Do 250 ml baňky bylo předloženo 25% oleum (75 ml), které bylo ochlazeno v ledové lázni. Do ochlazeného olea byl za míchání postupně dávkován bisimin **38** (13,21 g, 43 mmol) po dobu 5 minut. Reakční směs byla následně míchána při laboratorní teplotě po dobu 24 h. Reakční směs byla nalita na 500 g ledu a výsledný roztok byl neutralizován nasyceným roztokem Na₂CO₃ do pH \approx 7 a dále alkalizován 2 M NaOH (50 ml). Vyloučené nečistoty byly odfiltrovány a filtrát byl extrahován 3 \times 150 ml CH₂Cl₂. Spojené organické vrstvy byly vysušeny bezvodým Na₂SO₄ a rozpouštědla byla odpařena. Surový produkt byl čištěn pomocí flash chromatografie (SiO₂, CH₃OH). Tímto postupem bylo připraveno 6,63 g okrové pevné látky **39**, což odpovídá 50% výtěžku (lit.^[70] 21 %). *B_f* = 143–145 °C (lit.^[70] 140–141 °C), *R_f* = 0,15 (SiO₂, EtOAc). EI-MS (70 eV) *m/z* (rel. int.): 180 ([M]⁺, 100), 153 (18), 126 (10). ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃, 25 °C): δ = 9,29 (s, 2H, CH_{Py}), 8,81 (d, 2H, *J* = 5,7 Hz, CH_{Py}), 8,34 (d, 2H, *J* = 5,7 Hz, CH_{Py}), 7,89 ppm (s, 2H, CH_{Ar}). ¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃, 25 °C): δ = 152,2; 146,0; 133,2; 128,2; 126,4; 116,5 ppm. Elementární analýza pro C₁₂H₈N₂; vypočteno: C (79,98 %), H (4,47 %), N (15,55 %); nalezeno C (79,22 %), H (4,44 %), N (15,27 %).

2.8.1 Závěrečná kvarternizace

Kvarternizace 3,8-fenantrolinu 39 dimethylsulfátem

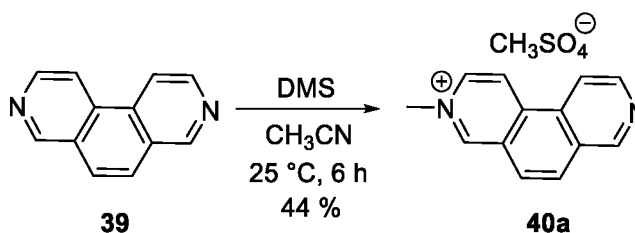


Schéma 36 – Jednonásobná kvarternizace 3,8-fenantrolinu 39 dimethylsulfátem.

Sloučenina **40a** byla připravena z fenanthrolinu **39** (720 mg, 4 mmol) a DMS (252 mg, 2 mmol) dle obecné metody B, přičemž reakční směs byla míchána při laboratorní teplotě

po dobu 6 h. Produkt byl rekrystalizován ze směsi aceton/methanol 5:1 (15:3 ml). Tímto postupem bylo připraveno 268 mg zelenohnědé pevné látky **40a**, což odpovídá 44% výtěžku. $B_t = 133\text{--}139\text{ }^\circ\text{C}$. $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, D_2O , $25\text{ }^\circ\text{C}$): $\delta = 9,66$ (s, 1H, CH_{Py}), $9,29$ (s, 1H, CH_{Py}), $9,10$ (d, 1H, $J = 6,8$ Hz, CH_{Py}), $8,83$ (d, 1H, $J = 6,8$ Hz, CH_{Py}), $8,78$ (d, 1H, $J = 5,8$ Hz, CH_{Py}), $8,58$ (d, 1H, $J = 5,8$ Hz, CH_{Py}), $8,24$ (d, 1H, $J = 9$ Hz, CH_{Ar}), $8,16$ (d, 1H, $J = 9$ Hz, CH_{Ar}), $4,63$ (s, 3H, $\text{CH}_3(\text{Py})$), $3,73$ (s, 3H, $\text{CH}_3(\text{DMS})$). $^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, $\text{D}_2\text{O}/1,4\text{-dioxan}$, $25\text{ }^\circ\text{C}$): $\delta = 152,4$; $148,7$; $146,3$; $138,9$; $137,6$; $132,2$; $131,2$; $129,8$; $129,6$; $126,5$; $123,1$; $118,6$; $56,0$; $48,9$ ppm. HR-FT-MALDI-MS (DHB) m/z : vypočteno pro $\text{C}_{13}\text{H}_{11}\text{N}_2^+$ ($[\text{M}]^+$): $195,09167$; nalezeno $195,09170$. Elementární analýza: vypočteno pro $\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_4\text{S}$: C (54,89 %), H (4,61 %), N (9,14 %), S (10,47 %); nalezeno: C (54,71 %), H (4,80 %), N (8,85 %), S (9,88 %).

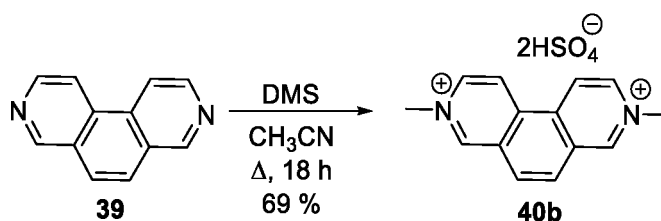


Schéma 37 – Dvojnásobná kvarternizace 3,8-fenantrolinu **39** dimethylsulfátem.

Sloučenina **40b** byla připravena z fenanthrolinu **39** (360 mg, 2 mmol) a DMS (504 mg, 4 mmol) dle obecné metody B. Produkt byl rekrystalizován ze směsi $\text{CH}_3\text{OH}/\text{H}_2\text{O}$ 10:1 (10:1 ml). Tímto postupem bylo připraveno 556 mg béžové pevné látky **40b**, což odpovídá 69% výtěžku. $B_t = 247\text{--}250\text{ }^\circ\text{C}$. $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, D_2O , $25\text{ }^\circ\text{C}$): $\delta = 9,94$ (s, 2H, CH_{Py}), $9,41$ (d, 2H, $J = 6,8$ Hz, CH_{Py}), $9,04$ (d, 2H, $J = 6,8$ Hz, CH_{Py}), $8,58$ (s, 2H, CH_{Ar}), $4,69$ ppm (s, 6H, $\text{CH}_3(\text{Py})$). $^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, $\text{D}_2\text{O}/1,4\text{-dioxan}$, $25\text{ }^\circ\text{C}$): $\delta = 150,0$; $140,5$; $136,3$; $131,5$; $130,5$; $124,5$; $49,5$ ppm. HR-FT-MALDI-MS (DHB) m/z : vypočteno pro $\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{N}_2^{2+}$ ($[\text{M}-2\text{H}]^+$): $210,11515$; nalezeno $210,11534$. Elementární analýza: vypočteno pro $\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_8\text{S}_2$: C (41,58 %), H (3,99 %), N (6,93 %), S (15,86 %); nalezeno: C (41,32 %), H (3,98 %), N (6,61 %), S (15,71 %).

Kvarternizace 3,8-fenantrolinu **39** propan-1,3-sultonem

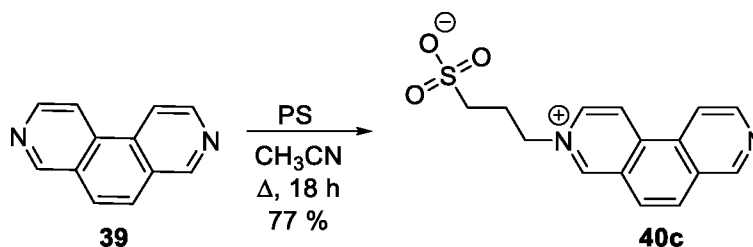


Schéma 38 – Jednásobná kvarternizace 3,8-fenantrolinu **39** propan-1,3-sultonem.

Sloučenina **40c** byla připravena z fenanthrolinu **39** (360 mg, 2 mmol) a PS (244 mg, 2 mmol) dle obecné metody C. Produkt byl rekrystalizován ze směsi CH₃OH/H₂O 10:1 (10:1 ml). Tímto postupem bylo připraveno 465 mg krémově bílé pevné látky **40c**, což odpovídá 77% výtěžku. $B_t = 293\text{--}297\text{ }^\circ\text{C}$. ¹H-NMR (500 MHz, D₂O, 25 °C): $\delta = 9,63$ (s, 1H, CH_{Py}), 8,84 (d, 1H, $J = 6,8$ Hz, CH_{Py}), 8,78 (d, 2H, $J = 6$ Hz, CH_{Py}), 8,36 (d, 1H, $J = 5,8$ Hz, CH_{Py}), 8,06 (d, 1H, $J = 5,8$ Hz, CH_{Py}), 7,88 (d, 1H, $J = 9$ Hz, CH_{Ar}), 7,80 (d, 1H, $J = 9$ Hz, CH_{Ar}), 4,96 (t, 2H, $J = 7,4$ Hz, CH₂), 3,07 (t, 2H, $J = 7,1$ Hz, CH₂), 2,58 ppm (kv, 2H, $J = 7,4$ Hz). ¹³C-NMR (125 MHz, D₂O/1,4-dioxan, 25 °C): $\delta = 152,0; 148,1; 146,1; 138,3; 137,4; 131,4; 130,9; 129,6; 129,0; 126,5; 123,3; 118,2; 60,9; 47,9; 27,1$ ppm. HR-FT-MALDI-MS (DHB) m/z : vypočteno pro C₁₅H₁₅N₂O₃S ([M+H]⁺): 303,07979; nalezeno 303,08024. Elementární analýza: vypočteno pro C₁₅H₁₄N₂O₃S: C (59,59 %), H (4,67 %), N (9,27 %), S (10,61 %); nalezeno: C (57,07 %), H (4,77 %), N (8,73 %), S (10,03 %).

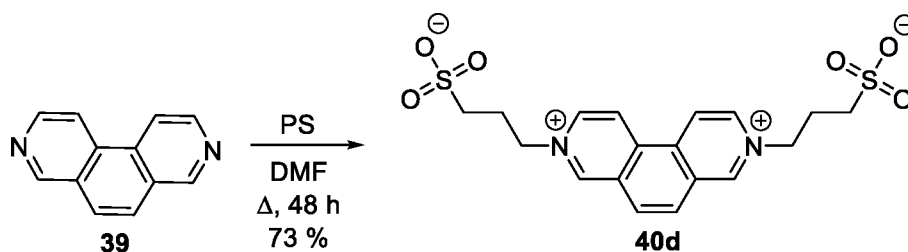


Schéma 39 – Dvojnásobná kvarternizace 3,8-fenanthrolinu **39** propan-1,3-sultonem.

Sloučenina **40d** byla připravena z fenanthrolinu **39** (360 mg, 2 mmol) a PS (1,5 g, 12,3 mmol) dle obecné metody C, přičemž byl použit DMF jako rozpouštědlo a reakční doba byla prodloužena na 48 h. Produkt byl rekrystalizován ze směsi CH₃OH/H₂O 5:1 (10:2 ml). Tímto postupem bylo připraveno 620 mg nažloutlé pevné látky **40d**, což odpovídá 73% výtěžku. $B_t = 378\text{--}382\text{ }^\circ\text{C}$. ¹H-NMR (400 MHz, D₂O, 25 °C): $\delta = 10,09$ (s, 2H, CH_{Py}), 9,50 (d, 2H, $J = 6,8$ Hz, CH_{Py}), 9,20 (d, 2H, $J = 6,6$ Hz, CH_{Py}), 8,63 (s, 2H, CH_{Ar}), 5,12 (t, 4H, $J = 9,2$ Hz, CH₂), 3,09 (t, 4H, $J = 8,9$ Hz, CH₂), 2,65 ppm (t, 4H, $J = 9,2$ Hz, CH₂). ¹³C-NMR (125 MHz, D₂O/1,4-dioxan, 25 °C): $\delta = 149,6; 139,8; 136,7; 131,8; 130,7; 125,1; 61,4; 47,7; 27,0$ ppm. HR-FT-MALDI-MS (DHB) m/z : vypočteno pro C₁₈H₂₂N₂O₆S₂ ([M+2H]⁺): 426,09138; nalezeno 426,09202. Elementární analýza: vypočteno pro C₁₈H₂₀N₂O₆S₂: C (50,93 %), H (4,75 %), N (6,60 %), S (15,11 %); nalezeno: C (49,61 %), H (4,75 %), N (6,36 %), S (14,37 %).

teplota byla snížena na 0 °C a reakční čas byl zkrácen na 10 min. Produkt byl rekrystalizován ze směsi aceton/methanol 10:1 (5:0,5 ml). Tímto postupem bylo připraveno 61 mg světle růžové pevné látky **43a**, což odpovídá 7% výtěžku. $B_t = 162\text{--}165$ °C. $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, D_2O , 25 °C): $\delta = 8,63$ (d, 2H, $J = 6,6$ Hz, CH_{Py}), $8,50$ (d, 2H, $J = 7,4$ Hz, CH_{Py}), $8,03$ (d, 2H, $J = 6,7$ Hz, CH_{Py}), $7,59\text{--}7,64$ (m, 3H, $\text{CH}_{\text{Py}}+\text{CH}$), $7,46$ (d, 1H, $J = 16,4$ Hz, CH), $4,31$ (s, 3H, $\text{CH}_3(\text{Py})$), $3,73$ ppm (s, 3H, $\text{CH}_3(\text{DMS})$). $^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, $\text{D}_2\text{O}/1,4\text{-dioxan}$, 25 °C): $\delta = 152,7$; $149,7$; $145,4$; $144,2$; $137,7$; $128,4$; $125,3$; $123,1$; $56,0$; $47,9$ ppm. HR-FT-MALDI-MS (DHB) m/z : vypočteno pro $\text{C}_{13}\text{H}_{13}\text{N}_2^+$ ($[\text{M}]^+$): 197,10732; nalezeno 197,10718. Elementární analýza: vypočteno pro $\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_4\text{S}$: C (54,53 %), H (5,23 %), N (9,08 %), S (10,40 %); nalezeno: C (53,32 %), H (5,03 %), N (8,54 %), S (10,49 %).

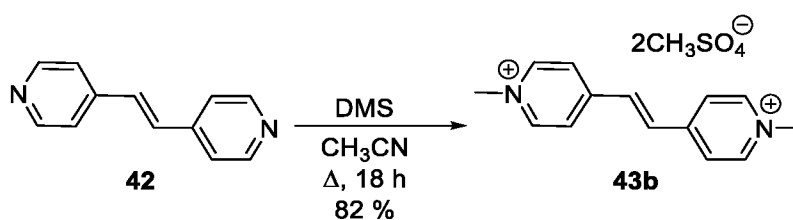


Schéma 42 – Dvojnásobná kvarternizace (*E*)-4,4'-diazastilbenu **42** dimethylsulfátem.

Sloučenina **43b** byla připravena z diazastilbenu **42** (364 mg, 2 mmol) a DMS (504 mg, 4 mmol) dle obecné metody B. Produkt byl rekrystalizován ze směsi aceton/methanol 10:1 (10:1 ml). Tímto postupem bylo připraveno 710 mg oranžové pevné látky **43b**, což odpovídá 82% výtěžku. $B_t = 228\text{--}233$ °C. $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, D_2O , 25 °C): $\delta = 8,74$ (d, 4H, $J = 6,5$ Hz, CH_{Py}), $8,18$ (d, 4H, $J = 6,5$ Hz, CH_{Py}), $7,83$ (s, 2H, CH), $4,34$ (s, 6H, $\text{CH}_3(\text{Py})$), $3,68$ ppm (s, 6H, $\text{CH}_3(\text{DMS})$). $^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, $\text{D}_2\text{O}/1,4\text{-dioxan}$, 25 °C): $\delta = 151,6$; $145,9$; $134,3$; $126,2$; $56,0$; $48,3$ ppm. HR-FT-MALDI-MS (DHB) m/z : vypočteno pro $\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{N}_2^{2+}$ ($[\text{M}]^+$): 212,13080; nalezeno 212,13066. Elementární analýza: vypočteno pro $\text{C}_{16}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}_8\text{S}_2$: C (44,23 %), H (5,10 %), N (6,45 %), S (14,76 %); nalezeno: C (44,28 %), H (4,94 %), N (6,21 %), S (14,97 %).

Kvarternizace (*E*)-4,4'-diazastilbenu **42** propan-1,3-sultonem

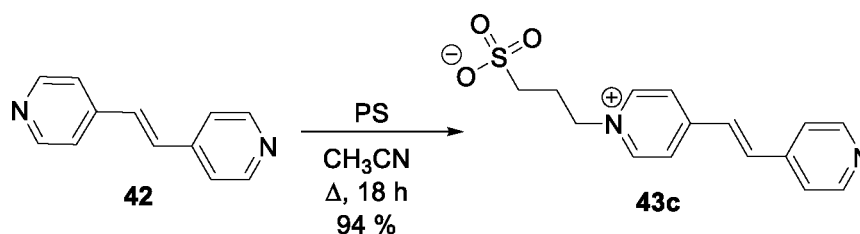


Schéma 43 – Jednásobná kvarternizace (*E*)-4,4'-diazastilbenu **42** propan-1,3-sultonem.

Sloučenina **43c** byla připravena z diazastilbenu **42** (400 mg, 2,2 mmol) a PS (244 mg, 2 mmol) dle obecné metody C. Tímto postupem bylo připraveno 572 mg světle hnědé pevné

EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

látky **61**, což odpovídá 94% výtěžku. $B_t = 266\text{--}269\text{ }^\circ\text{C}$. $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, D_2O , $25\text{ }^\circ\text{C}$): $\delta = 8,78$ (d, 2H, $J = 6,7$ Hz, CH_{Py}), $8,56$ (d, 2H, $J = 6$ Hz, CH_{Py}), $8,13$ (d, 2H, $J = 6,6$ Hz, CH_{Py}), $7,71$ (d, 1H, $J = 16,4$ Hz, CH), $7,65$ (d, 2H, $J = 6$ Hz, CH_{Py}), $7,54$ (d, 1H, $J = 16,4$ Hz, CH), $4,72$ (t, 2H, $J = 7,4$ Hz, CH_2), $3,02$ (t, 2H, $J = 7,2$ Hz, CH_2), $2,50$ ppm (kv, 2H, $J = 7,4$ Hz, CH_2). $^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, $\text{D}_2\text{O}/1,4\text{-dioxan}$, $25\text{ }^\circ\text{C}$): $\delta = 153,5$; $150,0$; $144,8$; $144,0$; $138,3$; $128,4$; $125,7$; $123,0$; $59,7$; $47,7$; $26,7$ ppm. HR-FT-MALDI-MS (DHB) m/z : vypočteno pro $\text{C}_{15}\text{H}_{17}\text{N}_2\text{O}_3\text{S}$ ($[\text{M}+\text{H}]^+$: $305,09544$; nalezeno $305,09612$. Elementární analýza: vypočteno pro $\text{C}_{15}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_3\text{S}$: C (59,19 %), H (5,30 %), N (9,20 %), S (10,54 %); nalezeno: C (59,31 %), H (5,21 %), N (9,27 %), S (9,73 %).

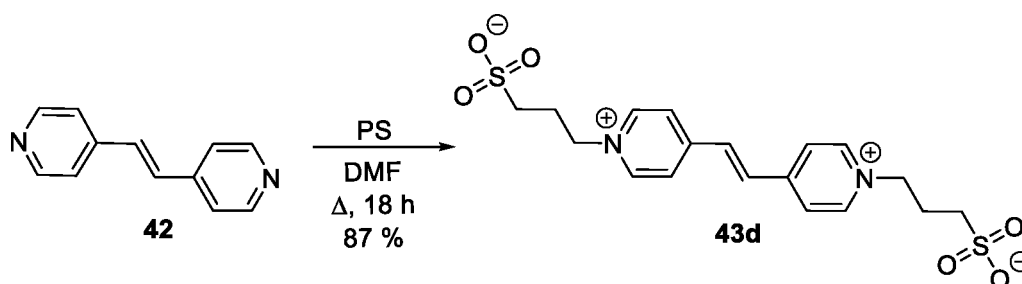


Schéma 44 – Dvojnásobná kvarternizace (*E*)-4,4'-diazastilbenu **42** propan-1,3-sulfonem.

Sloučenina **43d** byla připravena z diazastilbenu **42** (364 mg, 2 mmol) a PS (1 g, 8,2 mmol) dle obecné metody C, přičemž byl využit DMF jako rozpouštědlo. Produkt byl rekrystalizován ze směsi $\text{CH}_3\text{OH}/\text{H}_2\text{O}$ 10:1 (10:1 ml). Tímto postupem bylo připraveno 743 mg béžové pevné látky **43d**, což odpovídá 87% výtěžku. $B_t = 275\text{--}280\text{ }^\circ\text{C}$. $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, D_2O , $25\text{ }^\circ\text{C}$): $\delta = 8,90$ (d, 4H, $J = 6,8$ Hz, CH_{Py}), $8,29$ (d, 4H, $J = 6,8$ Hz, CH_{Py}), $7,91$ (s, 2H, CH), $3,02$ (kv, 4H, $J = 7,2$ Hz, CH_2), $2,50$ ppm (t, 2H, $J = 7,2$ Hz, CH_2). Chybějící signál CH_2 -skupiny byl ve spektru překryt signálem H_2O v D_2O při 4,80 ppm. $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, $\text{D}_2\text{O}/1,4\text{-dioxan}$, $25\text{ }^\circ\text{C}$): $152,1$; $145,3$; $134,5$; $126,7$; $60,1$; $47,7$; $26,7$ ppm. HR-FT-MALDI-MS (DHB) m/z : vypočteno pro $\text{C}_{18}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}_6\text{S}_2$ ($[\text{M}+2\text{H}]^+$: $428,10703$; nalezeno $428,10769$. Elementární analýza: vypočteno pro $\text{C}_{18}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}_6\text{S}_2$: C (50,69 %), H (5,20 %), N (6,57 %), S (15,04 %); nalezeno: C (47,41 %), H (5,41 %), N (6,02 %), S (13,92 %).

2.10 Deriváty bis(4-pyridyl)acetylenu

Příprava 1,2-dibrom-1,2-bis(4-pyridyl)ethanu **44**

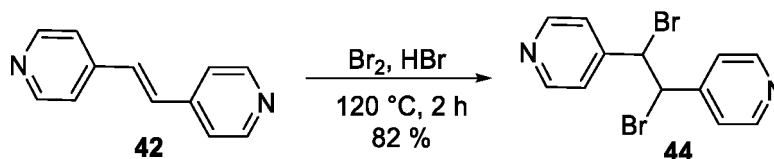


Schéma 45 – Bromace (*E*)-4,4'-diazastilbenu **42**.

Syntéza byla vedena analogicky dle Coeho.^[73] Do 250ml baňky byl předložen diazastilben **42** (14,46 g, 79,5 mmol), který byl za míchání rozpuštěn v 48% roztoku HBr (200 ml). Roztok byl ochlazen na 0 °C a poté byl po kapkách přidáván bróm (14,4 ml, 280 mmol). Následně byla reakční směs pod zpětným chladičem zahřívána na 120 °C po dobu 2 h. Reakční směs byla ochlazená na laboratorní teplotu a vzniklá sraženina byla odfiltrována a promyta 250 ml vody. Sraženina byla následně suspendována ve 2 M roztoku NaOH (500 ml) a míchána po dobu 30 min. Suspenze byla zfiltrována a pevný podíl byl důkladně vysušen. Tímto postupem bylo připraveno 22,19 g bílé pevné látky **44**, což odpovídá 82% výtěžku (lit.^[73] 61%). $B_t = 232\text{--}236$ °C. ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃, 25 °C): $\delta = 8,68$ (d, 4H, $J = 4,4$ Hz, CH_{Py}), 7,38 (d, 4H, $J = 5,2$ Hz, CH_{Py}), 5,26 ppm (s, 2H, CH). ¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃, 25 °C): $\delta = 150,7; 147,8; 122,7; 52,0$ ppm. HR-FT-MALDI-MS (DHB) m/z : vypočteno pro C₁₂H₁₁N₂Br₂ ([M+H]⁺: 342,92630; nalezeno 342,92687.

Příprava 1,2-bis(4-pyridyl)acetylenu **45**

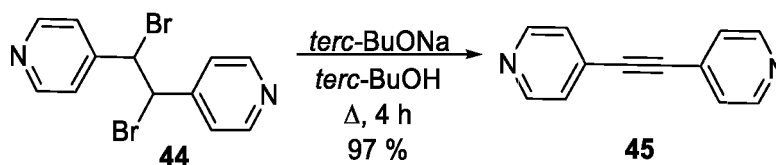


Schéma 46 – Syntéza 1,2-bis(4-pyridyl)acetylenu **45** dehydrobromací.

Syntéza byla vedena analogicky dle Coeho.^[73] Do 25ml baňky bylo předloženo 7 ml *tert*-BuOH, do kterého byl vložen sodík (70 mg, 3 mmol). Tato směs byla zahřívána na 80 °C pod zpětným chladičem a inertní atmosférou argonu do úplného rozpuštění sodíku. Poté byl přidán dibromderivát **44** (220 mg, 0,64 mmol) a reakční směs byla zahřívána k varu po dobu 4 h. *tert*-BuOH byl poté odpařen na vakuové odparce. K residuu bylo přidáno 20 ml vody, suspenze byla převedena do dělicí nálevky a extrahována dichlormethanem (3×15 ml). Organické fáze byly spojeny, vysušeny bezvodým Na₂SO₄ a rozpouštědlo bylo odpařeno. Tímto postupem bylo připraveno 112 mg hnědé pevné látky **45**, což odpovídá 97% výtěžku (lit.^[73] 95 %). $B_t = 112\text{--}117$ °C (lit.^[74] 117 °C). EI-MS (70 eV) m/z (rel. int.): 180 ([M]⁺, 100).

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3 , 25 °C): δ = 8,64 (d, 4H, J = 5,9 Hz, CH_{Py}), 7,39 ppm (d, 4H, J = 5,9 Hz, CH_{Py}). $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3 , 25 °C): δ = 150,2; 130,4; 125,8; 90,8 ppm. Elementární analýza pro $\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2$; vypočteno: C (79,98 %), H (4,47 %), N (15,55 %); nalezeno C (80,30 %), H (4,56 %), N (15,43 %).

2.10.1 Závěrečná kvarternizace

Kvarternizace 1,2-bis(4-pyridyl)acetylenu **45** dimethylsulfátem

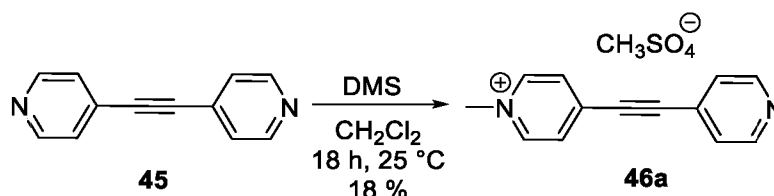


Schéma 47 – Jednónásobná kvarternizace 1,2-bis(4-pyridyl)acetylenu **45** dimethylsulfátem.

Sloučenina **46a** byla připravena z 1,2-bis(4-pyridyl)acetylenu **45** (720 mg, 4 mmol) a DMS (300 mg, 2,38 mmol) dle obecné metody B, přičemž byl využit dichlormethan jako rozpouštědlo. Po uplynutí reakční doby byl z reakční směsi vyloučen vedlejší produkt dvojnásobné alkylace, který byl oddělen filtrací. K filtrátu bylo následně přidáno 10 ml hexanu, čímž došlo k vyloučení požadovaného produktu, který byl následně odfiltrován a důkladně vysušen. Tímto postupem bylo připraveno 133 mg hnědé pevné látky **46a**, což odpovídá 18% výtěžku. B_t = 90 °C (rozklad). $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, D_2O , 25 °C): 8,80 (d, 2H, J = 6,4 Hz, CH_{Py}), 8,61 (d, 2H, J = 5,2 Hz, CH_{Py}), 8,11 (d, 2H, J = 6,4 Hz, CH_{Py}), 7,64 (d, 2H, J = 5,6 Hz, CH_{Py}), 4,38 (s, 3H, $\text{CH}_3(\text{Py})$), 3,72 ppm (s, 3H, $\text{CH}_3(\text{DMS})$). $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, $\text{D}_2\text{O}/1,4\text{-dioxan}$, 25 °C): 149,7; 145,2; 139,0; 129,9; 129,7; 125,5; 98,3; 88,2; 55,4; 48,2 ppm. (HR-FT-MALDI-MS (DHB) m/z : vypočteno pro $\text{C}_{13}\text{H}_{11}\text{N}_2^+$ ($[\text{M}]^+$): 195,09167; nalezeno 195,09192. Elementární analýza: vypočteno pro $\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_4\text{S}$: C (54,89 %), H (4,61 %), N (9,14 %), S (10,47 %); nalezeno: C (52,82 %), H (4,71 %), N (8,44 %), S (10,28 %).

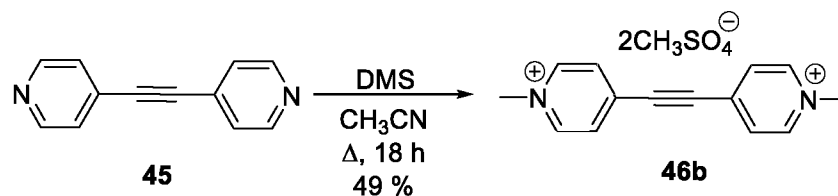


Schéma 48 – Dvojnásobná kvarternizace 1,2-bis(4-pyridyl)acetylenu **45** dimethylsulfátem.

Sloučenina **46b** byla připravena z 1,2-bis(4-pyridyl)acetylenu **45** (360 mg, 2 mmol) a DMS (504 mg, 4 mmol) dle obecné metody B. Tímto postupem bylo připraveno 421 mg černé pevné látky **46b**, což odpovídá 49% výtěžku. B_t = 170 °C (rozklad). $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, D_2O , 25 °C): 8,87 (d, 4H, J = 6,2 Hz, CH_{Py}), 8,22 (d, 4H, J = 6 Hz, CH_{Py}), 4,41 (s, 6H,

$\text{CH}_3(\text{Py})$, 3,68 ppm (s, 6H, $\text{CH}_3(\text{DMS})$). ^{13}C -NMR (125 MHz, $\text{D}_2\text{O}/1,4\text{-dioxan}$, 25 °C): 146,1; 138,1; 130,8; 94,8; 56,0; 49,0 ppm. HR-FT-MALDI-MS (DHB) m/z : vypočteno pro $\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{N}_2^{2+}$ ($[\text{M}]^+$): 210,11515; nalezeno 210,11529. Elementární analýza: vypočteno pro $\text{C}_{16}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_8\text{S}_2$: C (44,44 %), H (4,66 %), N (6,48 %), S (14,83 %); nalezeno: C (44,01 %), H (4,66 %), N (6,22 %), S (14,39 %).

Kvarternizace 1,2-bis(4-pyridyl)acetylenu **45** propan-1,3-sultonem

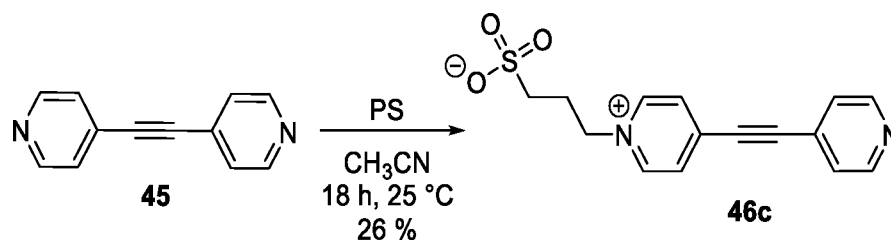


Schéma 49 – Jednásobná kvarternizace 1,2-bis(4-pyridyl)acetylenu **45** propan-1,3-sultonem.

Sloučenina **46c** byla připravena z 1,2-bis(4-pyridyl)acetylenu **45** (540 mg, 3 mmol) a PS (500 mg, 4,1 mmol) dle obecné metody C, přičemž reakce byla vedena při laboratorní teplotě. Produkt byl rekrystalizován z 15 ml methanolu. Tímto postupem bylo připraveno 234 mg hnědé pevné látky **46c**, což odpovídá 26% výtěžku. $B_t = 90$ °C (rozklad). ^1H -NMR (400 MHz, D_2O , 25 °C): 8,91 (d, 2H, $J = 6,8$ Hz, CH_{Py}), 8,61 (dd, 2H, $J_1 = 4,4$ Hz, $J_2 = 1,2$ Hz, CH_{Py}), 8,16 (d, 2H, $J = 6,4$ Hz, CH_{Py}), 7,65 (dd, 2H, $J_1 = 4,8$ Hz, $J_2 = 1,6$ Hz, CH_{Py}), 4,77 (t, 2H, $J = 7,6$ Hz, CH_2), 3,01 (t, 2H, $J = 7,6$ Hz, CH_2), 2,49 ppm (kv, 2H, $J = 7,6$ Hz, CH_2). ^{13}C -NMR (125 MHz, $\text{D}_2\text{O}/1,4\text{-dioxan}$, 25 °C): 149,7; 145,2; 140,2; 130,8; 130,3; 127,0; 99,3; 88,7; 60,5; 47,6; 26,7 ppm. HR-FT-MALDI-MS (DHB) m/z : vypočteno pro $\text{C}_{15}\text{H}_{15}\text{N}_2\text{O}_3\text{S}$ ($[\text{M}+\text{H}]^+$): 303,07979; nalezeno 303,08021. Elementární analýza: vypočteno pro $\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_3\text{S}$: C (59,59 %), H (4,67 %), N (9,27 %), S (10,61 %); nalezeno: C (56,96 %), H (4,88 %), N (8,65 %), S (10,01 %).

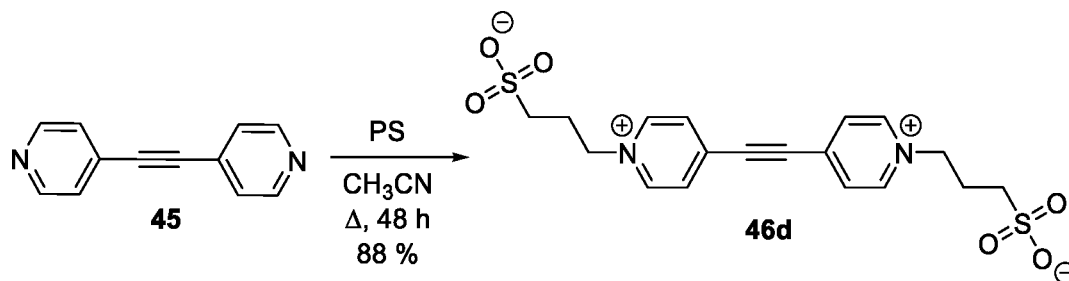


Schéma 50 – Dvojnásobná kvarternizace 1,2-bis(4-pyridyl)acetylenu **45** propan-1,3-sultonem.

Sloučenina **46d** byla připravena z 1,2-bis(4-pyridyl)acetylenu **45** (360 mg, 2 mmol) a PS (1,2 g, 9,84 mmol) dle obecné metody C, přičemž reakční doba byla prodloužena na 48 hodin. Produkt byl rekrystalizován ze směsi $\text{CH}_3\text{OH}/\text{H}_2\text{O}$ (5:1). Tímto postupem bylo připraveno 750 mg hnědé pevné látky **46d**, což odpovídá 88% výtěžku. $B_t = 230$ °C (rozklad). ^1H -NMR

EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

(400 MHz, D₂O, 25 °C): 9,01 (d, 4H, $J = 6,8$ Hz, CH_{Py}), 8,27 (d, 4H, $J = 6,8$ Hz, CH_{Py}), 4,82 (t, 4H, $J = 7,2$ Hz, CH₂), 3,02 (t, 4H, $J = 7,2$ Hz, CH₂), 2,51 ppm (kv, 4H, $J = 7,2$ Hz, CH₂).
¹³C-NMR (125 MHz, D₂O/1,4-dioxan, 25 °C): 145,6; 138,6; 131,3; 95,1; 60,9; 47,6; 26,7 ppm. HR-FT-MALDI-MS (DHB) m/z : vypočteno pro C₁₈H₂₂N₂O₆S₂ ([M+2H]⁺: 426,09138; nalezeno 426,09216. Elementární analýza: vypočteno pro C₁₈H₂₀N₂O₆S₂: C (50,93 %), H (4,75 %), N (6,60 %), S (15,11 %); nalezeno: C (46,99 %), H (5,15 %), N (5,94 %), S (14,15 %).

3 VÝSLEDKY A DISKUZE

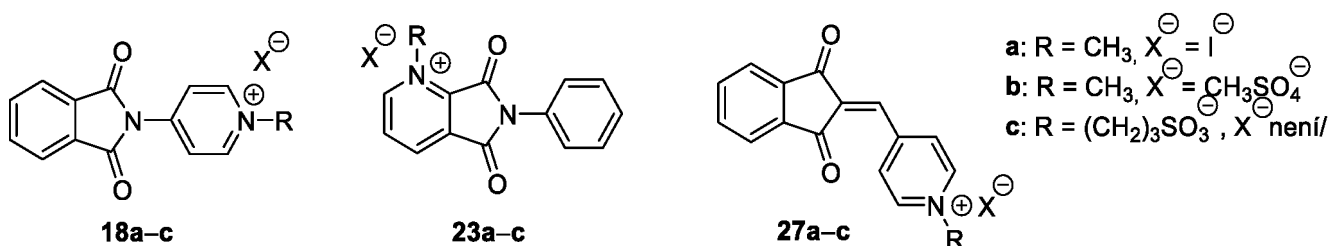
3.1 Úvodní shrnutí

Pracovní skupina prof. Bureše je součástí řešitelského týmu v rámci projektu ORGBAT. Náplní tohoto projektu je především hledání nových organických redoxních systémů, které by mohly být úspěšně využity jako elektrolyty v bateriích, tedy v oblasti energetiky tradičních a obnovitelných zdrojů. Redoxní průtočná baterie je v současnosti jedním z nejintenzivněji studovaných systémů pro uchovávání elektrické energie. Cílem této diplomové práce proto bylo hledání organických redoxních látek, které by mohly najít uplatnění právě v tomto typu baterie. Jelikož jsou vodné RPB ekologicky nejpreferovanější variantou, byla pozornost věnována takovým organickým látkám, které vykazují dostatečnou rozpustnost ve vodě, respektive vodném podpůrném elektrolytu. Avšak jak vyplývá z teoretické části, najít organickou molekulu, která bude splňovat všechny požadavky kladené na elektrolyt pro RPB, není vůbec snadné. Nejenže musí vykazovat vysokou rozpustnost ve vodném prostředí, ale rovněž musí podléhat v daném potenciálovém okně elektrochemicky vratnému oxidačně-redukčnímu ději. Navíc musí tato látka vykazovat chemickou stabilitu ve vodném prostředí a její redoxní proces musí být stabilní bez vedlejších, parazitujících reakcí. Důraz je rovněž kladen na jednoduchou syntézu organických elektrolytů vycházející z levných a dostupných surovin. Na základě tohoto širokého portfolia požadavků kladených na organický elektrolyt se dopředu dá jen velmi těžko odhadnout, jaký typ molekuly bude všechny tyto podmínky splňovat. Proto nejschůdnější cestou, jak nalézt vhodného kandidáta pro RPB, je buď se strukturně inspirovat již využívanými molekulami, nebo připravit typově několik odlišných konjugovaných systémů, obsahujících vhodná redoxní centra, a jejich elektrochemickou aktivitu primárně otestovat pomocí cyklické voltametrie (CV). Pokud tyto primární CV testy odhalí u dané sloučeniny elektrochemicky vratný redoxní proces, sloučenina tzv. projde prvním rozřazovacím sítím a následně může podstoupit již reálné testy v poloprůtočných člancích.

Tato diplomová práce navazuje na bakalářskou práci^[75], v níž byly jako organické redoxní látky připraveny deriváty (thio)parabanové kyseliny či hydantoinu, tedy ve své podstatě různé cyklické imidy. Imidy mohou podléhat elektrochemické redukci karbonylových skupin (viz kapitola 1.7.5) a tím vystupovat jako potencionální anolyty. Přestože sloučeniny připravené v rámci BP vykazovaly při CV testech pouze nevratnou redukci karbonylu, byla imidům věnována další pozornost i v této diplomové práci.

3.2 Ftalimidy, chinolinimidy a deriváty indan-1,3-dionu jako potenciální analyty pro vodné RPB

V rámci BP byly připraveny deriváty (thio)parabanové kyseliny, tedy cyklické imidy, které neobsahovaly žádný (hetero)aromatický skelet, jež by mohl rezonančně stabilizovat produkty elektrochemické redukce. To se projevilo ireverzibilitou redukčního děje. V této diplomové práci proto byly navrženy takové imidy, které (hetero)aromatický π -skelet obsahují. Nejběžnějším aromatickým imidem je bezesporu ftalimid (viz kapitola 1.7.5), ten se proto stal modelovou molekulou pro design cílových sloučenin. Ftalimid je ale velmi omezeně rozpustný ve vodě. Proto je třeba základní strukturu ftalimidu vhodně dekorovat solubilizujícími skupinami. Jednou z možností je připojení pyridiniové jednotky k základnímu skeletu ftalimidu. Jinou variantou je zavedení atomu dusíku přímo do aromatického cyklu ftalimidu a tím získat pozici pro následnou kvarternizaci. Na základě těchto úvah byly navrženy a syntetizovány deriváty ftalimidu **18a–c** a chinolinimidu **23a–c** (Obrázek 16). Jelikož je v pracovní skupině prof. Bureše velmi detailně prozkoumána i chemie indan-1,3-dionu, byla série příslušných imidů doplněna o strukturně podobné sloučeniny **27a–c**, které vychází z této základní 1,3-dikarbonylové sloučeniny (Obrázek 16).^[76] U všech těchto potenciálních analytů byla předpokládána dvě možná centra elektrochemické redukce, konkrétně na karbonylové a iminiové funkční skupině.



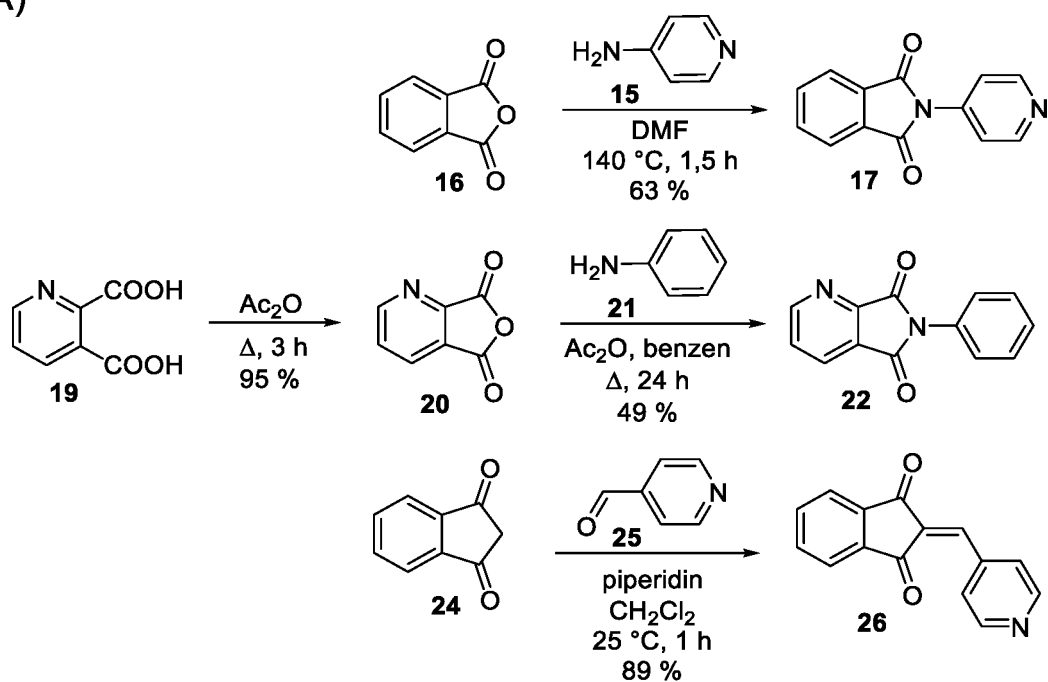
Obrázek 16 - Navržené struktury cílových molekul odvozené od ftalimidu, chinolinimidu a indandionu.

3.2.1 Syntéza cílových derivátů ftalimidu, chinolinimidu a indandionu

Syntéza uvedených iontových sloučenin byla vždy vedena dle posloupnosti: příprava základního heteroaromatického skeletu → kvarternizace přítomného iminového dusíku. Heteroaromatické deriváty ftalimidu **17**, chinolinimidu **22** a indandionu **26** byly vždy připraveny jednoduchými, jedno- až dvoukrokovými kondenzacemi v uspokojivých výtěžcích a to z levných a komerčně dostupných výchozích látek (Schéma 51-A). Následná kvarternizace těchto základních skeletů **17**, **22** a **26** byla uskutečněna dostupnými alkylačními činidly [jodmethan, dimethylsulfát (DMS), propan-1,3-sulton (PS)], viz Schéma 51-B. Konkrétní reakční podmínky těchto alkylací jsou uvedeny v experimentální části DP. Obecně

jsou iontové sloučeniny **18a–c**, **23a–c** a **27a–c** omezeně rozpustné v aprotických rozpouštědlech, po kvarternizaci tedy byly vyloučeny z reakční směsi v dostatečné čistotě bez nutnosti jejich dalšího čištění. Závěrečná *N*-alkylace ftalimidu **17** a indandionu **26** poskytla uspokojivé výtěžky (67–94 %) odpovídajících kvarterních solí bez ohledu na použité alkylační činidlo. Naopak *N*-alkylace chinolinimidu **22** byla relativně problematická, neboť nukleofilita iminového dusíku je v tomto případě zřejmě snížena –I/–M efektem imidového cyklu, roli hraje rovněž i sterická zábrana ve srovnání s iminy **17** a **26**. Proto byla zejména sloučenina **23a** získána pouze v nízkém 16% výtěžku.

A)



B)

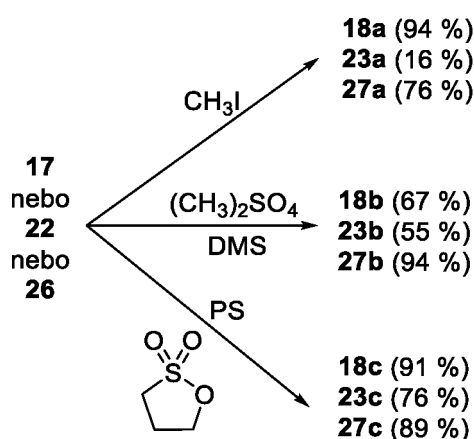


Schéma 51 - Syntéza derivátů ftalimidu **18a–c**, chinolinimidu **23a–c**, indandionu **27a–c**.

Všechny připravené iontové sloučeniny **18a–c**, **23a–c** a **27a–c** jsou nové, v literatuře dosud nepopsané látky. Jejich struktura a čistota byla ověřena dostupnými analytickými metodami

(^1H - a ^{13}C -NMR spektroskopii, hmotností spektrometrií s vysokým rozlišením a elementární analýzou).

Pokud byl jako rozpouštědlo pro NMR analýzu ftalimidů **18a–c** využit aprotický, polární d_6 -DMSO, byla získána odpovídající NMR spektra. Avšak při využití D_2O byla pozorována pozvolná hydrolyza těchto ftalimidů. Tato hydrolyza byla jasně demonstrována u ftalimidu **18c**, při jehož expozici ve vodě docházelo k otevření imidového cyklu. Produktem této hydrolyzy byla sloučenina **47** (Schéma 52-A), jejíž struktura byla jasně potvrzena NMR analýzou. Analogické chování vykazovaly i ostatní imidy **18a–b** a **23a–c**. Náchylnost k jejich hydrolyze je pravděpodobně dána silným elektronakceptorním efektem pyridiniové jednotky umožňující snadný nukleofilní atak vody na karbonylovou skupinu. Ještě vyšší reaktivitu vůči vodě projevily deriváty indandionu **27a–c**, k jejich postupné retrokondenzaci dochází již vzdušnou vlhkostí. Snadné hydrolyze podléhá již i nealkylovaný indandion **26** (Schéma 52-B). Roli v této snadné hydrolyze hraje opět elektronakceptorní efekt pyridin(i)ové jednotky. Z tohoto důvodu byly finální kvarternizace indandionu **26** vedeny ve Schlenkových baňkách pod atmosférou argonu.

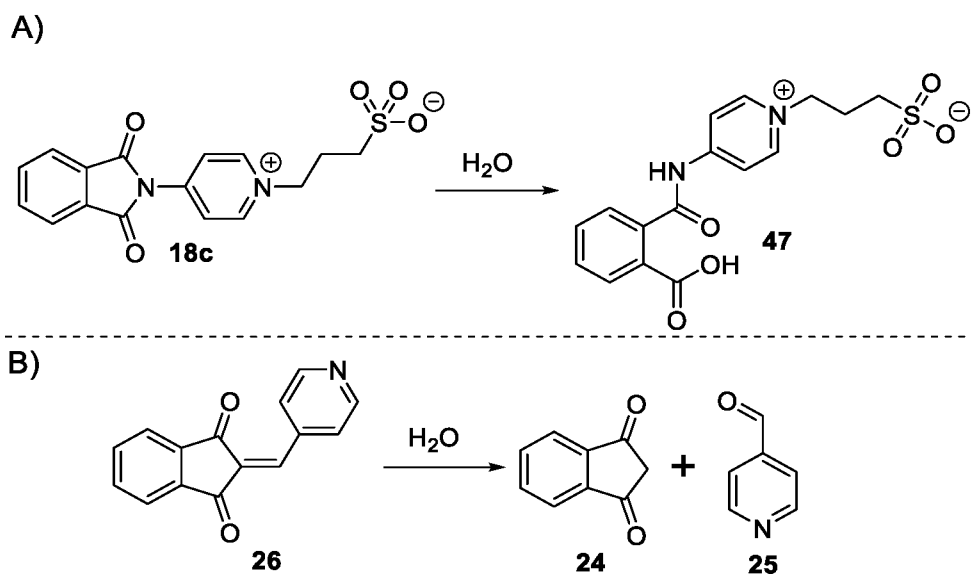
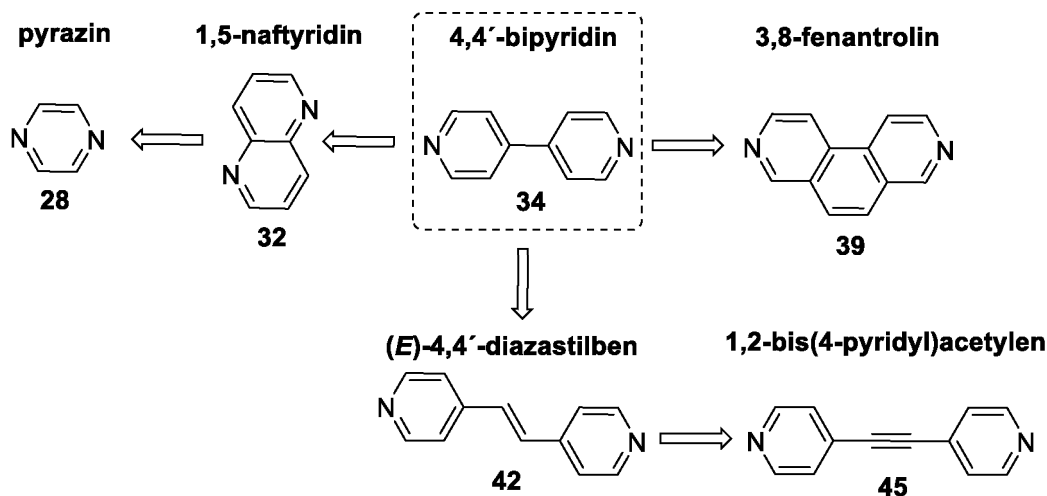


Schéma 52 – Hydrolyza imidu **18c** a indandionu **26** ve vodním prostředí potvrzená NMR analýzou.

Odhalená nestabilita kvarterních solí **18a–c**, **23a–c** a **27a–c** ve vodě zcela znemožňuje jejich potenciální využití jako anolytu ve vodných redoxních průtočných bateriích. Proto bylo od syntézy dalších imidů ustoupeno a v rámci diplomové práce byly hledány jiné organické redoxní systémy, které by mohly v budoucnu zastávat roli anolytu ve vodné RPB.

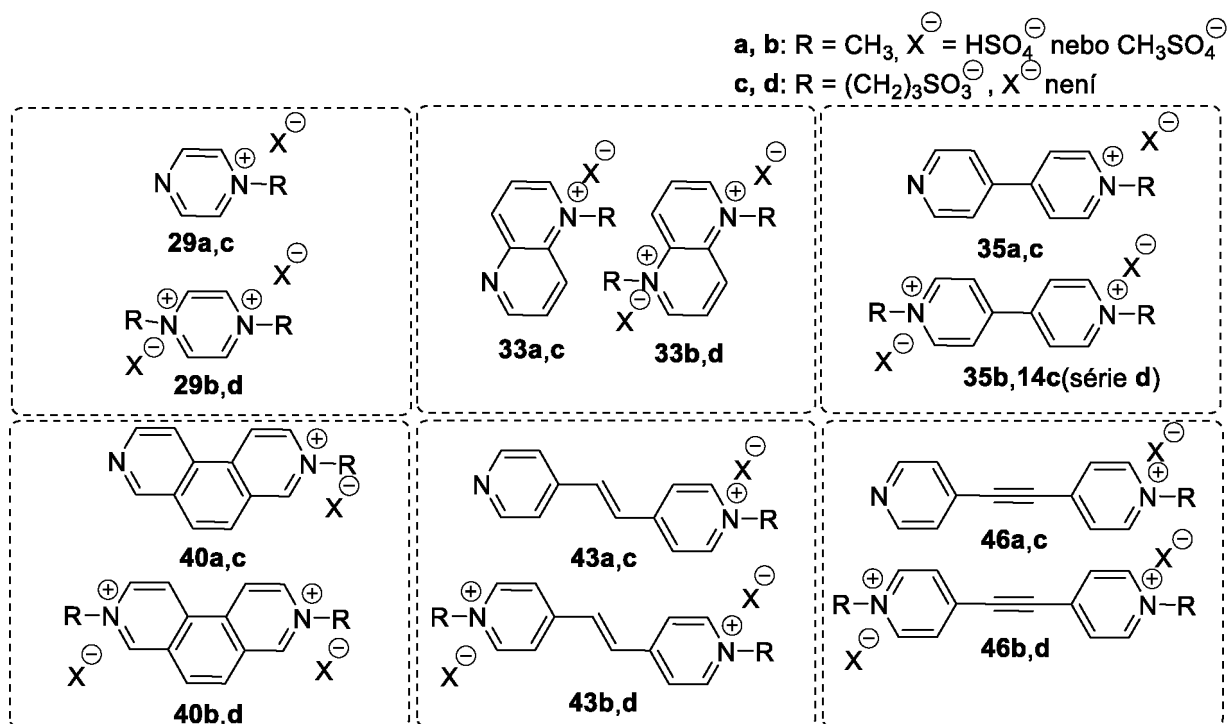
3.3 Strukturální analoga viologenu jako potenciální analyty pro vodné RPB

Na základě výše popsaných problémů s chemickou nestabilitou připravených kvarterních solí **18a–c**, **23a–c** a **27a–c** ve vodě bylo od přípravy dalších imidů a jejich analogů upuštěno. Jak vyplývá z teoretické části této DP, vynikajícími organickými analyty pro vodné RPB jsou bezesporu deriváty viologenu, tedy 4,4'-bipyridinia (parakvát). Viologeny obecně podléhají dvoukrokové vratné redukci (iminium \leftrightarrow amin), přičemž pyridiniová část současně vystupuje jako solubilizující i redoxní jednotka. Tato bipyridinia jsou běžně *N*-alkylována methylačními činidly, čímž však při elektrochemické redukci zaniká iontový charakter molekuly a dochází k jejímu vylučování z roztoku elektrolytu. Tento nežádoucí jev lze odstranit zavedením permanentních solubilizujících skupin za využití např. alkylačního činidla propan-1,3-sulton (PS), viz sloučenina **14c** (kapitola 1.7.6). Viologen, respektive parakvát **14c**, se proto v rámci této DP stal modelovou molekulou pro návrh podobných heteroaromatických π -systémů. Jednoduchým přístupem, jak strukturálně modifikovat 4,4'-bipyridinový skelet **34**, je zkrácení, prodloužení či planarizace jeho π -systému. Planarizaci bipyridinového skeletu lze provést např. zavedením ethylenového můstku, což vede k 3,8-fenantrolinu **39**. Prodloužení π -systému může být realizováno vložením dvojně či trojně vazby mezi obě pyridinová jádra, tato strukturální modifikace poté poskytne 4,4'-diazastilben **42** či 1,2-bis(4-pyridyl)acetylen **45**. Naopak odebrání jednoduché vazby spojující obě pyridinová jádra dále poskytne kondenzovaný 1,5-naftyridin **32**. Zredukování počtu kruhů pak vede k molekule pyrazinu **28**. Celkově tedy bylo navrženo 6 základních skeletů (Obrázek 17), po jejichž *N*-alkylaci bylo u odpovídajících kvarterních solí předpokládáno analogické redoxní chování, jimiž disponují deriváty viologenu.



Obrázek 17 – Základní dusíkaté heteroaromatické skelety vycházející z modelového 4,4'-bipyridinu.

Jelikož jodidový aniont je v potenciálovém okně vody elektrochemicky aktivní (dochází k jeho oxidaci na I_3^- až I_2), byla pro *N*-alkylace zvolena taková činidla, jejichž anion je elektrochemicky inertní. Za aplikovaných potenciálů je redoxně inaktivní např. (hydrogen)síranový, resp. sulfátový anion, proto byly uvedené základní skelety kvarternizovány dimethylsulfátem (DMS) a propan-1,3-sultonem (PS). Tyto *N*-alkylace byly dále realizovány tak, aby došlo k alkylaci jednoho nebo obou atomů dusíku v základním skeletu heteroaromátu. Na základě těchto úvah bylo celkově navrženo 24 cílových kvarterních solí **29a–d**, **33a–d**, **35a–c**, **14c**, **40a–d**, **43a–d** a **46a–d** (Obrázek 18).



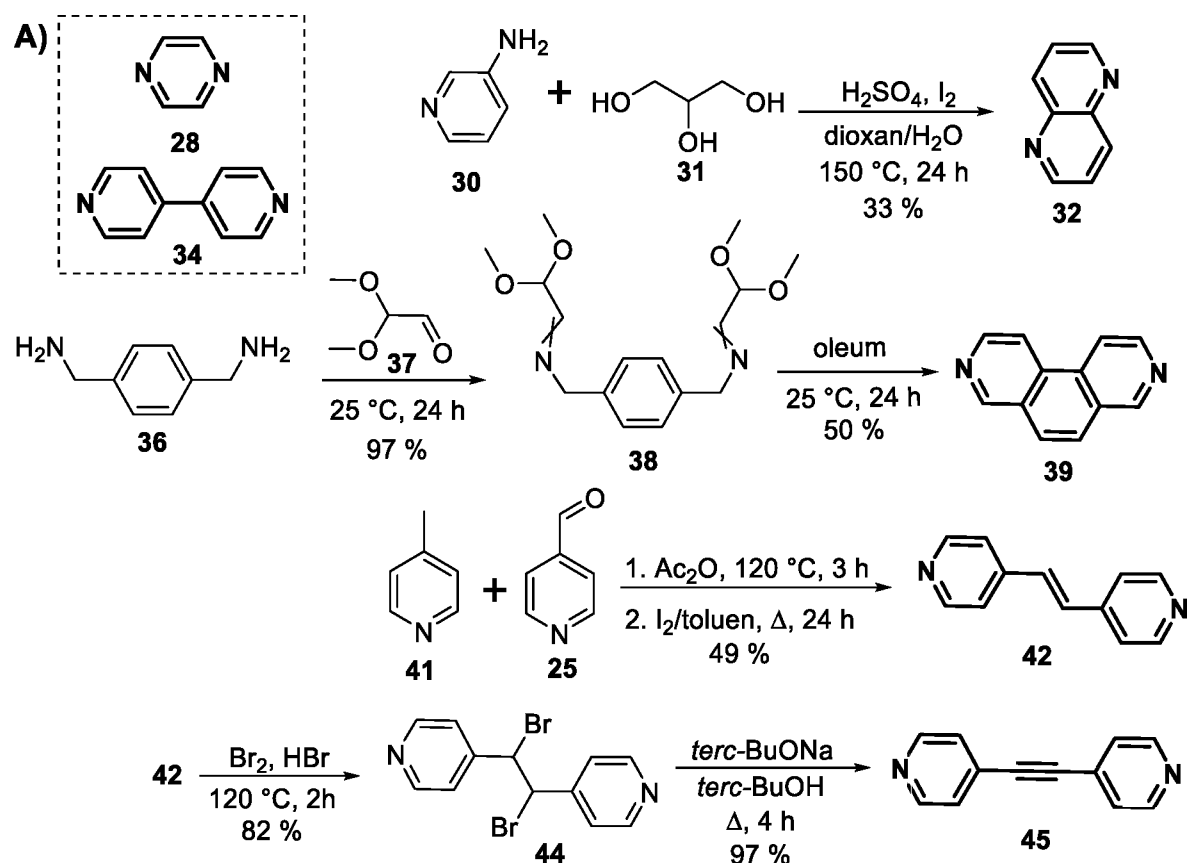
Obrázek 18 – Struktury cílových analogů viologenu.

Bylo předpokládáno, že při elektrochemických redukcích bude u DMS kvarternizovaných solí (série **a/b**) zanikat jejich iontový charakter, což povede k vylučování těchto solí z roztoku elektrolytu či na povrch elektrody. Naopak při zavedení permanentních solubilizujících skupin pomocí PS (série **c/d**) by měla být zachována požadovaná rozpustnost všech redoxních forem. Na základě provedených primárních voltametrických testů budou tyto předpoklady blíže diskutovány v kapitole 3.3.2.

3.3.1 Syntéza derivátů viologenu a jeho strukturních analogů

Syntéza všech cílových iontových sloučenin byla opět vedena dle posloupnosti: příprava základního heteroaromatického skeletu → kvarternizace jednoho nebo obou iminových atomů dusíku. Pyrazin **28** a 4,4'-bipyridin **34** jsou látky komerčně dostupné. Zbylé 4 základní heteroaromatické skelety byly připraveny jednoduchými jedno- až třikrokovými syntézami

v dobrých výtěžcích z levných a komerčně dostupných výchozích látek analogicky dle literárních postupů (Schéma 53-A).^{[69],[70],[71],[73]} Sloučeniny **32**, **39**, **42** a **45** byly syntetizovány bez využití drahých katalyzátorů, rovněž nebyly vyžadovány postupy práce pod inertní atmosférou. Tyto syntézy je tedy možné realizovat levně i v multigramovém měřítku. Tento ekonomicky příznivý syntetický aspekt přispívá k potenciálnímu využití finálních kvarterních solí v RPB, v nichž je potřeba dosáhnout vysokých koncentrací organické redoxní látky.



B)

	<u>1x N-alkylace</u>	<u>2x N-alkylace</u>
28 nebo 32 nebo 34 nebo 39	29a (52 %)	29b (0 %)
	33a (94 %)	33b (85 %)
	35a (84 %)	35b (95 %)
	40a (44 %)	40b (69 %)
	43a (7 %)	43b (82 %)
	46a (18 %)	46b (49 %)
nebo 42 nebo 45	29c (95 %)	29d (0 %)
	33c (91 %)	33d (85 %)
	35c (85 %)	14c (72 %)
	40c (77 %)	40d (73 %)
	43c (94 %)	43d (87 %)
	46c (26 %)	46d (88 %)

Schéma 53 - Syntéza viologenů **35a–c**, **14c** a jeho strukturálních analogů **29a,c**, **33a–d**, **40a–d**, **43a–d** a **46a–d**.

K syntéze 1,5-naftyridinu **32** bylo využito Skraupovy syntézy. Kondenzace diaminu **36** s acetalem glyoxalu **37** poskytla imin **38**, následná cyklizace ve smyslu S_{EAr} vedla k 3,8-fenantrolinu **39**. Knoevenagelova kondenzace mezi pyridin-4-karbaldehydem **25** a aktivní methylskupinou v pyridinu **41** poskytla 4,4'-diazastilben, který byl následně izomerizován tak, aby byl obdržen výhradně ve formě *E*-izomeru **42**. Stilben **42** dále sloužil jako výchozí látka pro přípravu 1,2-bis(4-pyridyl)acetylenu **45**. Ethylenový můstek ve stilbenu **42** byl nejprve dibromován (sloučenina **44**), následná dehydrobromace pomocí *tert*-BuONa poskytla 1,2-bis(4-pyridyl)acetylen **45** ve vysokém 97% výtěžku. Všechna získaná analytická data poté korespondovala s dostupnou literaturou.

Následná jednonásobná a dvojnásobná kvarternizace těchto základních heteroaromatických skeletů, poskytující cílová analoga (deriváty) viologenu **29a,c**, **33a–d**, **35a–c**, **14c**, **40a–d**, **43a–d** a **46a–d**, byla provedena pomocí DMS a PS (*Schéma 53-B*). Konkrétní reakční podmínky těchto *N*-alkylací jsou uvedeny v experimentální části DP. Při kvarternizačních reakcích bylo využito toho, že produkty těchto reakcí jsou iontovými sloučeninami, které obecně nejsou rozpustné v aprotických rozpouštědlech a během reakce se vyloučí z reakční směsi. Avšak jednotlivé heteroaromatické skelety se odlišují svojí reaktivitou (nukleofilitou) vůči využitým alkylačním činidlům (substráty **34**, **42** a **45** jsou vůči DMS/PS reaktivnější než **28**, **32** a **39**). Tomuto faktu musely být přizpůsobovány reakční podmínky, jako je poměr reaktantů, reakční čas, teplota či využitá rozpouštědla, tak aby docházelo výhradně k jedno- či dvojnásobné *N*-alkylaci. Pro dvojnásobné *N*-alkylace byl obecně využit přebytek alkylačního činidla, vyšší reakční teplota a acetonitril pro kvarternizace pomocí DMS/polární DMF pro kvarternizace pomocí PS. Naopak pro jednonásobnou *N*-alkylaci bylo obecně využito jednoho ekvivalentu DMS/PS, acetonitril jako rozpouštědlo a nižší reakční teplota. Uvedené výtěžky cílových solí **29a,c**, **33a–d**, **35a–c**, **14c**, **40a–d**, **43a–d** a **46a–d** tedy zejména korespondují s reaktivitou heteroaromatického skeletu vůči alkylačním činidlům. Ač byla předpokládána nižší reaktivita monoalkylované soli vůči alkylačnímu činidlu oproti výchozímu heteroaromátu, bylo odhaleno, že nízký výtěžek při monoalkylaci (např. **43a**, **46a,c**) je dán především rychlou tvorbou dialkylovaného produktu. Schopnost produktů vylučovat se z reakční směsi byla také různá, proto v některých případech muselo být do reakční směsi přidáváno méně polární rozpouštědlo (CH_2Cl_2 , hexan) iniciující krystalizaci. Hlavními nečistotami ve vyloučených cílových kvarterních solích pak byly především produkty nežádoucí monoalkylace/dialkylace v sériích sloučenin **b,d/a,c**. Pokud nebyl požadovaný produkt vyloučen v požadované čistotě, byla následně provedena jeho krystalizace ze směsi methanol/voda (aceton). I malé množství vody při krystalizaci však

stačilo k tomu, aby u série DMS kvarternizovaných solí (série **a** a **b**) došlo k hydrolyze methylsulfátového aniontu na hydrogensíranový iont. Z toho vyplývá, že krystalizované kvarterní soli v sériích **a** a **b** obecně obsahovaly HSO_4^- protiiont, naopak látky vyloučené z reakční směsi v požadované čistotě nesly CH_3SO_4^- iont. Tato skutečnost byla potvrzena NMR a elementární analýzou. Snahy dvojnásobně *N*-alkylovat jádro pyrazinu nebyly úspěšné. Z reakční směsi byly vždy izolovány produkty monoalkylace **29a,c**. Zavést na jedno heteroaromatické jádro dva kladné náboje je zřejmě z pohledu elektrostatické repulze velmi nevýhodné, proto pyraziny **29b,d** nebyly za daných reakčních podmínek připraveny.

Uvedené kvarterní soli **29a,c** **33a–d**, **35a–c**, **40a–d**, **43a–d** a **46a–d** jsou nové, v literatuře doposud nepopsané látky (některé se liší od známých molekul pouze protiiontem). Tyto látky proto byly plně strukturně charakterizovány za využití bodů tání, MALDI spektrometrie, ^1H - a ^{13}C -NMR spektroskopie (v D_2O) a elementární analýzou. Hmotnostní MALDI spektra, jakož i ^1H - a ^{13}C -NMR spektra cílových kvarterních solí **29a,c** **33a–d**, **35a–c**, **14c**, **40a–d**, **43a–d** a **46a–d** jsou k dispozici v sekci Přílohy (kapitola 6).

3.3.2 Elektrochemické testy

Jak bylo zmíněno v předchozích kapitolách, aby bylo možné využít organickou látku jako elektrolyt v RPB, musí podléhat v potenciálovém okně rozpouštědla vratné elektrochemické oxidaci či redukci. Toto klíčové elektrochemické chování lze velmi snadno testovat pomocí voltametrických měření, konkrétně pomocí cyklické či rotačně-diskové voltametrie. Proto byly primární elektrochemické testy cílových kvarterních solí **29a,c** **33a–d**, **35a–c**, **14c**, **40a–d**, **43a–d** a **46a–d** realizovány ve vodných elektrolytech o různém pH pomocí cyklické voltametrie (CV), jejíž konkrétní experimentální uspořádání je součástí kapitoly 2.1. Vodnými elektrolyty byly 1 M roztoky H_2SO_4 (kyselý) a Na_2SO_4 (neutrální), pracovní elektrodou byl disk ze skelného uhlíku. V 1 M NaOH (bazický) byly cílové látky chemicky nestabilní, proto nebyly v tomto prostředí elektrochemicky testovány.

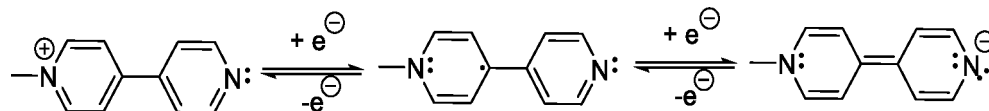


Schéma 54 – Předpokládaná dvouelektronová redukce monoalkylovaných solí v sériích **a** a **c** v 1 M Na_2SO_4 .

Jelikož jsou cílové sloučeniny **29a,c** **33a–d**, **35a,c**, **40a–d**, **43a–d** a **46a–d** do jisté míry strukturními analogy viologenu, bylo u nich předpokládáno i analogické elektrochemické chování. Jako modelová molekula měl v tomto případě vystupovat parakvát **14c**, jehož elektrochemické chování je známo.^[56] U dvojnásobně kvarternizovaných solí v sériích **b** a **d** proto byla předpokládána postupná dvouelektronová redukce, která svým průběhem odpovídá

VÝSLEDKY A DISKUZE

mechanismu naznačenému na *Schématu 9* (kapitola 1.7.6). U monoalkylovaných solí v sériích **a** a **c** byla opět očekávána dvouelektronová redukce, při níž je v prvním kroku opět generován rezonančně stabilizovaný radikál. Druhým elektronem je pak redukováno vedlejší pyridinové jádro za vzniku amidického iontu, který je ve vodném prostředí ihned protonován na sekundární amin. Opět tedy vzniká chinoidní struktura s omezenou rozpustností. Dvouelektronová redukce monoalkylované soli je pro základní 4,4'-bipyridinový skelet naznačena na *Schématu 54*).

Tabulka 2 – Elektrochemická data cílových sloučenin získaná z primárních CV testů 1 M H₂SO₄.

Redukce	Reverzibilita	Potenciál	Pyraziny				Naftyridiny				Bipyridiny			
			29a	29c	33a	33b	33c	33d	35a	35b	35c	14c		
1.	<i>(kvazi)rev.</i>	E_p^c [mV] ^a	-230	-200	-320	-250	-280	-190	/	/	/	-670		
		E_p^a [mV] ^a	-160	-130	-260	-190	-220	-120	/	/	/	-600		
		$E_{1/2}$ [mV] ^b	-195	-165	-290	-220	-250	-155	/	/	/	-635		
		ΔE_p [mV] ^c	70	70	60	60	60	70	/	/	/	70		
	<i>irev.</i>	E_p^c [mV] ^a	/	/	/	/	/	/	-760	-750	-690	/		
		E_p^c [mV] ^a	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/		
		E_p^a [mV] ^a	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/		
		$E_{1/2}$ [mV] ^b	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/		
2.	<i>(kvazi)rev.</i>	ΔE_p [mV] ^c	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/		
		E_p^c [mV] ^a	-450	-440	-690	-540	-680	-630	/	-820	-840	-860		
		E_p^c [mV] ^a	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/		
		E_p^a [mV] ^a	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/		
1.	<i>(kvazi)rev.</i>	$E_{1/2}$ [mV] ^b	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/		
		ΔE_p [mV] ^c	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/		
2.	<i>irev.</i>	E_p^c [mV] ^a	-660	-700	-650	-640	-630	-650	-630	-630	-720	-720	-710	-700
		E_p^c [mV] ^a	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/
1.	<i>(kvazi)rev.</i>	E_p^c [mV] ^a	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	
		E_p^a [mV] ^a	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	
2.	<i>(kvazi)rev.</i>	$E_{1/2}$ [mV] ^b	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	
		ΔE_p [mV] ^c	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	
1.	<i>irev.</i>	E_p^c [mV] ^a	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	
		E_p^a [mV] ^a	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	
2.	<i>(kvazi)rev.</i>	$E_{1/2}$ [mV] ^b	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	
		ΔE_p [mV] ^c	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	
1.	<i>irev.</i>	E_p^c [mV] ^a	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	
		E_p^a [mV] ^a	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	
2.	<i>(kvazi)rev.</i>	$E_{1/2}$ [mV] ^b	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	
		ΔE_p [mV] ^c	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	

^a E_p^a a E_p^c jsou pík potenciály maxima anodického a katodického proudu daného redukčního procesu; ^b Půlvalnový potenciál $E_{1/2} = (E_p^a + E_p^c)/2$; ^c „Peak-to-peak“ separace $\Delta E_p = |E_p^c - E_p^a|$. Uvedené potenciály byly odečteny z prvního cyklu při skenovací rychlosti 100 mVs⁻¹ a jsou vztaženy k SSCE.

U monoalkylovaných solí byla v kyselém elektrolytu dále předpokládána protonace bazického atomu dusíku na sousedním pyridinovém jádře, přičemž generovaný dikationt je kombinací permanentní a vratné kvarternizace. Elektrochemická redukce by pak odpovídala mechanismu

VÝSLEDKY A DISKUZE

naznačenému na *Schématu 9*. Na základě předchozích úvah by mělo u DMS kvarternizovaných solí (série **a** a **b**) docházet k vylučování plně redukované formy z roztoku elektrolytu, neboť při redukci zaniká iontový charakter zajišťující rozpustnost ve vodě. Naopak přítomnost permanentní solubilizující sulfonové skupiny v sériích sloučenin **c** a **d** by měla zaručit rozpustnost všech redoxních forem ve vodném elektrolytu. Zvolená rozloha π -systému pak může obecně ovlivňovat stabilitu elektrochemicky generovaných částic, polohu vlastního redoxního potenciálu a celkovou rozpustnost molekuly.

Tabulka 3 – Elektrochemická data cílových sloučenin získaná z primárních CV testů 1 M Na₂SO₄.

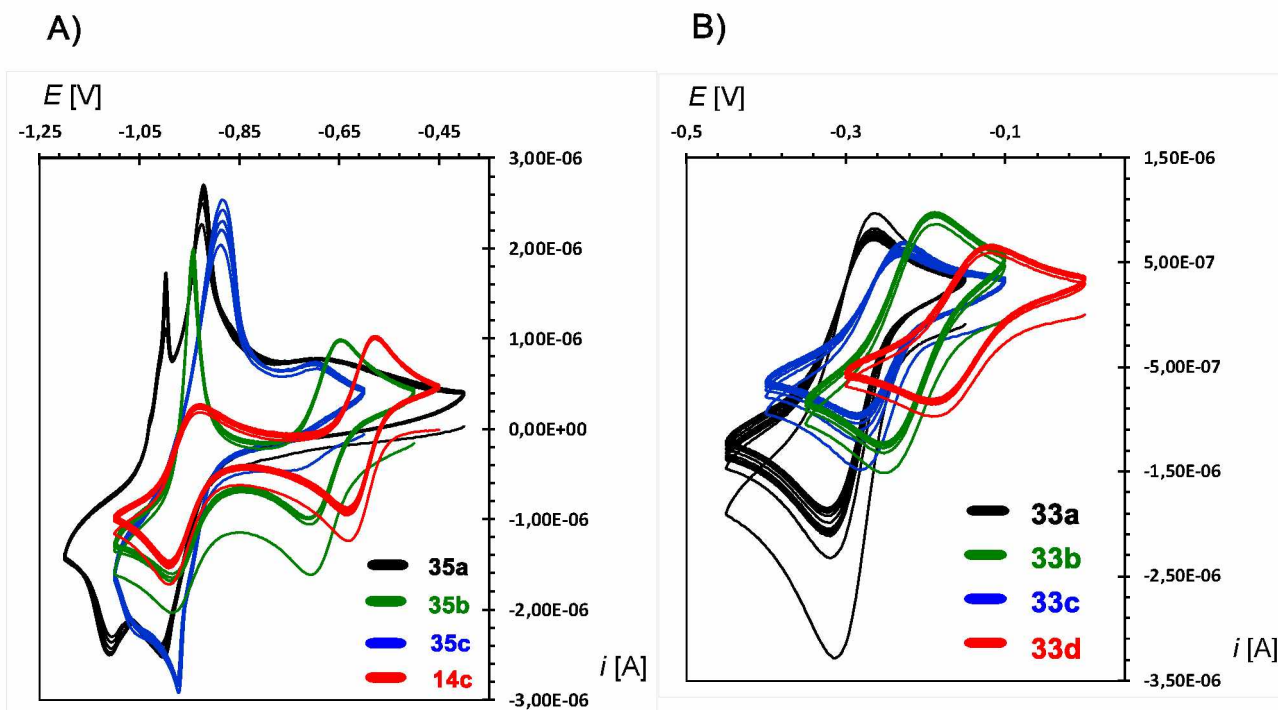
Redukce	Reverzibilita	Potenciál	Pyraziny		Naftyridiny				Bipyridiny					
			29a	29c	33a	33b	33c	33d	35a	35b	35c	14c		
1.	<i>(kvazi)rev.</i>	E_p^c [mV] ^a	-470	-480	-510	-240	-580	-170	-1000	-710	-970	-630		
		E_p^a [mV] ^a	-340	-350	-440	-180	-450	-110	-920	-650	-890	-570		
		$E_{1/2}$ [mV] ^b	-405	-415	-475	-210	-515	-140	-960	-680	-930	-600		
		ΔE_p [mV] ^c	130	130	70	60	130	60	80	60	80	60		
	<i>irev.</i>	E_p^c [mV] ^a	/	/	/	/	/	/	/	/	/			
2.	<i>(kvazi)rev.</i>	E_p^c [mV] ^a	-640	-740	/	/	/	/	/	/	/	-990		
		E_p^a [mV] ^a	-540	-680	/	/	/	/	/	/	/	-930		
		$E_{1/2}$ [mV] ^b	-590	-710	/	/	/	/	/	/	/	-960		
		ΔE_p [mV] ^c	100	60	/	/	/	/	/	/	/	60		
	<i>irev.</i>	E_p^c [mV] ^a	/	/	-780	-670	-850	-740	-1110	-980	/	/		
Redukce	Reverzibilita	Potenciál	Fenantroliny				Diazastilbeny				Bis(pyridyl)acetyleny			
			40a	40b	40c	40d	43a	43b	43c	43d	46a	46b	46c	46d
1.	<i>(kvazi)rev.</i>	E_p^c [mV] ^a	/	/	/	-630	/	/	/	/	/	/	/	/
		E_p^a [mV] ^a	/	/	/	-570	/	/	/	/	/	/	/	/
		$E_{1/2}$ [mV] ^b	/	/	/	-600	/	/	/	/	/	/	/	/
		ΔE_p [mV] ^c	/	/	/	60	/	/	/	/	/	/	/	/
	<i>irev.</i>	E_p^c [mV] ^a	-850	-680	-840	/	-720	-760	-860	-700	-720	-710	-710	-660
2.	<i>(kvazi)rev.</i>	E_p^c [mV] ^a	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/
		E_p^a [mV] ^a	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/
		$E_{1/2}$ [mV] ^b	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/
		ΔE_p [mV] ^c	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/
	<i>irev.</i>	E_p^c [mV] ^a	/	/	/	-1000	-850	/	/	/	-930	-850	-940	/

^a E_p^a a E_p^c jsou pík potenciály maxima anodického a katodického proudu daného redukčního procesu; ^b Půlvalnový potenciál $E_{1/2} = (E_p^a + E_p^c)/2$; ^c „Peak-to-peak“ separace $\Delta E_p = |E_p^c - E_p^a|$. Uvedené potenciály byly odečteny z prvního cyklu při skenovací rychlosti 100 mVs⁻¹ a jsou vztaženy k SSCE.

Primární voltametrické testy sloučenin **29a,c**, **33a–d**, **35a–c**, **14c**, **40a–d**, **43a–d** a **46a–d** byly realizovány v potenciálových oknech příslušných vodných elektrolytů, přičemž pozornost byla věnována především prvnímu a druhému redukčnímu procesu. U těchto

redukcí byla studována jejich reverzibilita a poloha redoxního potenciálu. Ze získaných voltamogramů byly odečteny příslušné pík potenciály E_p^a/E_p^c v maximech anodických/katodických proudů a pro vratné děje byl dále vypočten půlvlnový potenciál $E_{1/2}$ a hodnota „peak-to-peak“ separace ΔE_p . Všechna elektrochemická data jsou uvedena v *Tabulkách 2–3*.

Na základě literární předlohy (viz *Schéma 9*) podléhala modelová molekula **14c** skutečně dvoukrokové, jednoelektronové, stabilní, vratné redukci v neutrálním prostředí s půlvlnovými potenciály $E_{1/2} = -600$ a -960 mV vs. SSCE (*Obrázek 19-A*). Plně redukovaná forma nebyla vylučována z roztoku ani na povrchu elektrody díky přítomnosti permanentních solubilizujících skupin. V kyselém prostředí byl však vratný již pouze první redukční stupeň, což pravděpodobně souvisí s možností *N*-protonace aminoskupiny (přítomna v plně redukované formě **14c**). Generovaná amoniová sůl již nemůže podléhat zpětné oxidaci po stejné reakční koordinátě. Methylovaný viologen **35b** podléhal dle očekávání stabilní, vratné redukci v 1 M Na₂SO₄ pouze do prvního stupně, nerozpustná plně redukovaná forma byla vylučována na povrchu elektrody, což se projevilo v CV diagramu typicky ostrým píkem anodické oxidace (*Obrázek 19-A*). Redukované formy viologenu **35b** pak v kyselém prostředí pravděpodobně opět podléhaly následným reakcím (ireverzibilní procesy).

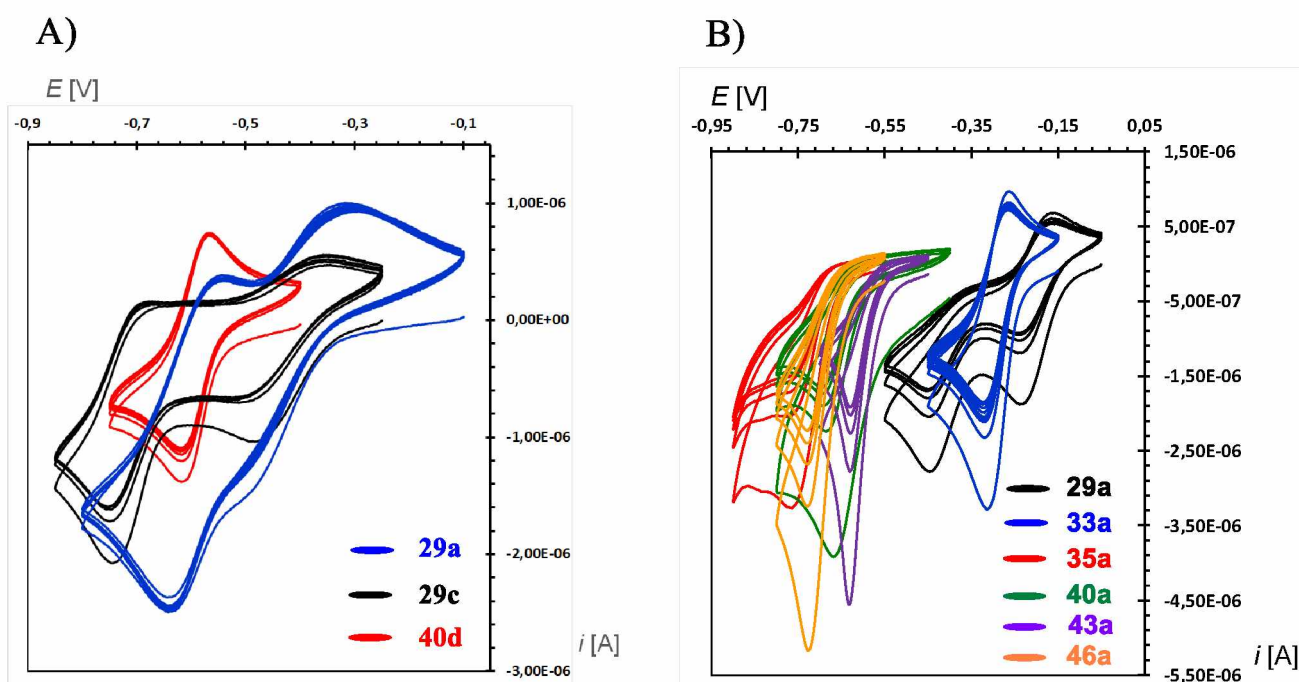


Obrázek 19 – A) Cyklické voltamogramy zachycující redukční procesy derivátů 4,4-bipyridinu **35a–c** a **14c** v 1 M Na₂SO₄ při skenovací rychlosti 100 mV s⁻¹; B) Cyklické voltamogramy zachycující první redukční procesy derivátů 1,5-naftyridinu **33a–d** v 1 M H₂SO₄ při skenovací rychlosti 100 mV s⁻¹.

Monoalkylované bipyridiny **35a,c** podléhaly v neutrálním prostředí jedнокrokové, dvouelektronové redukci (CV píky s cca dvojnásobnými proudovými maximy) při potenciálu, který odpovídá druhému redukčnímu kroku dialkylovaných analogů **35b,d**. Chinoidní, plně redukované formy pak zčásti pravděpodobně podléhaly vedlejším reakcím. Voltamogramy sloučenin **35a,c** naznačují částečnou adsorpci jejich redukovaných forem u povrchu elektrody (jistá podoba s druhou redukcí viologenu **35b**, *Obrázek 19-A*). Tento průběh indikuje jisté pomezí mezi vratným a nevratným dějem (kvazireverzibilní průběh). Přítomnost pouze jedné solubilizující sulfoskupiny ve sloučenině **35c** pravděpodobně nezajišťuje dostatečnou rozpustnost její plně redukované formy. Redukční procesy protonovaných sloučenin **35a,c** v 1 M H₂SO₄ byly opět zaznamenány jako ireverzibilní procesy. Z výše uvedeného vyplývá, že neutrální elektrolyt a přítomnost dvou permanentních solubilizujících skupin je nejlepší kombinací pro stabilní, reverzibilní, dvouelektronovou redukci bipyridiniového skeletu, viz modelová sloučenina **14c**.

Kondenzovaný 1,5-naftyridin **32** je oproti 4,4'-bipyridinu **34** rozpustný ve vodě. Tím je současně zaručena rozpustnost i redukovaných forem solí **33a–d** ve vodě bez ohledu na přítomnost permanentních solubilizujících skupin. To je hlavním důvodem, proč všechny 1,5-naftyridiny **33a–d** vykázaly vratné, stabilní, jednoelektronové první redukce bez ohledu na pH prostředí a stupeň *N*-alkylace (*Obrázek 19-B*). V prvním kroku je opět redukován iminiový iont a generován radikál. Tento radikál je v planárním kondenzovaném naftyridinovém skeletu rezonančně stabilizován, čímž je umožněna jeho vratná reoxidace. Druhé redukce pak již vždy vykazovaly nevratný průběh. Stupněm a typem alkylace se dá dále řídit poloha redoxního potenciálu. Jak bylo zmíněno v teoretické části, přítomnost elektronakceptorních substituentů posouvá hodnoty redoxních potenciálů k pozitivnějším hodnotám. Porovnejme si nyní redoxní potenciály naftyridinů **33a–d** v neutrálním a kyselém prostředí. Jak vyplývá z *Tabulek 2–3*, redoxní potenciály dialkylovaných solí **33b,d** jsou v obou prostředích srovnatelné. Naopak hodnoty $E_{1/2}$ monoalkylovaných solí **33a,c** nabývají v kyselém elektrolytu cca o 200 mV pozitivnějších hodnot. Tento jev jasně potvrzuje hypotézu o protonaci monoalkylovaných solí v kyselém prostředí. Generování druhé akceptorní iminiové skupiny v 1 M H₂SO₄ tedy jasně posouvá redoxní potenciál k pozitivnějším hodnotám. V neutrálním prostředí jsou pak redoxní potenciály monoalkylovaných solí výrazně posunuty k negativnějším potenciálům. Vliv permanentní *N*-alkylace je dále jasně demonstrován na *Obrázku 19-B*. Propansulfonový zbytek vystupuje oproti metylu jako akceptorní substituent s –I efektem. Proto jsou hodnoty $E_{1/2}$

methylovaných kvarterních soli v sériích **a** a **b** posunuty o cca 50 mV k zápornějším potenciálům oproti analogům v sériích **c** a **d**. Výše uvedené závěry platí obecně pro všechny syntetizované molekuly, viz *Tabulky 2–3*. Všechny cílové sloučeniny jsou uvažovány jako potenciální analyty pro RPB, u nichž je žádoucí co možná nejzápornější hodnota redoxního potenciálu. Obecně lze tedy tvrdit, že tento požadavek nejlépe naplňují monomethylované kvarterní systémy v sérii **a**. Jelikož jsou redukované formy naftyridinů **33a–d** rozpustné ve vodě bez ohledu na typ *N*-alkylace, je v této sérii molekul potenciálně nejnadějnějším analytem sloučenina **33a** (*Obrázek 19-B*).

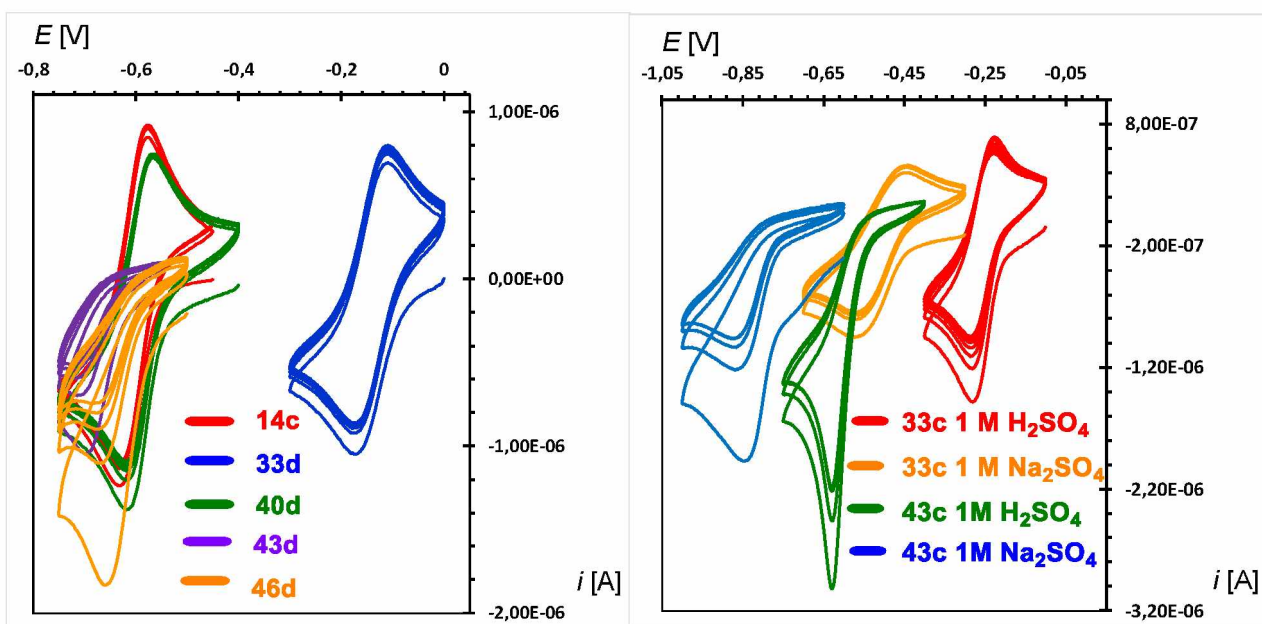


Obrázek 20. A) Cyklické voltamogramy zachycující redukční procesy derivátů pyrazinu **29a,c** a fenantrolinu **40d** v 1 M Na₂SO₄ při skenovací rychlosti 100 mVs⁻¹; B) Porovnání redoxních potenciálů monoalkylovaných solí v sérii **a** v 1 M H₂SO₄ při skenovací rychlosti 100 mVs⁻¹.

Monocyklický pyrazin je podobně jako 1,5-naftyridin rovněž rozpustný ve vodě, tudíž redukované formy monoalkylovaných pyrazinů **29a,c** by rovněž měly být rozpustné ve vodných elektrolytech. Obě kvarterní soli **29a,c** podléhaly v neutrálním prostředí dvěma ihned po sobě jdoucím, jednoelektronovým redukcím analogicky se *Schématem 54*. Z tvaru CV křivek a hodnot ΔE_p lze usuzovat na kvazireverzibilní průběh těchto redukcí (*Obrázek 20-A*). Ač alkylačními činidly nebylo možné dosáhnout dvojnásobné permanentní alkylace pyrazinového cyklu, v kyselém elektrolytu překvapivě docházelo k protonaci bazického atomu dusíku, což se projevilo výrazným posunem redukčních potenciálů ($\approx +200$ mV) sloučenin **29a,c** oproti neutrálnímu prostředí, rovněž došlo ke změně druhého redukčního stupně ve zcela ireverzibilní proces. Pyrazin je relativně levným substrátem, jeho

kvarterní soli **29a,c** jsou velmi jednoduché redoxní látky s nízkou molekulovou hmotností (vysoké kinetické a difuzní parametry) a vysokou rozpustností ve vodě. Kvazireverzibilní průběh redoxní reakce nemusí být vždy překážkou v RPB, až redoxní chování při pokročilých elektrochemických testech v poloprůtočných bateriích je rozhodující z hlediska potenciální využitelnosti takovýchto kvazireverzibilních systémů v RPB.

Planarizace mateřského 4,4'-bipyridinového skeletu zapříčinila razantní snížení rozpustnosti připravených solí **40a–d** založených na třech kondenzovaných jádrech. Při elektrochemických měřeních byly v daných potenciálových oknech obou elektrolytů zachyceny pouze první redukce fenantrolinů **40a–d**, které však měly ireverzibilní průběh. Následné redukce se již pravděpodobně nacházely mimo tato potenciálová okna. Pouze disultonovaný fenantrolin **40d** vykázal v neutrálním prostředí vratnou první redukci (Obrázek 20-A). Toto pravděpodobně souvisí s dostatečnou rozpustností částečně redukované formy **40d** v 1 M Na₂SO₄. I tak lze pro sloučeninu **40d** dosáhnout koncentrací v obou elektrolytech pouze v řádu jednotek mM. Navýšení počtu kondenzovaných jader a planarizace mateřského skeletu tedy vede k výraznému snížení rozpustnosti a k nežádoucímu přechodu redukčního procesu v nevratný děj.



Obrázek 21 – A) Porovnání redoxních potenciálů disultonovaných solí v sérii **d** (**14c**) v neutrálním prostředí; B) Porovnání redoxních potenciálů monoalkylovaných solí **33c** a **43c** v kyselém a neutrálním elektrolytu.

Vložení ethylenového nebo acetylenového π -můstku mezi obě jádra v mateřském bipyridinu poskytlo deriváty diazastilbenu **43a–d** a bis(4-pyridyl)acetylenu **46a–d** s prodlouženým π -systémem a planarizovanou strukturou. Tyto strukturální modifikace by dále

teoreticky měly podpořit konjugaci a rezonanční stabilizaci generovaných radikálů (viz molekula **14d**).^[57] Proto bylo překvapením, že tyto strukturní obměny vedly z pohledu elektrochemické reverzibility pouze k nevratným redukčním procesům a to pro všechny kvarterní soli **43a–d** a **46a–d** (*Obrázky 20-B a 21*). V těchto případech produkty prvních redukcí zřejmě okamžitě podléhají následným reakcím (dimerizace, disproportionace apod.). Tuto teorii potvrzuje postupné snižování katodických proudových maxim s narůstajícím počtem voltametrických cyklů.

Obrázek 20-B přehledně demonstruje vliv rozlohy a planarity π -systému na hodnotu redoxního potenciálu u cílových monometylovaných solí **29a**, **33a**, **35a**, **40a**, **43a** a **46a** v kyselém elektrolytu. Je zcela zřejmé, že s navyšující rozlohou π -systému dochází k žádoucímu posunu redukčních potenciálů k více negativním hodnotám. Proto nejvyšších hodnot E_p° dosahuje derivát pyrazinu **29a** a naftyridinu **33a** ($E_p^\circ = -230$ a -320 mV). Naopak sloučeniny **35a**, **40a**, **43a** a **46a** s prodlouženým π -systémem mají pík potenciál první redukce negativně posunut o 300–400 mV ($E_p^\circ = -630$ až -760 mV). Nejzápornější hodnoty redukčního potenciálu ($E_p^\circ = -760$ mV) zde dosahuje mateřský bipyridin **35a**. Naprosto analogické závěry poskytuje porovnání disultonovaných sloučenin **33d**, **14c**, **40d**, **43d** a **46d** v neutrálním prostředí (*Obrázek 21-A*). Zde je opět potenciál první redukce pro naftyridin **33d** posunut k pozitivnějším hodnotám o cca 500 mV oproti zbylým analogům v sérii **d** (resp. **14c**). Rovněž je zřejmé, že planarizace π -systému výrazně neovlivňuje polohu půlvolného potenciálu první redukce, např. při porovnání mateřského bipyridinu **14c** a fenantrolinu **40d** ($E_{1/2} = 600$ mV).

Z primárních voltametrických studií cílových kvarterních solí **29a,c**, **33a–d**, **35a–c**, **14c**, **40a–d**, **43a–d** a **46a–d** lze dedukovat několik obecných závěrů:

- pH elektrolytu výrazně neovlivňuje redukční potenciál dialkylovaných solí (série **b** a **d**), naopak monoalkylované kvarterní soli (série **a** a **c**) v 1 M H₂SO₄ podléhají protonaci za tvorby dikationtu, jehož redukční potenciál je výrazně posunut k pozitivnějším hodnotám a blíží se potenciálu dialkylovaného analoga (*Obrázek 21-B*).
- V neutrálním elektrolytu dosahují monoalkylované soli (série **a** a **c**) výrazně negativnějších hodnot redoxních potenciálů ve srovnání s dialkylovanými analogy v sériích **b** a **d** (vliv počtu akceptorních skupin).

- Záporný induktivní efekt propylsulfátového zbytku u sloučenin v sériích **c** a **d** posouvá hodnotu redukčního potenciálu k pozitivnějším hodnotám oproti methylovaným analogům v sériích **a** a **b**.
- Rozšíření π -systému posouvá hodnoty redukčních potenciálů k negativnějším hodnotám (např. naftyridiny **33a–d** vs. fenantroliny **40a–d**).
- Rozšíření a planarizace π -systému oproti mateřskému 4,4'-bipyridinu vede překvapivě u cílových solí **40a–d**, **43a–d** a **46a–d** za daných experimentálních podmínek k nevratným redukčním procesům (vyjma sloučeniny **40d** v 1 M Na₂SO₄). Rovněž je touto strukturální modifikací snížena jejich rozpustnost ve vodných elektrolytech.
- Zmenšení π -systému naopak napomáhá rozpustnosti redukovaných forem a nahrává reverzibilitě redukčních procesů. Proto byly první redukce pyrazinů **29a,c** a naftyridinů **33a–d** zaznamenány jako elektrochemicky vratné (kvazireverzibilní) bez ohledu na pH elektrolytu.

Z voltametrických testů vyplývá, že i drobná strukturální změna v mateřské molekule **14c** může zásadně ovlivnit elektrochemické chování, jako je zejména poloha redoxního procesu a jeho reverzibilita. Ač bylo připraveno opravdu široké portfolio strukturálních analogů k viologenu **14c**, u kterých byly předpokládány obdobné elektrochemické vlastnosti, z provedených studií je zcela zřejmé, že odhadnout elektrochemické chování bez provedených experimentálních testů je takřka nemožné. Proto je úspěchem, že byly nalezeny další strukturální motivy na bázi pyrazinu (**29a,c**), 1,5-naftyridinu (**33a–d**), 4,4'-bipyridinu (**35a–c**) a 2,8-fenantrolinu (**40d**), jejichž redukční procesy vykázaly dostatečný stupeň reverzibility a to zejména v neutrálním elektrolytu. Nevýhodou pyrazinů **29a,c** a 1,5-naftyridinu **33a–d** je však jejich relativně pozitivní půlvlnový potenciál v 1 M Na₂SO₄ ($E_{1/2} > -0,5$ V vs. SSCE).

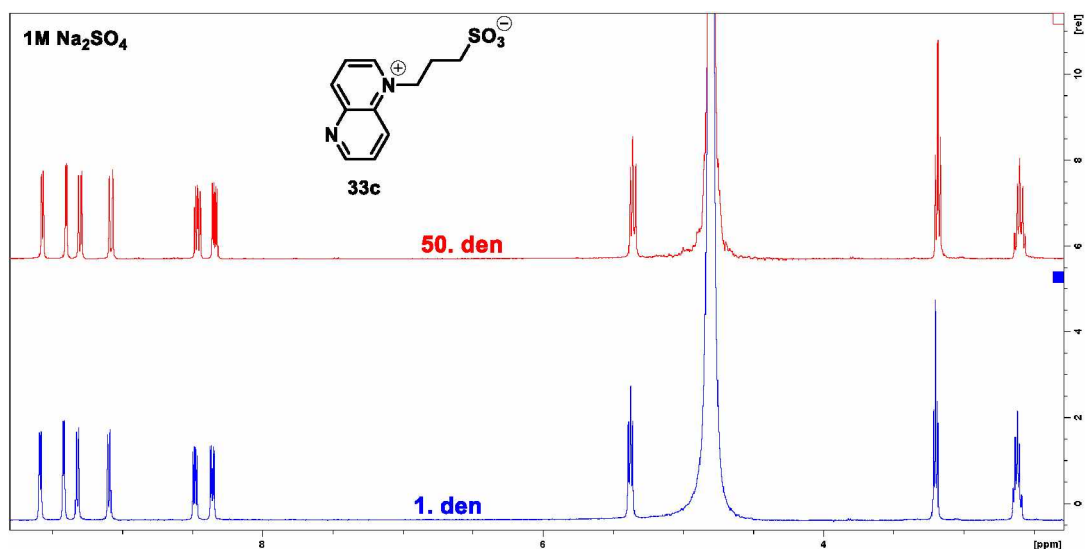
Uvedené sloučeniny **29a,c**, **33a–d**, **35a–c** a **40d** tedy prošly prvotním elektrochemickým rozřazovacím sítím. Dále však bude třeba realizovat mnoho pokročilých experimentálních testů, jen ty totiž odhalí jejich skutečný potenciál v rámci organických anolytů pro vodné RPB. Proto budou díky spolupráci s VŠChT (pracovní skupina Ing. Petra Mazúra, Ph.D.) v následujícím období studovány jejich elektrochemické parametry pomocí pokročilých voltametrických studií a případně provedeny jejich základní testy v poločlánkových bateriích.

3.3.3 Ověření chemické stability analogů viologenu ve vodných elektrolytech

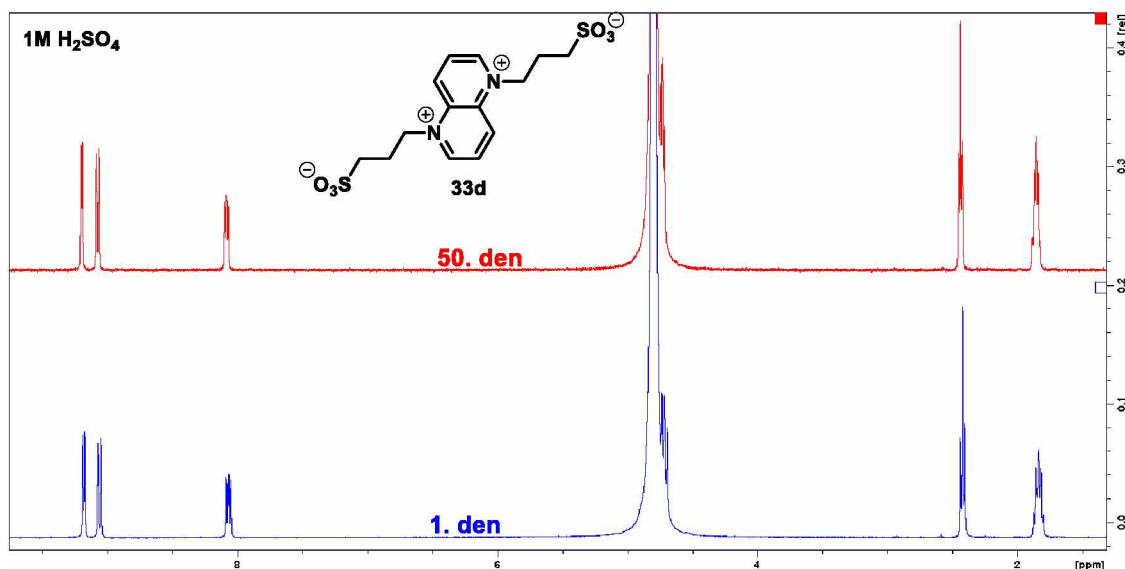
Klíčové pro potenciální anolyty **29a,c**, **33a–d**, **35a–c**, **14c** a **40d** však je, aby byly ve vodných elektrolytech dlouhodobě chemicky stabilní a nepodléhaly rozkladným reakcím.

VÝSLEDKY A DISKUZE

Pro ověření této dlouhodobé stability byly využity $^1\text{H-NMR}$ experimenty. Byly proto připraveny 1 M elektrolyty (H_2SO_4 a Na_2SO_4) v deuterované vodě, v nichž byly rozpuštěny uvedené kvarterní soli v koncentracích postačujících pro $^1\text{H-NMR}$ analýzu. $^1\text{H-NMR}$ spektra sloučenin **29a,c**, **33a-d**, **35a-c**, **14c** a **40d** v těchto elektrolytech byla měřena průběžně po dobu 50 dnů. Ze změřených $^1\text{H-NMR}$ spekter vyplývá, že všechny uvedené sloučeniny byly chemicky stabilní v daném elektrolytu po dobu 50 dnů. Při porovnání prvního a posledního $^1\text{H-NMR}$ spektra nebyly ani v jednom případě pozorovány výrazné změny tvarů a štěpení signálů ani tvorba nových signálů (viz vybraná NMR spektra, *Obrázky 22–23*). Nebylo zaznamenáno ani vysrážení případných nerozpustných produktů rozkladu v NMR kyvetě. Všechny měřené molekuly vykazovaly tedy požadovanou stabilitu v daných vodných elektrolytech, v nichž mohou být dlouhodobě skladovány.



Obrázek 22 - $^1\text{H-NMR}$ spektrum 1,5-naftyridinu **33c** měřené první. a 50. den v 1 M Na_2SO_4 .



Obrázek 23 - $^1\text{H-NMR}$ spektrum 1,5-naftyridinu **33d** měřené první. a 50. den v 1 M H_2SO_4 .

3.3.4 Testy rozpustnosti cílových sloučenin v kyselém a neutrálním elektrolytu

Rozpustnost redoxně-aktivního materiálu v daném elektrolytu hraje klíčovou roli pro posouzení jeho využitelnosti v RPB (viz kapitola 1.4.4). Měřením rozpustnosti ve vodném elektrolytu je však spotřebováno opravdu velké množství cílové sloučeniny, která již lze jen velmi obtížně získat zpět, neboť po odpaření vody je cílová látka „zasolena“ pomocným elektrolytem. Z tohoto důvodu byla k měření rozpustnosti využita série připravených viologenů **35a–c** a **14c**, jejichž syntéza je velmi snadná a vychází z komerčně dostupného 4,4'-bipyridinu. Jejich rozpustnost byla měřena jak v neutrálním (1 M Na₂SO₄), tak i v kyselém elektrolytu (1 M H₂SO₄). Pro měření rozpustnosti byla využita skleněná aparatura, do níž byl předložen přesný objem vodného elektrolytu (0,5 ml). Skleněná aparatura byla umístěna do ultrazvukové vany, v níž byla temperována teplota na 30 °C. Za současné sonifikace byla do vodného elektrolytu postupně přidávána měřená kvarterní sůl. Přidávání bylo zastaveno v okamžiku, kdy se ani po 15 minutách sonifikace první přebytek měřené soli ve vodném elektrolytu již vizuálně nerozpouštěl (nasyčený roztok). Ze známého objemu elektrolytu a množství přidané látky byla vypočtena příslušná rozpustnost. Pro každou látku a prostředí bylo toto měření minimálně 3x opakováno pro dosažení konzistentních hodnot. Průměrné hodnoty rozpustnosti viologenů **35a–c** a **14c** v kyselém a neutrálním prostředí jsou uvedeny v *Tabulce 4*.

Tabulka 4 - Změřené hodnoty rozpustností viologenů **35a–c** a **14c** ve vodných elektrolytech při teplotě 30 °C.

Sloučenina	Rozpustnost v 1 M Na ₂ SO ₄ [g·l ⁻¹ /mol·l ⁻¹]	Rozpustnost v 1 M H ₂ SO ₄ [g·l ⁻¹ /mol·l ⁻¹]
35a	2962/10,5	2846/10,1
35b	4656/11,4	4848/11,9
35c	102/0,4	768/2,8
14c	519/1,3	870/2,2

Ze změřených hodnot rozpustností vyplývá, že methylované soli **35a,b** vykazují v obou elektrolytech řádově vyšší molární rozpustnost oproti sultonovaným analogům **35c** a **14c**. Důvodem nižší rozpustnosti viologenů **35c** a **14c** je pravděpodobně přítomnost delšího nepolárního, propylového řetězce. O jednotku vyšší molární rozpustnost v neutrálním elektrolytu logicky vykazovaly dvojnásobně kvarternizované soli (**35b/14c** vs. **35a/35c**). Rozpustnost methylovaných viologenů **35a,b** je pak ovlivněna prostředím velmi nepatrně. V případě kyselého elektrolytu je třeba brát v potaz protonaci monomethylovaných solí **35a** a **35c** zaručující další nárůst rozpustnosti. To je zřejmě důvod, proč sloučenina **35c** dosáhla

VÝSLEDKY A DISKUZE

vyšší molární rozpustnosti v 1 M H₂SO₄ oproti parakvátu **14c**. Rozpustnost sultonovaných viologenů **35c** a **14c** je pak v kyselém elektrolytu výrazně vyšší než v elektrolytu neutrálním.

Z těchto údajů tedy vyplývá, že cílové soli jsou obecně lépe rozpustné v kyselém elektrolytu, přičemž dvojnásobná kvarternizace tuto rozpustnost dále navyšuje. V kyselém prostředí hraje u monoalkylovaných solí roli možná protonace bazického atomu dusíku. Methylované soli v sériích **a** a **b** jsou pak řádově lépe rozpustné ve srovnání se sultonovanými analogy (série **c** a **d**). U plně redukovaných forem je však tato situace zcela opačná. Zvolený typ kvarternizace je proto určitým kompromisem mezi rozpustností oxidované a redukované formy.

4 ZÁVĚR

V rámci této diplomové práce byla představena redoxní průtočná baterie jako jedna z technologických možností pro velkokapacitní skladování elektrické energie. Pozornost byla zaměřena zejména na problematiku organických redoxně-aktivních materiálů, jejichž výzkumu je v současnosti věnováno největší úsilí. Sloučeninám nesoucím karbonylové funkční skupiny nebo dusíkatá heteroaromatická redoxní centra je v dnešní době přičítán nejvyšší význam z pohledu komerčního potenciálu v oblasti vodných RPB.

V experimentální části proto byla nejprve pozornost věnována 1,3-dikarbonylovým iontovým sloučeninám odvozeným od ftalimidu, chinolinimidu či indandionu. Tyto sloučeniny však nenaplnily očekávání, neboť velmi snadno podléhaly hydrolyze ve vodném prostředí. Proto byla následně navržena rozsáhlá série kvarterních solí, jejichž struktura vycházela z modelového viologenu **14c**, který již byl úspěšně testován jako anolyt ve vodné RPB. Syntéza těchto cílových kvarterních solí byla založena zejména na mono- a dialkylaci dusíkatých heteroaromátů dimethylsulfátem či propan-1,3-sultonem. Tímto přístupem bylo celkově připraveno 21 nových, ve vodě rozpustných iontových sloučenin, jejichž struktura a čistota byla ověřena pomocí bodu tání, ¹H-NMR a ¹³C-NMR spektroskopie, hmotnostní MALDI spektrometrie a elementární analýzou.

Tyto připravené látky byly uvažovány jako potenciální anolyty, pro něž je klíčovou vlastností reverzibilita redukčního děje. Tento atribut byl následně testován pomocí cyklické voltametrie ve vodných elektrolytech o různém pH (1 M H₂SO₄ a 1 M Na₂SO₄). Tyto elektrochemické testy odhalily požadovanou (kvazi)reverzibilitu u několika připravených derivátů pyrazinu, 4,4-bipyridinu, 1,5-naftyridinu a 2,8-fenantrolinu. Cílové sloučeniny **29a,c**, **33a–d**, **35a–c** a **40d** tedy mají jistý potenciál stát se reálnými anolyty v RPB. Avšak jejich elektrochemické chování musí být nejprve dále studováno pokročilými elektrochemickými metodami, rovněž musí být provedeny primární testy v průtočných poločláncích. Aby bylo možné k těmto studiím přikročit, uvedené sloučeniny musí vykazovat dostatečnou rozpustnost a chemickou stabilitu ve vodných elektrolytech. Proto byla požadovaná chemická stabilita sloučenin **29a,c**, **33a–d**, **35a–c** a **40d** testována ¹H-NMR analýzou po dobu 50 dnů v 1 M H₂SO₄ a 1 M Na₂SO₄. Všechny testované sloučeniny nevykazovaly po této době žádné projevy degradace. Následně byla stanovena rozpustnost viologenu **35a–c** a **14c** v příslušných vodných elektrolytech při 30 °C. Syntetické závěry a vztahy typu struktura-vlastnosti vyplývající z voltametrických měření, respektive z testů chemické stability a rozpustnosti, jsou detailně komentovány v diskuzní části této práce.

5 LITERATURA

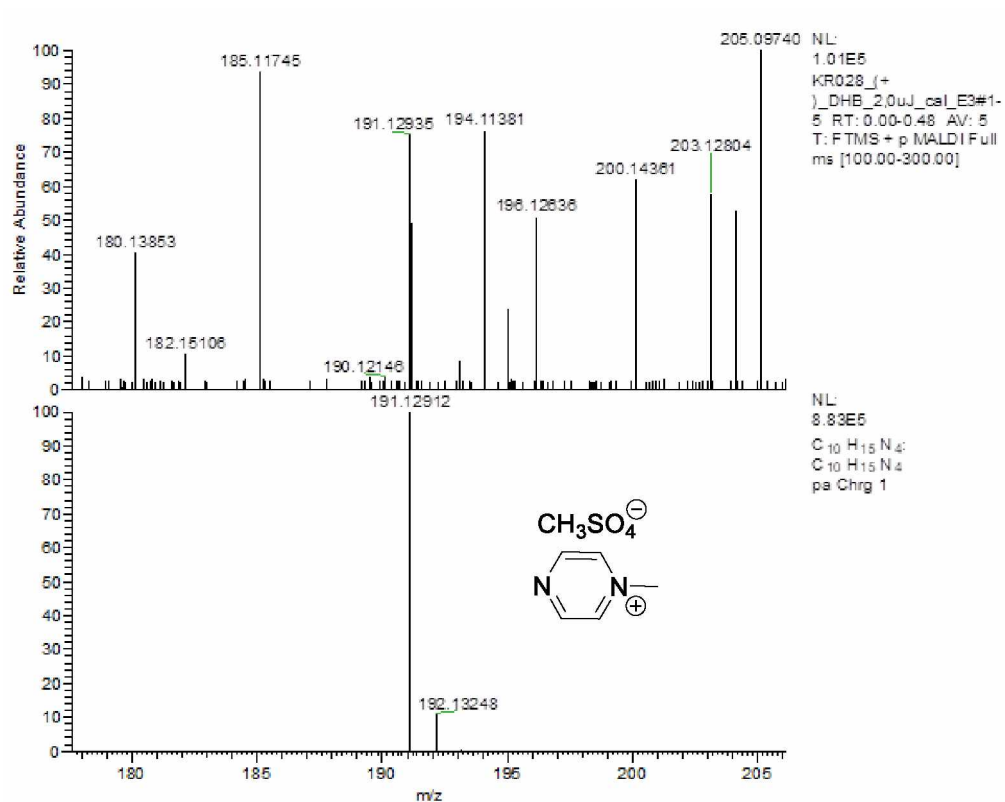
- [1] C. Zhang, L. Zhang, Y. Ding, S. Peng, X. Guo, Y. Zhao, G. He, G. Yu, *Energy Storage Mater.* **2018**, *15*, 324–350.
- [2] J. Luo, B. Hu, M. Hu, Y. Zhao, T. L. Liu, *ACS Energy Lett.* **2019**, *4*, 2220–2240.
- [3] S. Yun, Y. Zhang, Q. Xu, J. Liu, Y. Qin, *Nano Energy* **2019**, *60*, 600–619.
- [4] J. Winsberg, T. Hagemann, T. Janoschka, M. D. Hager, U. S. Schubert, *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2017**, *56*, 686–711.
- [5] B. Huskinson, M. P. Marshak, C. Suh, S. Er, M. R. Gerhardt, C. J. Galvin, X. Chen, A. Aspuru-Guzik, R. G. Gordon, M. J. Aziz, *Nature* **2014**, *505*, 195–198.
- [6] W. Kangro, Patent: *Verfahren zur Speicherung von elektrischer Energie*, **1949**, 914264.
- [7] L. H. Thaller, Patent: *Electrically rechargeable redox flow cells*, **1974**, TM-X71540.
- [8] M. Reid, R. F. Gahn, Patent: *Factors affecting the open-circuit voltage and electrode kinetics of some iron/titanium redox flow cells*, **1977**, TM X-73669.
- [9] P. Carr, P. C. Symons, D. J. Aller, Patent: *Operational zinc chlorine based on a water store*, **1979**, 4146680.
- [10] H. S. Lim, A. M. Lackner, R. C. Knechtli, *J. Electrochem. Soc.* **1977**, *124*, 1154–1157.
- [11] M. Skyllas-Kazacos, B. Sun, *J. Power Sources* **1985**, *15*, 179–190.
- [12] K. Lourenssen, J. Williams, F. Ahmadpour, R. Clemmer, S. Tasnim, *J. Energy Storage* **2019**, *25*, DOI 10.1016/j.est.2019.100844.
- [13] Y. Xu, Y. Wen, J. Cheng, G. Cao, Y. Yang, *Electrochem. commun.* **2009**, *11*, 1422–1424.
- [14] M. R. Gerhardt, L. Tong, R. Gómez-Bombarelli, Q. Chen, M. P. Marshak, C. J. Galvin, A. Aspuru-Guzik, R. G. Gordon, M. J. Aziz, *Adv. Energy Mater.* **2017**, *7*, DOI 10.1002/aenm.201601488.
- [15] D. G. Kwabi, K. Lin, Y. Ji, E. F. Kerr, M. A. Goulet, D. De Porcellinis, D. P. Tabor, D. A. Pollack, A. Aspuru-Guzik, R. G. Gordon, et al., *Joule* **2018**, *2*, 1894–1906.
- [16] L. F. Arenas, C. Ponce de León, F. C. Walsh, *J. Energy Storage* **2017**, *11*, 119–153.
- [17] Y. Ashraf Gandomi, D. S. Aaron, J. R. Houser, M. C. Daugherty, J. T. Clement, A. M. Pezeshki, T. Y. Ertugrul, D. P. Moseley, M. M. Mench, *J. Electrochem. Soc.* **2018**, *165*, A970–A1010.
- [18] M. V. Holland-Cunz, F. Cording, J. Friedl, U. Stimming, *Front. Energy* **2018**, *12*, 198–224.

- [19] H. Chen, G. Cong, Y. C. Lu, *J. Energy Chem.* **2018**, *27*, 1304–1325.
- [20] X. Wei, W. Pan, W. Duan, A. Hollas, Z. Yang, B. Li, Z. Nie, J. Liu, D. Reed, W. Wang, et al., *ACS Energy Lett.* **2017**, *2*, 2187–2204.
- [21] R. Chen, *ChemElectroChem* **2019**, *6*, 603–612.
- [22] K. Likit-Anurak, K. Uthaichana, K. Punyawudho, Y. Khunatorn, *Energy Procedia* **2017**, *118*, 54–62.
- [23] F. Pan, Q. Wang, *Molecules* **2015**, *20*, 20499–20517.
- [24] X. Wei, W. Xu, M. Vijayakumar, L. Cosimbescu, T. Liu, V. Sprenkle, W. Wang, *Adv. Mater.* **2014**, *26*, 7649–7653.
- [25] L. Li, S. Kim, W. Wang, M. Vijayakumar, Z. Nie, B. Chen, J. Zhang, G. Xia, J. Hu, G. Graff, et al., *Adv. Energy Mater.* **2011**, *1*, 394–400.
- [26] T. Liu, X. Wei, Z. Nie, V. Sprenkle, W. Wang, *Adv. Energy Mater.* **2016**, *6*, DOI 10.1002/aenm.201501449.
- [27] F. R. Brushett, J. T. Vaughey, A. N. Jansen, *Adv. Energy Mater.* **2012**, *2*, 1390–1396.
- [28] J. Huang, L. Cheng, R. S. Assary, P. Wang, Z. Xue, A. K. Burrell, L. A. Curtiss, L. Zhang, *Adv. Energy Mater.* **2015**, *5*, 1–6.
- [29] N. G. Tsierkezos, *J. Solution Chem.* **2007**, *36*, 289–302.
- [30] B. Hu, C. DeBruler, Z. Rhodes, T. L. Liu, *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 1207–1214.
- [31] Y. Zhao, Y. Ding, J. Song, G. Li, G. Dong, J. B. Goodenough, G. Yu, *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2014**, *53*, 11036–11040.
- [32] Y. Zhao, S. Si, C. Liao, *J. Power Sources* **2013**, *241*, 449–453.
- [33] G. Nagarjuna, J. Hui, K. J. Cheng, T. Lichtenstein, M. Shen, J. S. Moore, J. Rodríguez-López, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 16309–16316.
- [34] Z. Li, S. Li, S. Liu, K. Huang, D. Fang, F. Wang, S. Peng, *Electrochem. Solid-State Lett.* **2011**, *14*, 1–4.
- [35] X. Wei, W. Duan, J. Huang, L. Zhang, B. Li, D. Reed, W. Xu, V. Sprenkle, W. Wang, *ACS Energy Lett.* **2016**, *1*, 705–711.
- [36] X. Wei, W. Xu, J. Huang, L. Zhang, E. Walter, C. Lawrence, M. Vijayakumar, W. A. Henderson, T. Liu, L. Cosimbescu, et al., *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2015**, *54*, 8684–8687.
- [37] C. S. Sevov, R. E. M. Brooner, E. Chénard, R. S. Assary, J. S. Moore, J. Rodríguez-López, M. S. Sanford, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 14465–14472.
- [38] P. Leung, A. A. Shah, L. Sanz, C. Flox, J. R. Morante, Q. Xu, M. R. Mohamed, C. Ponce de León, F. C. Walsh, *J. Power Sources* **2017**, *360*, 243–283.

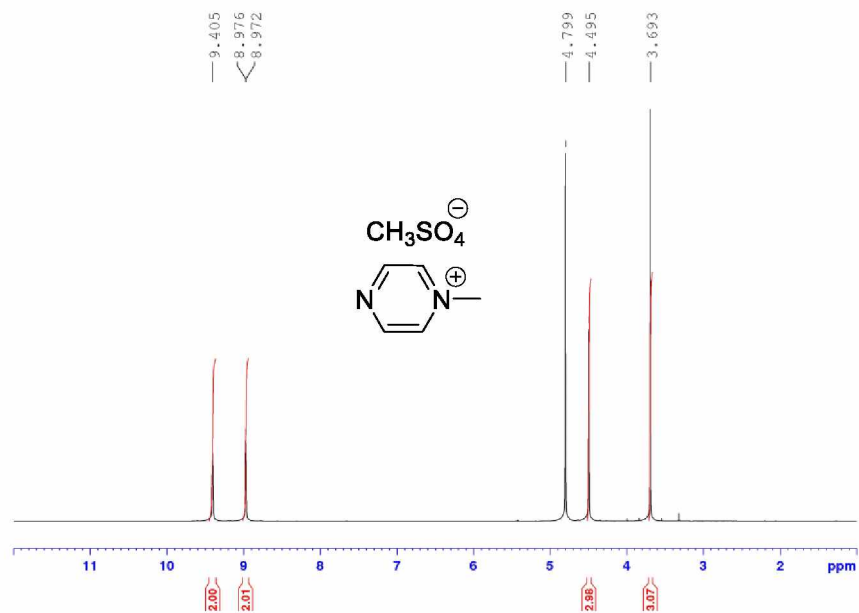
- [39] Y. Xu, Y. Wen, J. Cheng, Y. Yanga, Z. Xie, G. Cao, *WNWEC 2009 - 2009 World Non-Grid-Connected Wind Power Energy Conf.* **2009**, 475–478.
- [40] L. Hooper-Burkhardt, S. Krishnamoorthy, B. Yang, A. Murali, A. Nirmalchandar, G. K. S. Prakash, S. R. Narayanan, *J. Electrochem. Soc.* **2017**, *164*, A600–A607.
- [41] Z. Yang, L. Tong, D. P. Tabor, E. S. Beh, M. A. Goulet, D. De Porcellinis, A. Aspuru-Guzik, R. G. Gordon, M. J. Aziz, *Adv. Energy Mater.* **2018**, *8*, 1–9.
- [42] K. Wedege, E. Dražević, D. Konya, A. Bentien, *Sci. Rep.* **2016**, *6*, 1–13.
- [43] C. Wang, Z. Yang, Y. Wang, P. Zhao, W. Yan, G. Zhu, L. Ma, B. Yu, L. Wang, G. Li, et al., *ACS Energy Lett.* **2018**, *3*, 2404–2409.
- [44] V. Singh, S. Kim, J. Kang, H. R. Byon, *Nano Res.* **2019**, *12*, 1988–2001.
- [45] Q. Chen, L. Eisenach, M. J. Aziz, *J. Electrochem. Soc.* **2016**, *163*, A5057–A5063.
- [46] K. Lin, Q. Chen, M. R. Gerhardt, L. Tong, S. B. Kim, L. Eisenach, A. W. Valle, D. Hardee, R. G. Gordon, M. J. Aziz, et al., *Science (80-.)*. **2015**, *349*, 1529–1532.
- [47] B. Yang, L. Hooper-Burkhardt, F. Wang, G. K. S. Prakash, S. R. Narayanan, *J. Electrochem. Soc.* **2014**, *161*, DOI 10.1149/2.1001409jes.
- [48] S. Zhang, X. Li, D. Chu, *Electrochim. Acta* **2016**, *190*, 737–743.
- [49] F. R. Brushett, A. N. Jansen, J. T. Vaughey, L. Su, J. D. Milshtein, Patent: *Materials for use with aqueous redox flow batteries and related methods and systems*, **2015**, 2015/0236543.
- [50] A. P. Kaur, N. E. Holubowitch, S. Ergun, C. F. Elliott, S. A. Odom, *Energy Technol.* **2015**, *3*, 476–480.
- [51] K. Lin, R. Gómez-Bombarelli, E. S. Beh, L. Tong, Q. Chen, A. Valle, A. Aspuru-Guzik, M. J. Aziz, R. G. Gordon, *Nat. Energy* **2016**, *1*, 1–8.
- [52] A. Orita, M. G. Verde, M. Sakai, Y. S. Meng, *Nat. Commun.* **2016**, *7*, 1–8.
- [53] J. A. F. Vicente, F. Peixoto, M. Ludovina Lopes, V. M. C. Madeira, *J. Biochem. Mol. Toxicol.* **2001**, *15*, 322–330.
- [54] E. S. Beh, D. De Porcellinis, R. L. Gracia, K. T. Xia, R. G. Gordon, M. J. Aziz, *ACS Energy Lett.* **2017**, *2*, 639–644.
- [55] Y. Liu, M. A. Goulet, L. Tong, Y. Liu, Y. Ji, L. Wu, R. G. Gordon, M. J. Aziz, Z. Yang, T. Xu, *Chem* **2019**, *5*, 1861–1870.
- [56] C. Debruler, B. Hu, J. Moss, J. Luo, T. L. Liu, *ACS Energy Lett.* **2018**, *3*, 663–668.
- [57] C. DeBruler, B. Hu, J. Moss, X. Liu, J. Luo, Y. Sun, T. L. Liu, *Chem* **2017**, *3*, 961–978.
- [58] J. Luo, B. Hu, C. Debruler, T. L. Liu, *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2018**, *57*, 231–235.

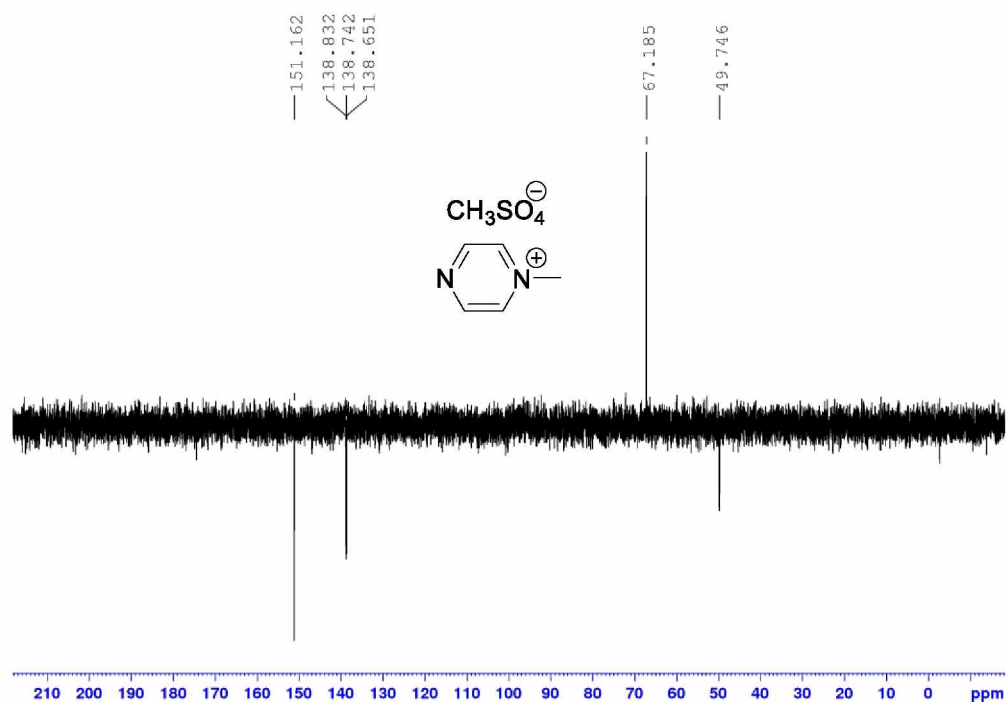
- [59] J. F. Yin, Y. Hu, H. Wang, Z. Jin, Y. Zhang, G. C. Kuang, *Chem. - An Asian J.* **2017**, *12*, 3088–3095.
- [60] S. S. Soni, R. L. Vekariya, V. K. Aswal, *RSC Adv.* **2013**, *3*, 8398–8406.
- [61] H. Kamogawa, T. Suzuki, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1987**, *60*, 794–796.
- [62] S. I. Zav'yalov, A. G. Zavozin, L. B. Kulikova, G. I. Ezhova, N. E. Kravchenko, *Pharm. Chem. J.*, **1997**, *31*, 43–44.
- [63] E. Koenigs, H. Greiner, *Chem. Ber.*, **1931**, *64*, 1049–1055.
- [64] J. Liu, Y. Li, Y. Chen, X. Hua, Y. Wan, W. Wei, H. Song, S. Yu, X. Zhang, Z. Li, *Chinese J. Chem.*, **2015**, *33*, 1269–1275.
- [65] P. Nandhikonda, M. D. Heagy, *Org. Lett.*, **2010**, *12*, 4796–4799.
- [66] M. M. Blanco, G. J. Levin, C. B. Schapira, I. A. Perillo, *Heterocycles*, **2002**, *57*, 1881–1890.
- [67] C. Franz, G. Heinisch, W. Holzer, K. Mereiter, B. Strobl, *Heterocycles*, **1995**, *41*, 2527–2552.
- [68] K. Rehse, F. Brandt, *Arch. Pharm.*, **1984**, *317*, 1, 54–58.
- [69] M. Balkenhohl, R. Greiner, I. S. Makarov, B. Heinz, K. Karaghiosoff, H. Zipse, P. Knochel, *Chem.-Eur. J.*, **2017**, *23*, 13046–13050.
- [70] E. Botana, E. Da Silva, J. Benet-Buchholz, P. Ballester, J. De Mendoza, *Angew. Chem. Int. Edit.*, **2007**, *46*, 1–2, 198–201.
- [71] K. Kishida, W. Yoshihiro, O. Yoshikuni, Patent: *Method for producing 1,2-di (4-pyridyl) ethylene*, **2016**.
- [72] V. K. Sriramhatla, A. Kraft, A. V. Powell, S. Watt, *Cryst. Growth Des.*, **2012**, *12*, 4870–4879.
- [73] B. J. Coe, J. L. Harries, J. A. Harris, B. S. Brunshwig, S. J. Coles, M. E. Light, M. B. Hursthouse, *Dalton T.*, **2004**, *18*, 2935–2942.
- [74] Rak K., *Laktámy jako redoxní systémy pro organické průtočné baterie*, Pardubice, **2018**, Bakalářská práce, Univerzita Pardubice, Fakulta chemicko-technologická, Ústav organické chemie a technologie, vedoucí práce Ing. Milan Klikar.
- [75] J. T. Culp, C. Madden, K. Kauffman, F. Shi, C. Matranga, *Inorg. Chem.*, **2013**, *52*, 4205–4216.
- [76] P. Solanke, O. Pytela, F. Bureš, M. Klikar, *Dye. Pigment.* **2019**, *162*, 755–762.

6 PŘÍLOHY

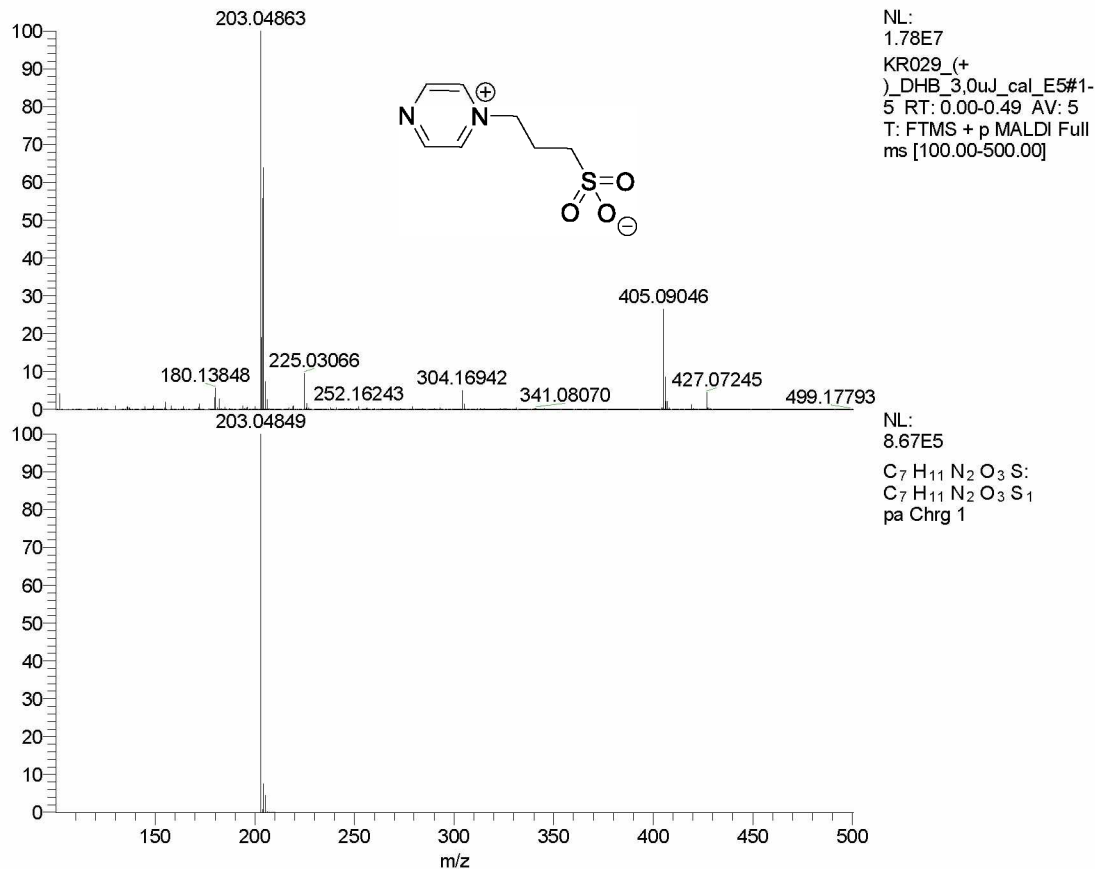


Příloha 1: HR-FT-MALDI-MS spektrum sloučeniny 29a

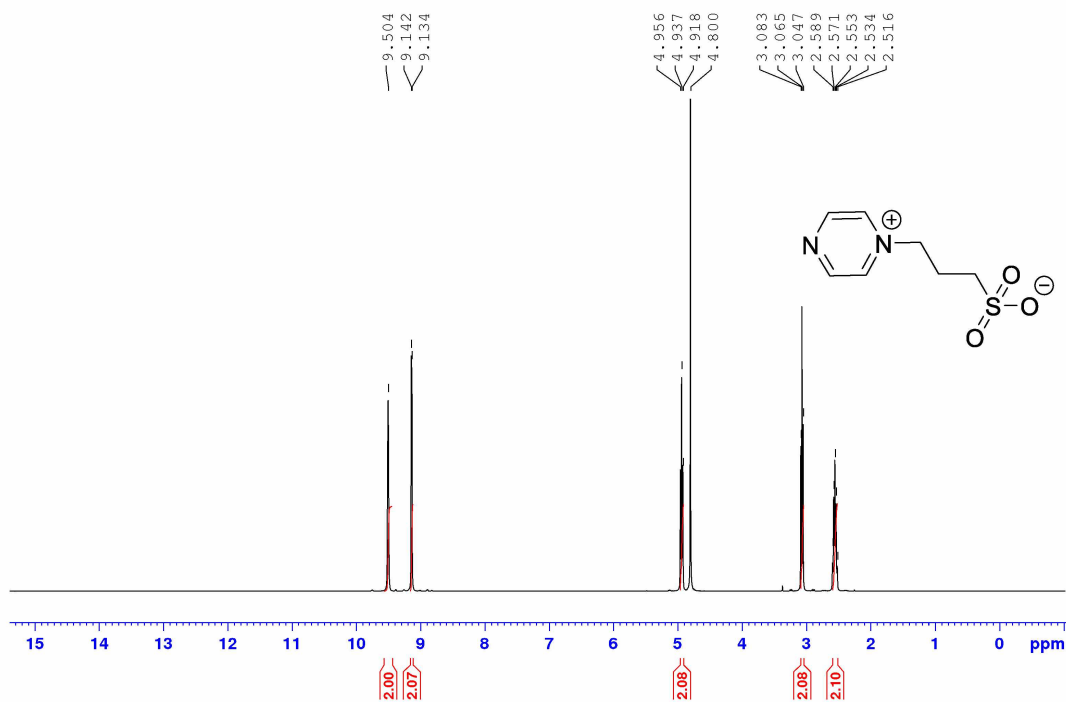
Příloha 2: $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, D_2O , 25 °C) spektrum sloučeniny 29a



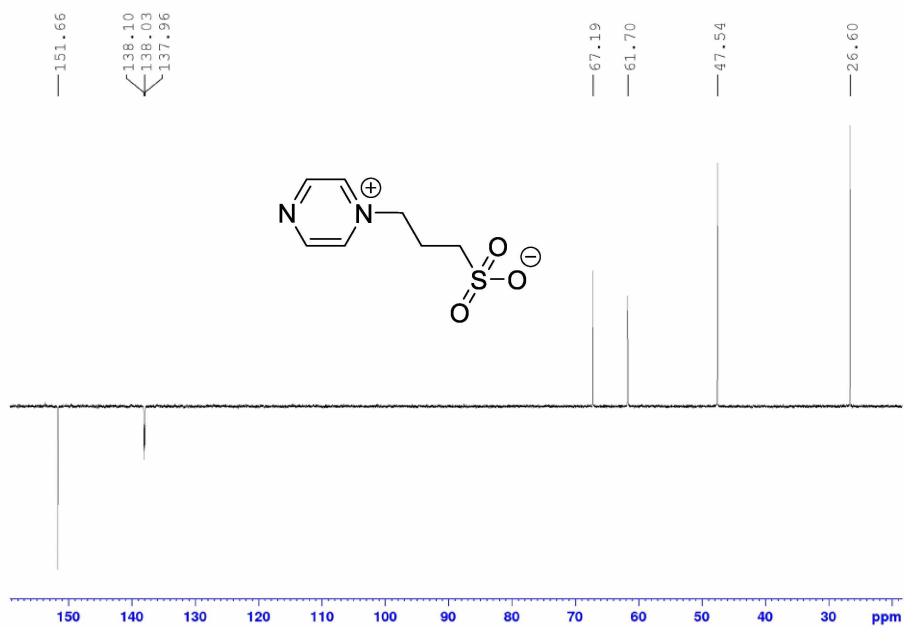
Příloha 3: ^{13}C -APT NMR (100 MHz, $\text{D}_2\text{O}/1,4$ -dioxan, 25 °C) spektrum sloučeniny **29a** (dioxan $\delta = 67,2$)



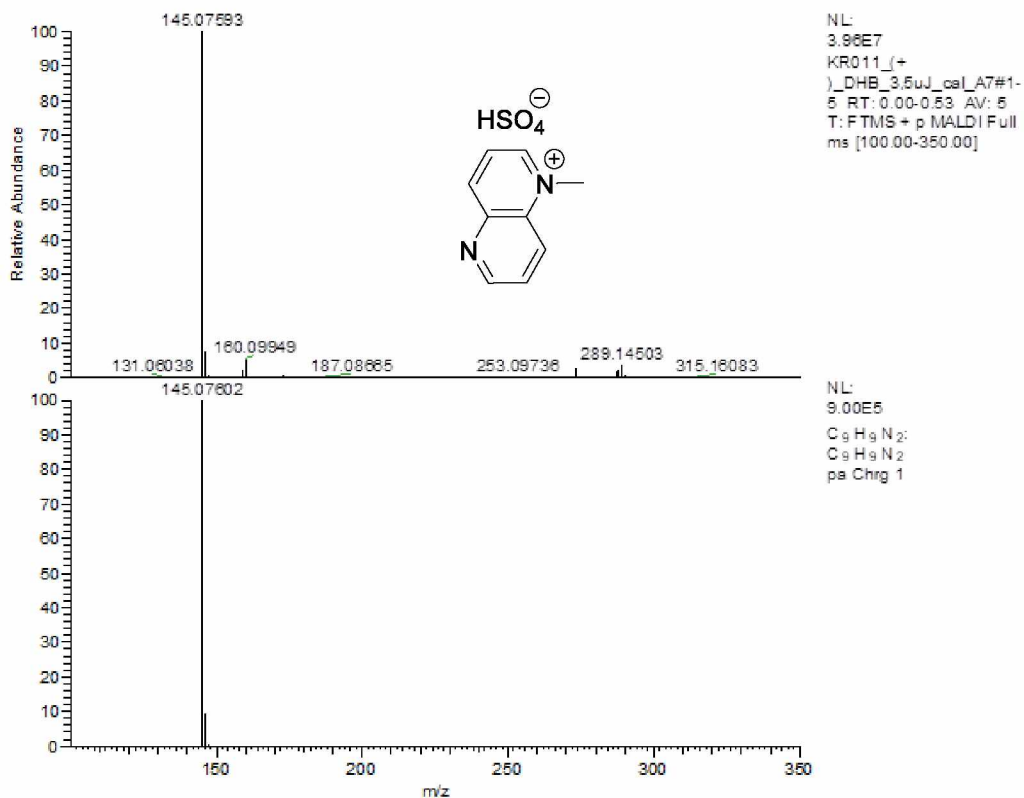
Příloha 4: HR-FT-MALDI-MS spektrum sloučeniny **29c**



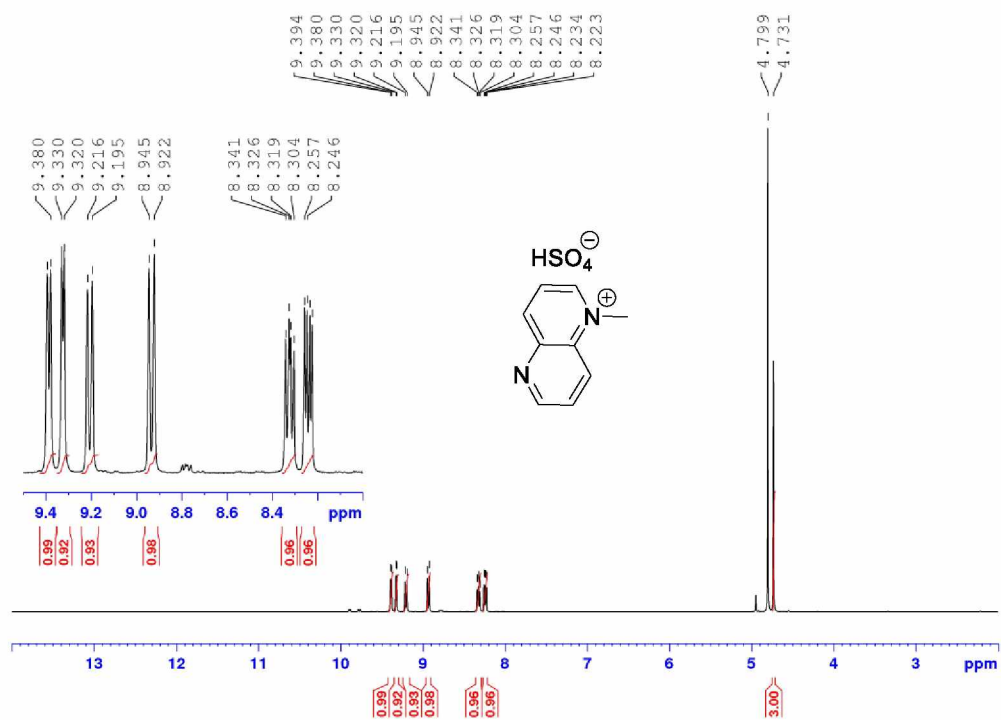
Příloha 5: $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, D_2O , 25 °C) spektrum sloučeniny 29c

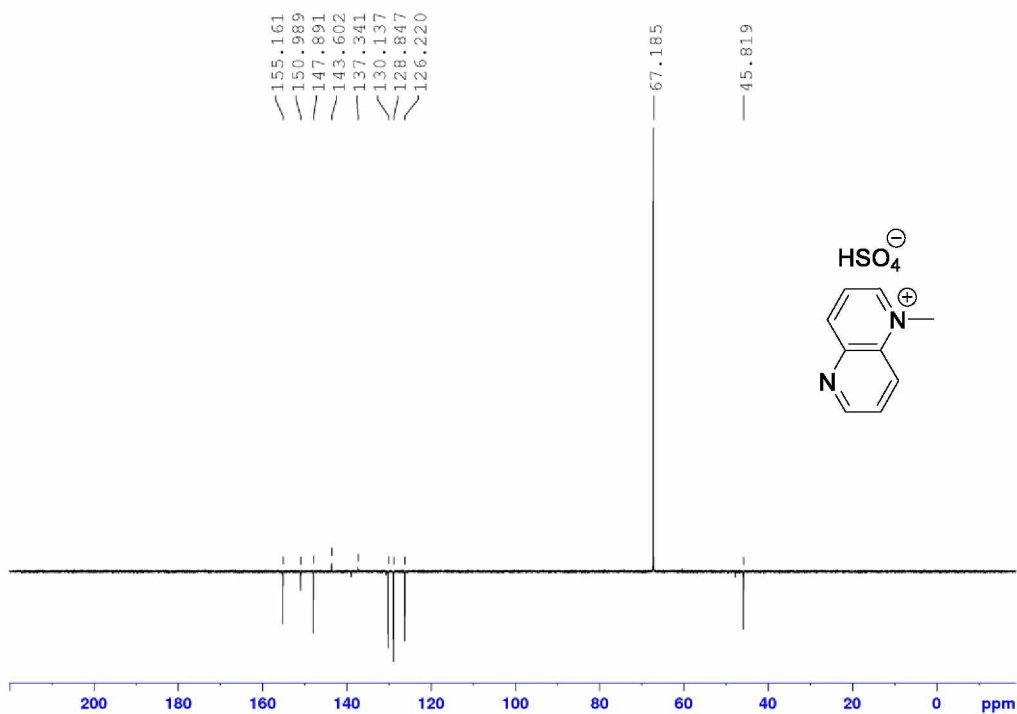


Příloha 6: $^{13}\text{C-APT NMR}$ (125 MHz, $\text{D}_2\text{O}/1,4\text{-dioxan}$, 25 °C) spektrum sloučeniny 29c (dioxan $\delta = 67,2$)

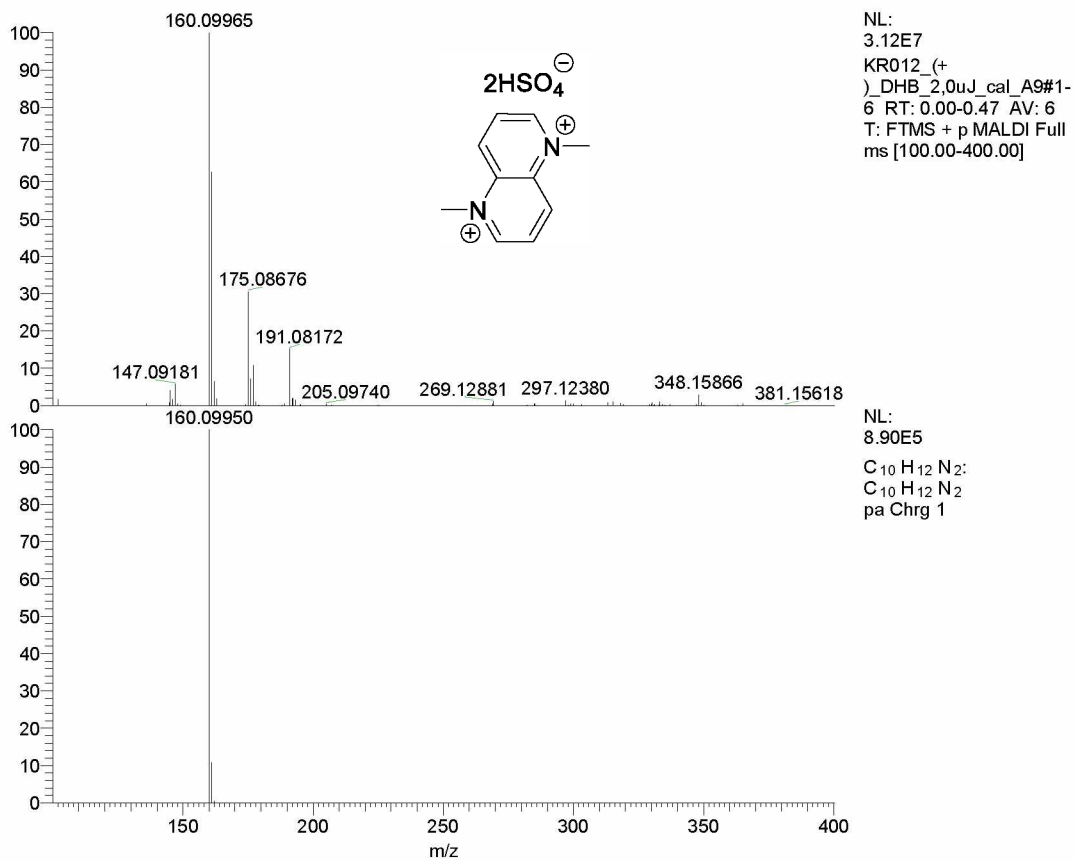


Příloha 7: HR-FT-MALDI-MS spektrum sloučeniny 29c

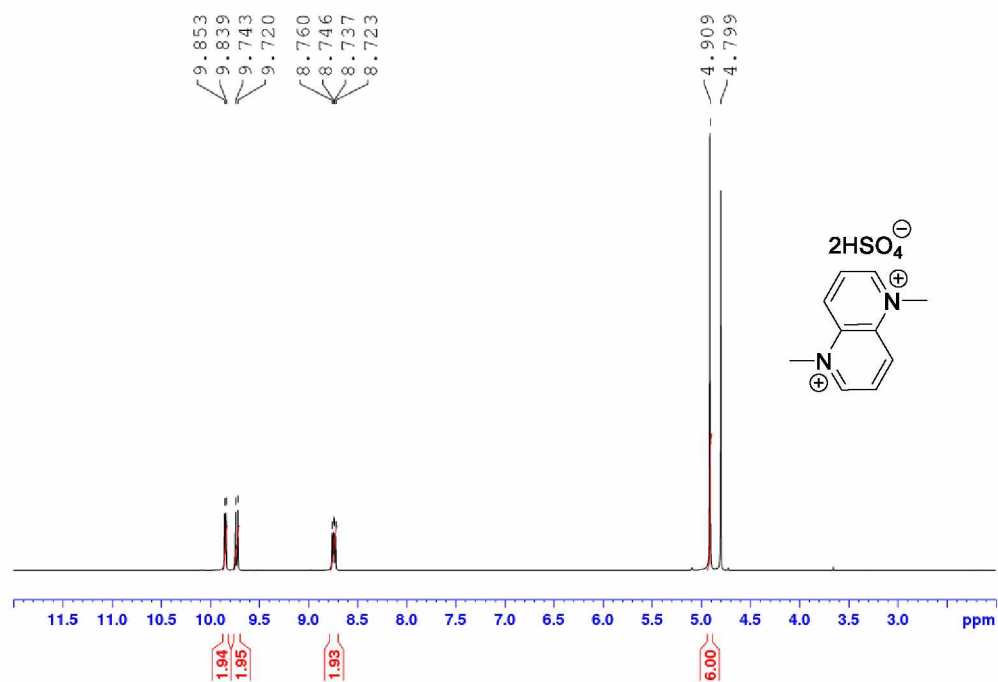
Příloha 8: ¹H-NMR (400 MHz, D₂O, 25 °C) spektrum sloučeniny 33a



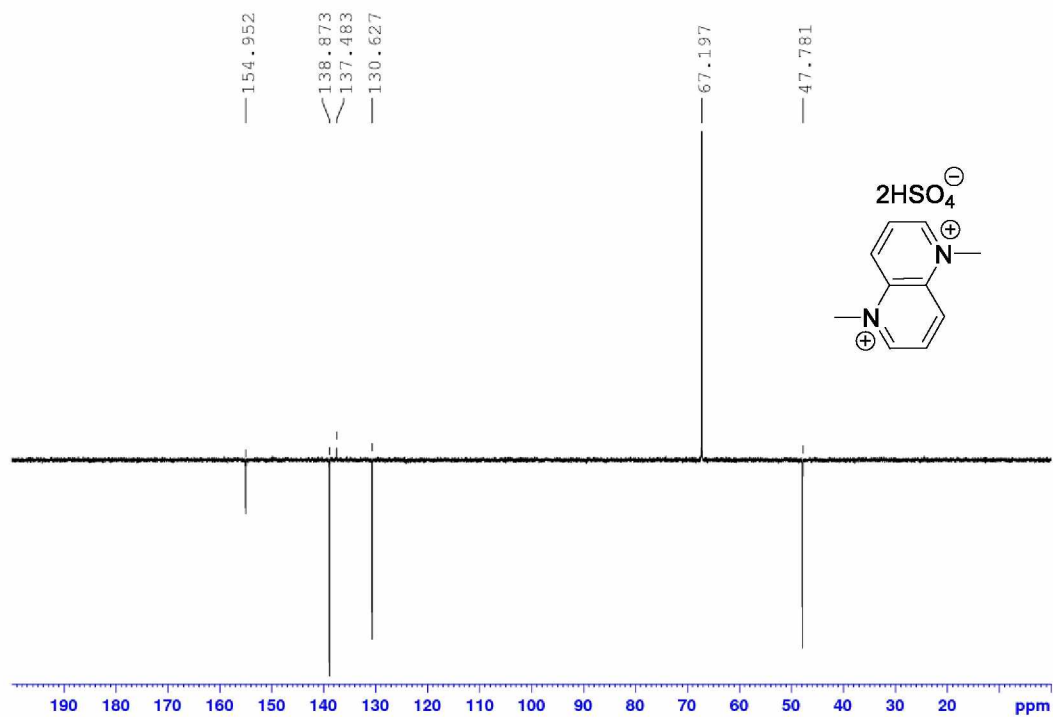
Příloha 9: ^{13}C -APT NMR (100 MHz, $\text{D}_2\text{O}/1,4$ -dioxan, 25 °C) spektrum sloučeniny **33a** (dioxan $\delta = 67,2$)



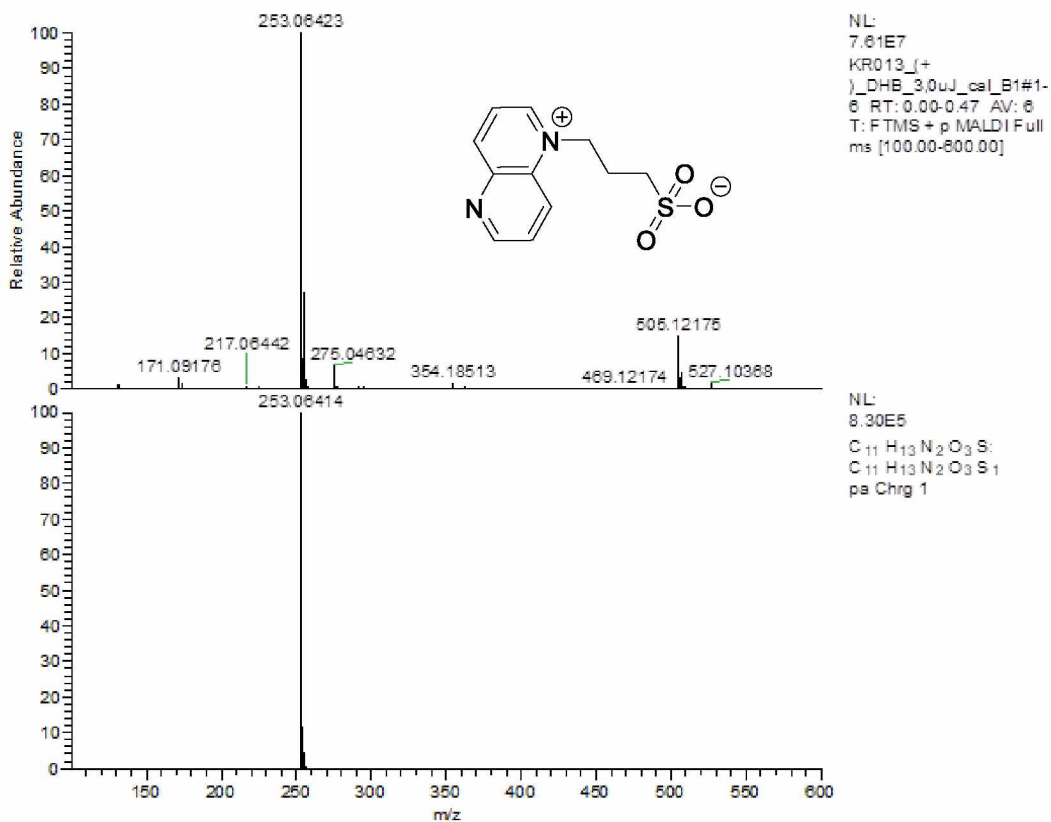
Příloha 10: HR-FT-MALDI-MS spektrum sloučeniny **33b**



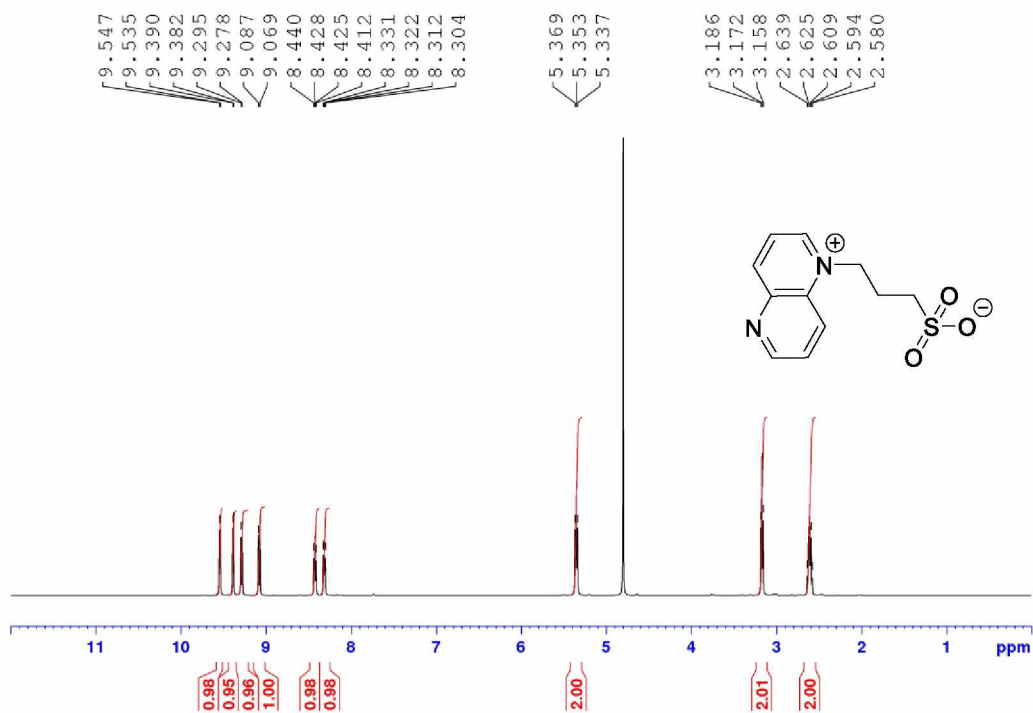
Příloha 11: $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, D_2O , 25 °C) spektrum sloučeniny 33b

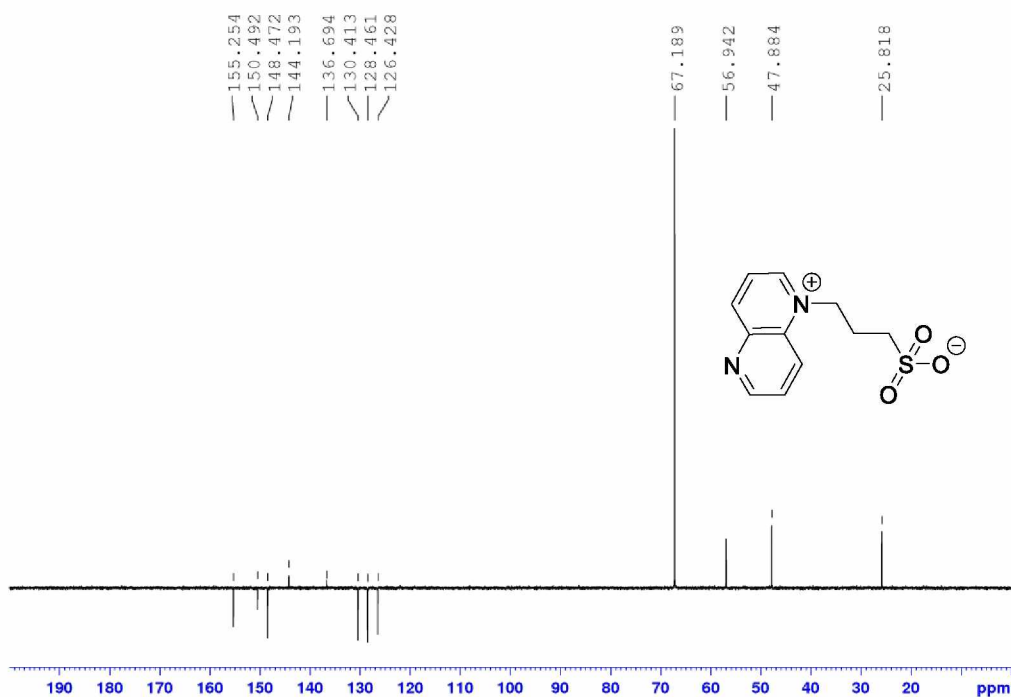


Příloha 12: $^{13}\text{C-APT NMR}$ (100 MHz, $\text{D}_2\text{O}/1,4\text{-dioxan}$, 25 °C) spektrum sloučeniny 33b (dioxan $\delta = 67,2$)

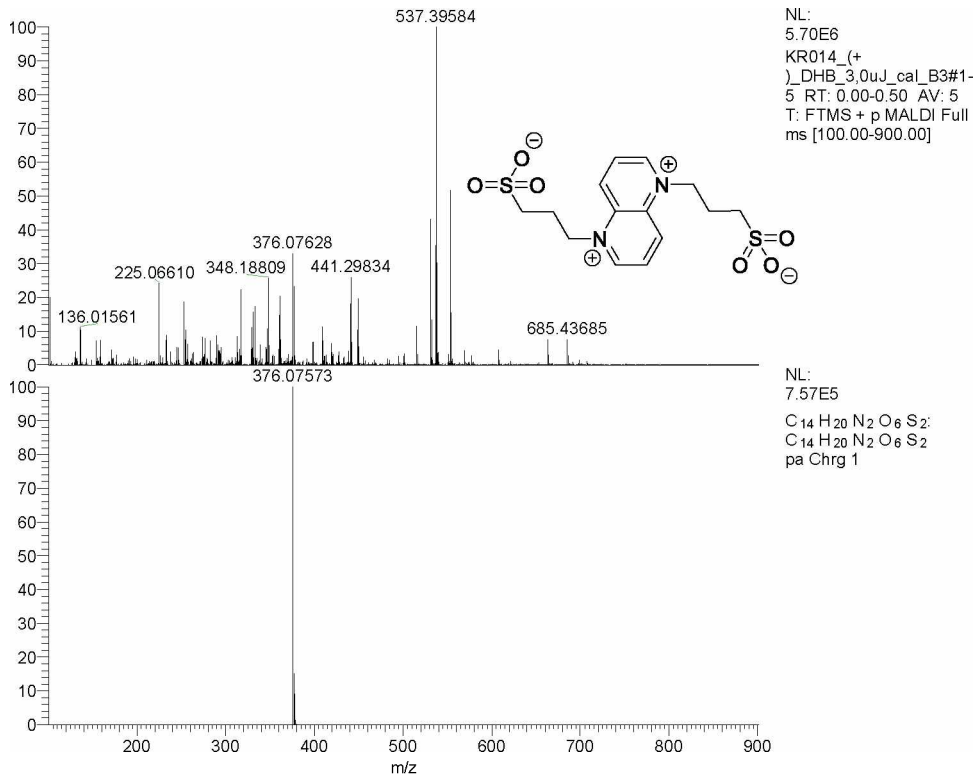


Příloha 13: HR-FT-MALDI-MS spektrum sloučeniny 33c

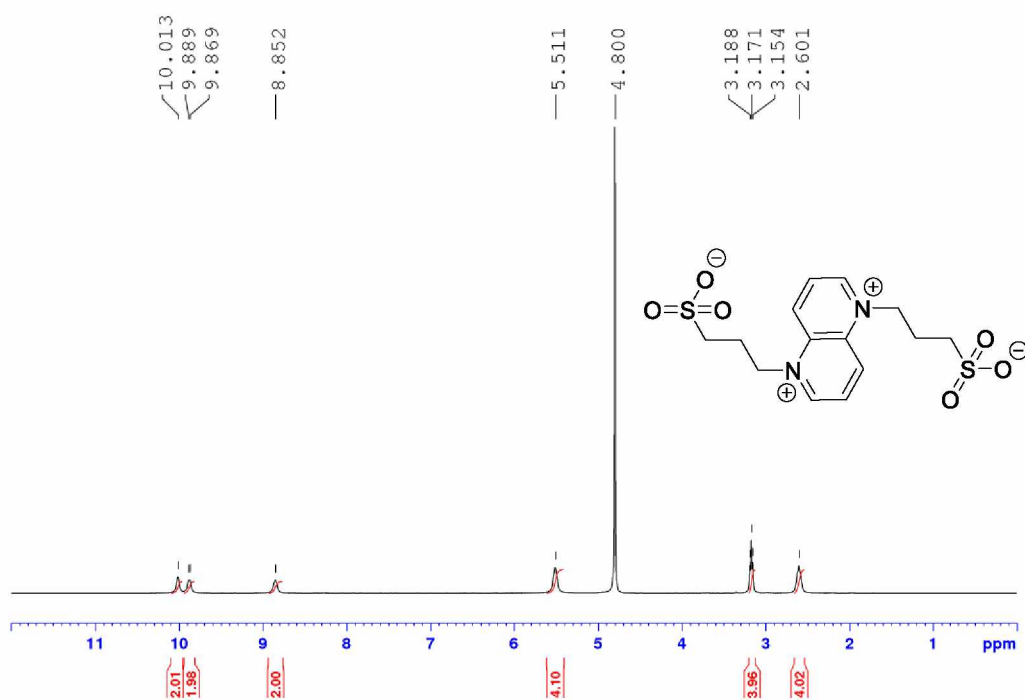
Příloha 14: ¹H-NMR (500 MHz, D₂O, 25 °C) spektrum sloučeniny 33c



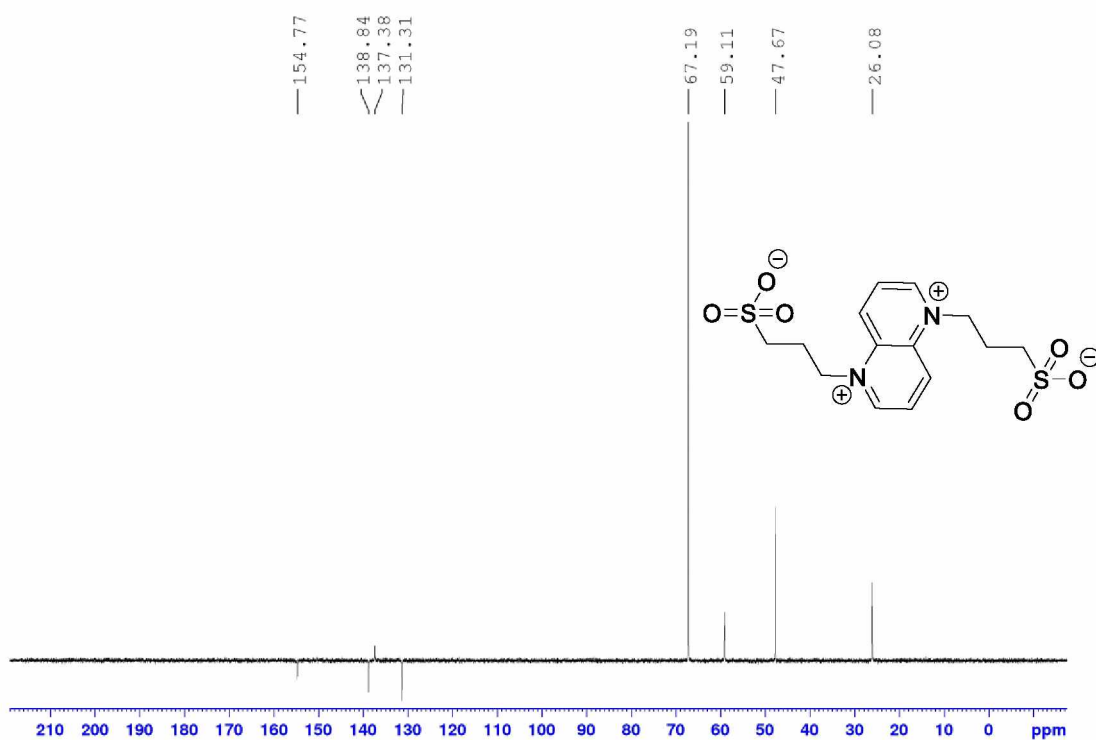
Příloha 15: ^{13}C -APT NMR (100 MHz, $\text{D}_2\text{O}/1,4$ -dioxan, 25 °C) spektrum sloučeniny 33c (dioxan $\delta = 67,2$)



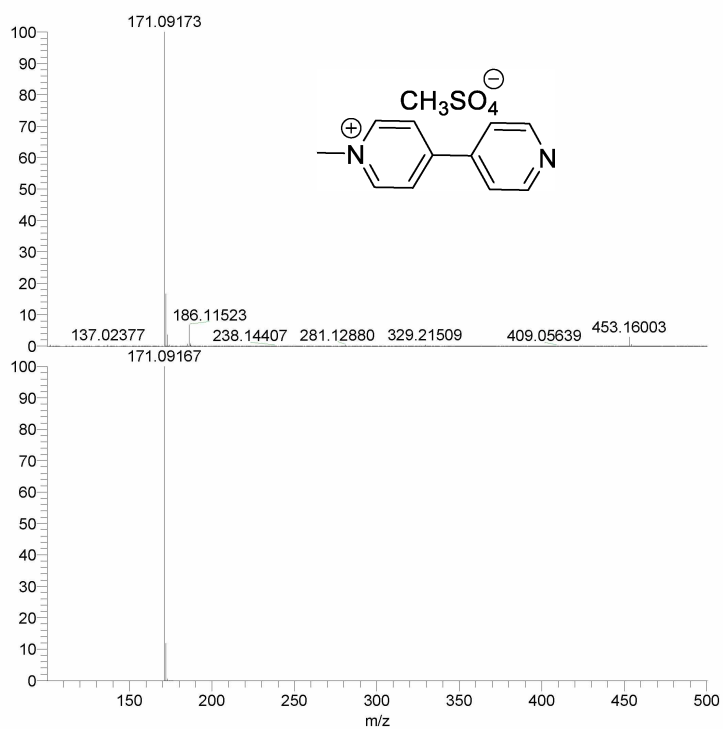
Příloha 16: HR-FT-MALDI-MS spektrum sloučeniny 33d



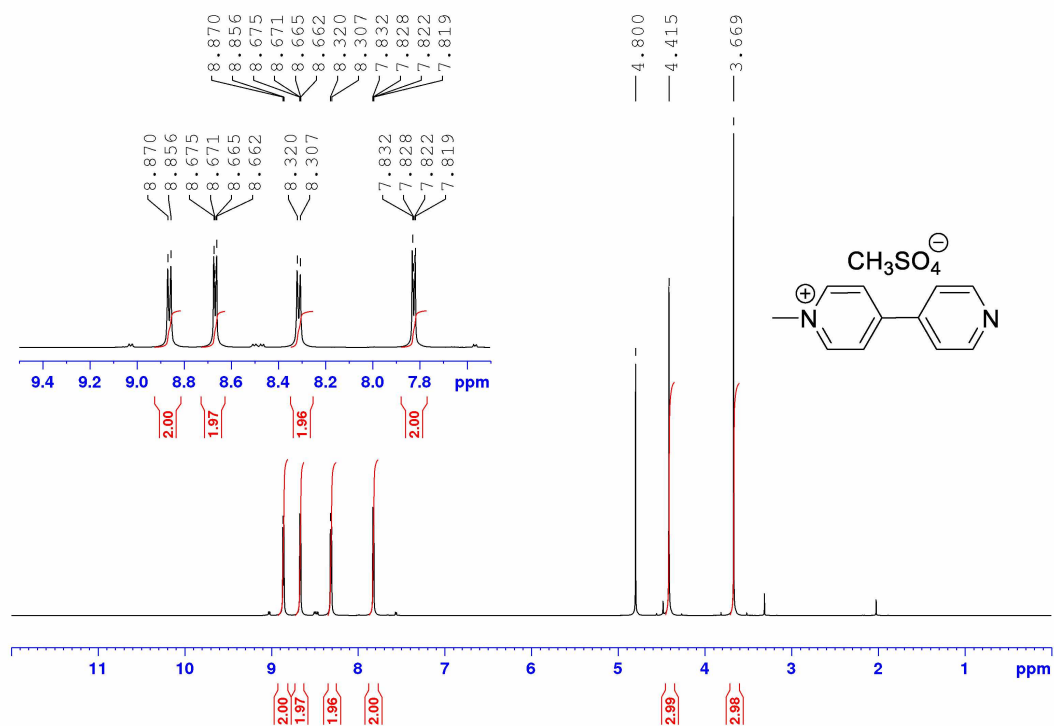
Příloha 17: $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, D_2O , 25 °C) spektrum sloučeniny **33d**

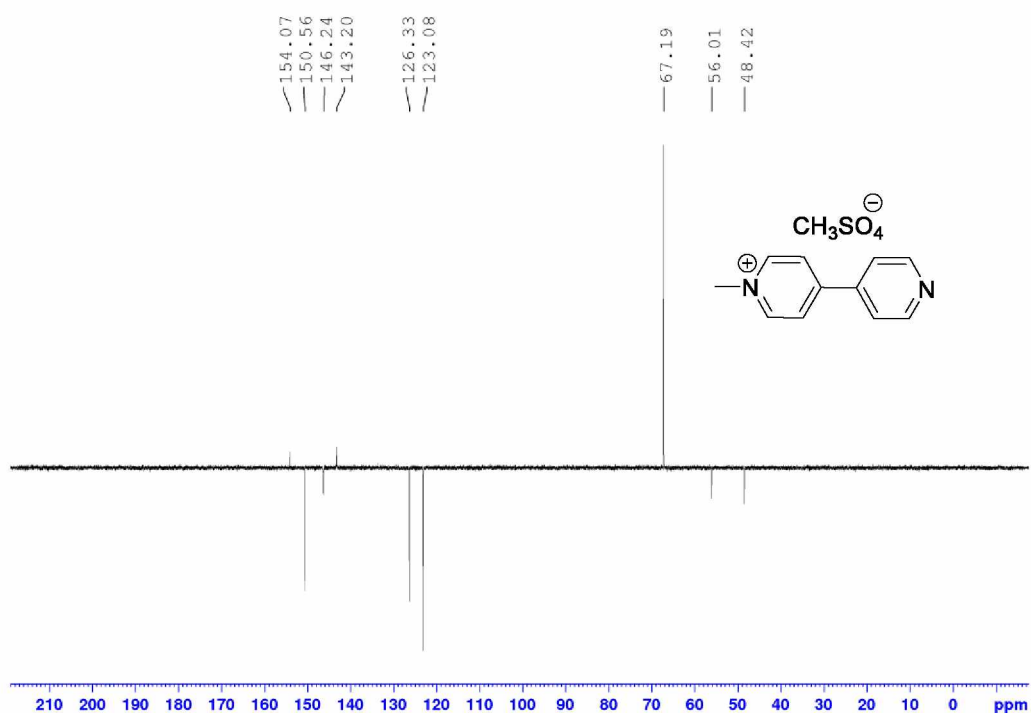


Příloha 18: $^{13}\text{C-APT NMR}$ (125 MHz, $\text{D}_2\text{O}/1,4\text{-dioxan}$, 25 °C) spektrum sloučeniny **33d** (dioxan $\delta = 67,2$)

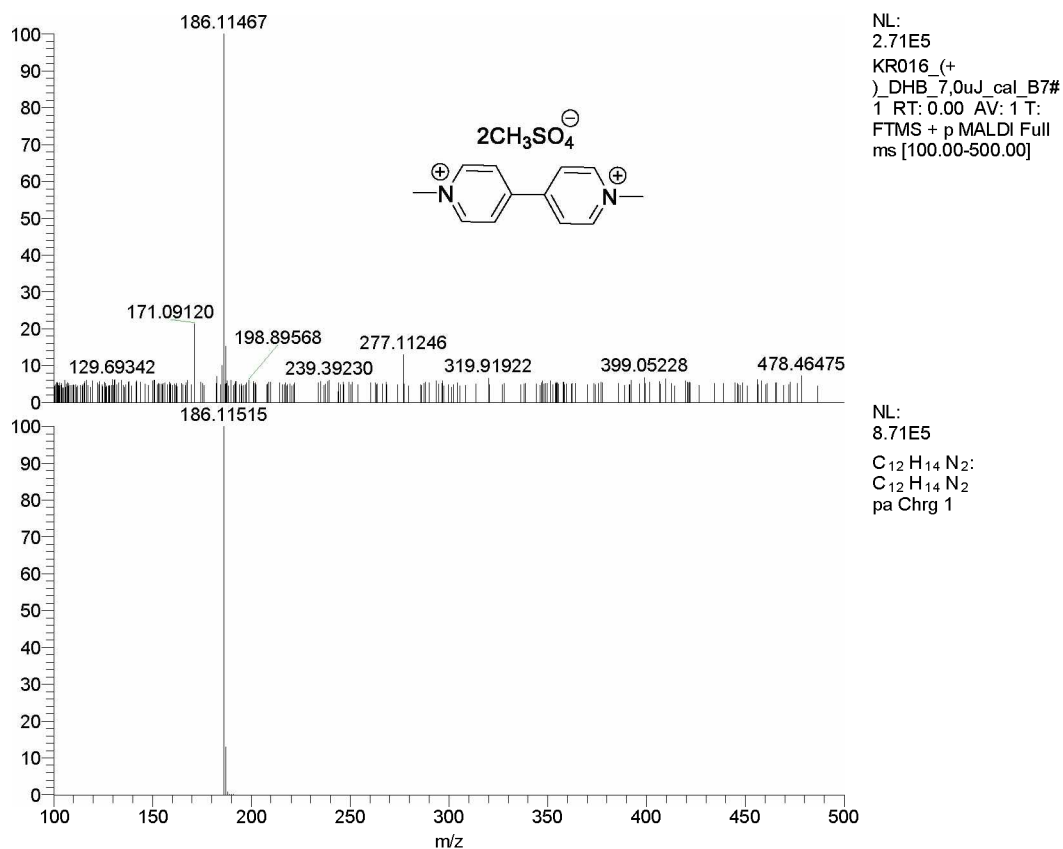


Příloha 19: HR-FT-MALDI-MS spektrum sloučeniny 35a

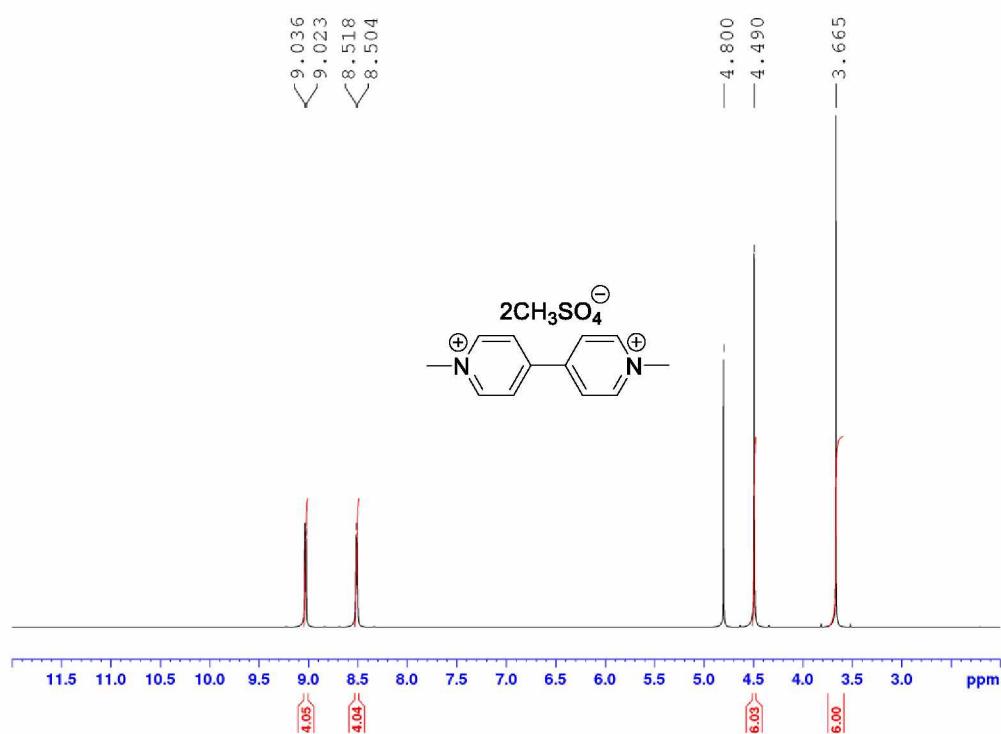
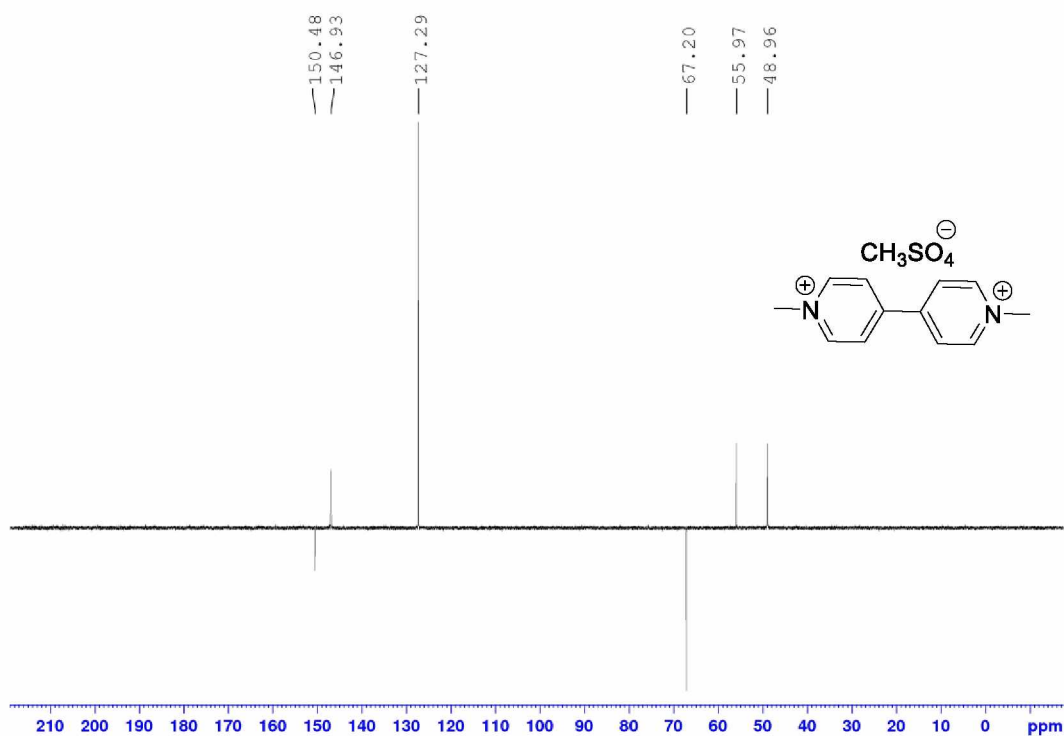
Příloha 20: ¹H-NMR (500 MHz, D₂O, 25 °C) spektrum sloučeniny 35a

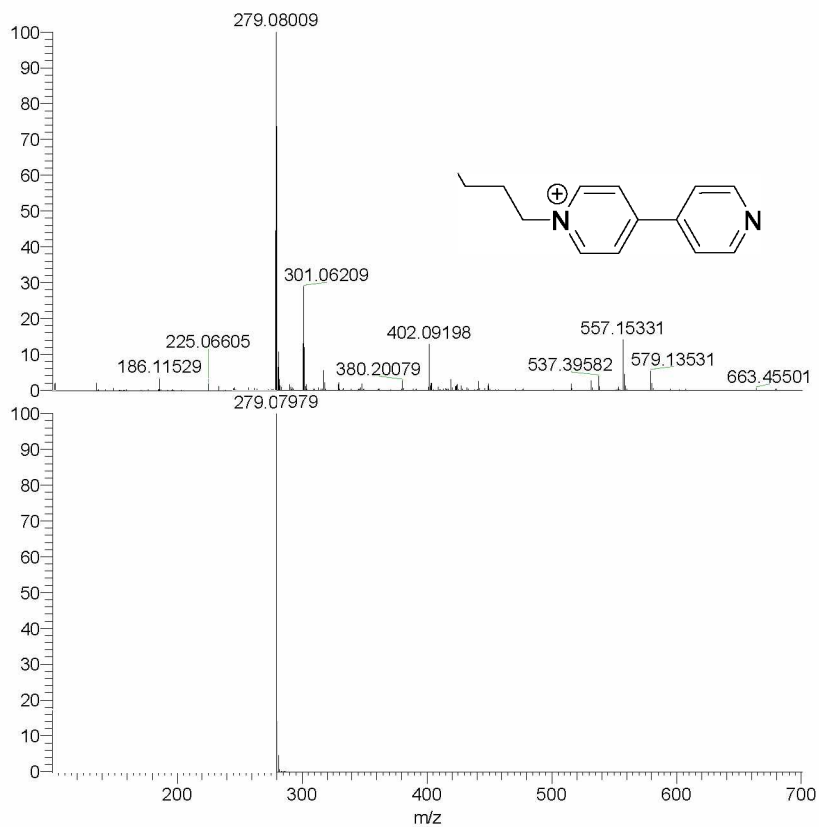


Příloha 21: ¹³C-APT NMR (125 MHz, D₂O/1,4-dioxan, 25 °C) spektrum sloučeniny **35a** (dioxan δ = 67,2)

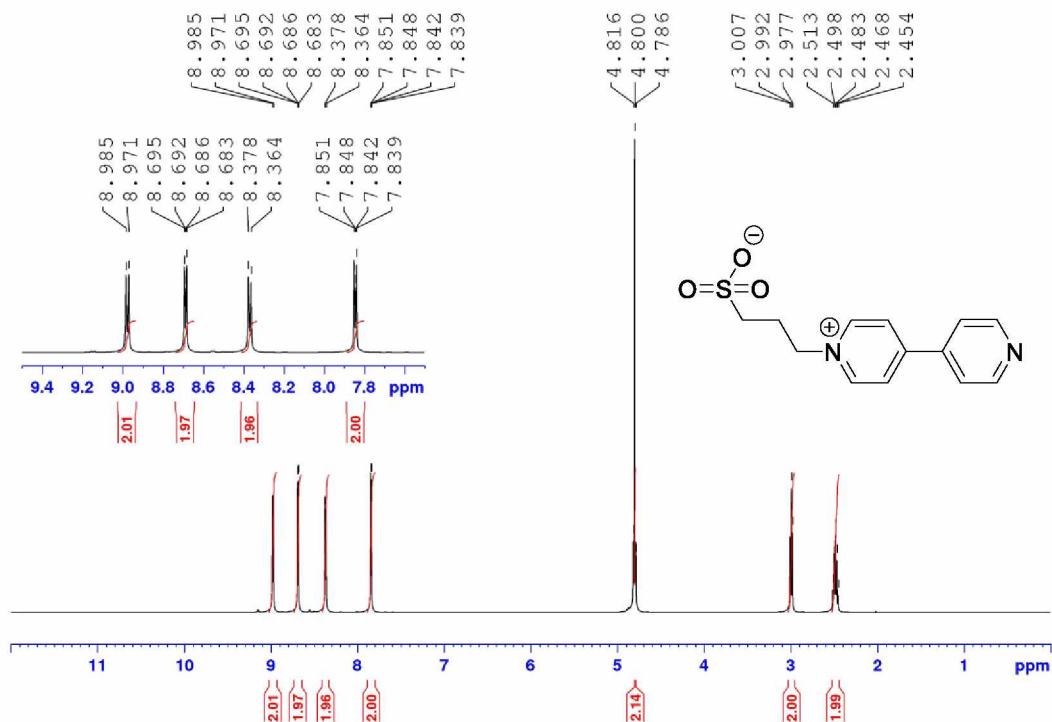


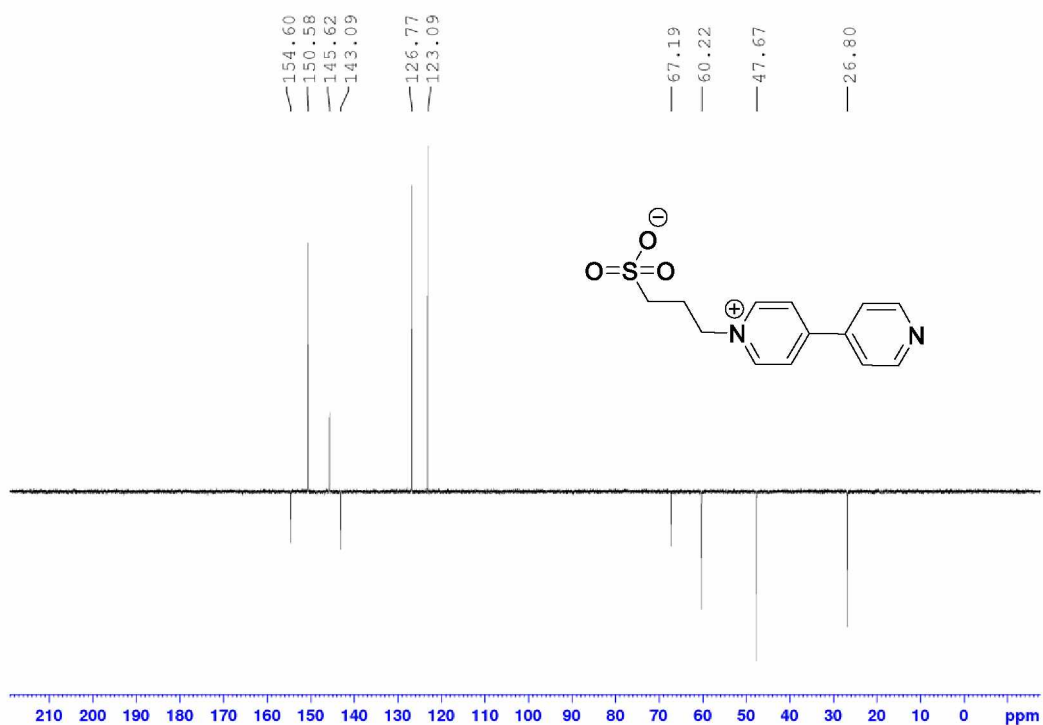
Příloha 22: HR-FT-MALDI-MS spektrum sloučeniny **35b**

Příloha 23: $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, D_2O , 25 °C) spektrum sloučeniny **35b**Příloha 24: $^{13}\text{C-APT NMR}$ (125 MHz, $\text{D}_2\text{O}/1,4\text{-dioxan}$, 25 °C) spektrum sloučeniny **35b** (dioxan $\delta = 67,2$)

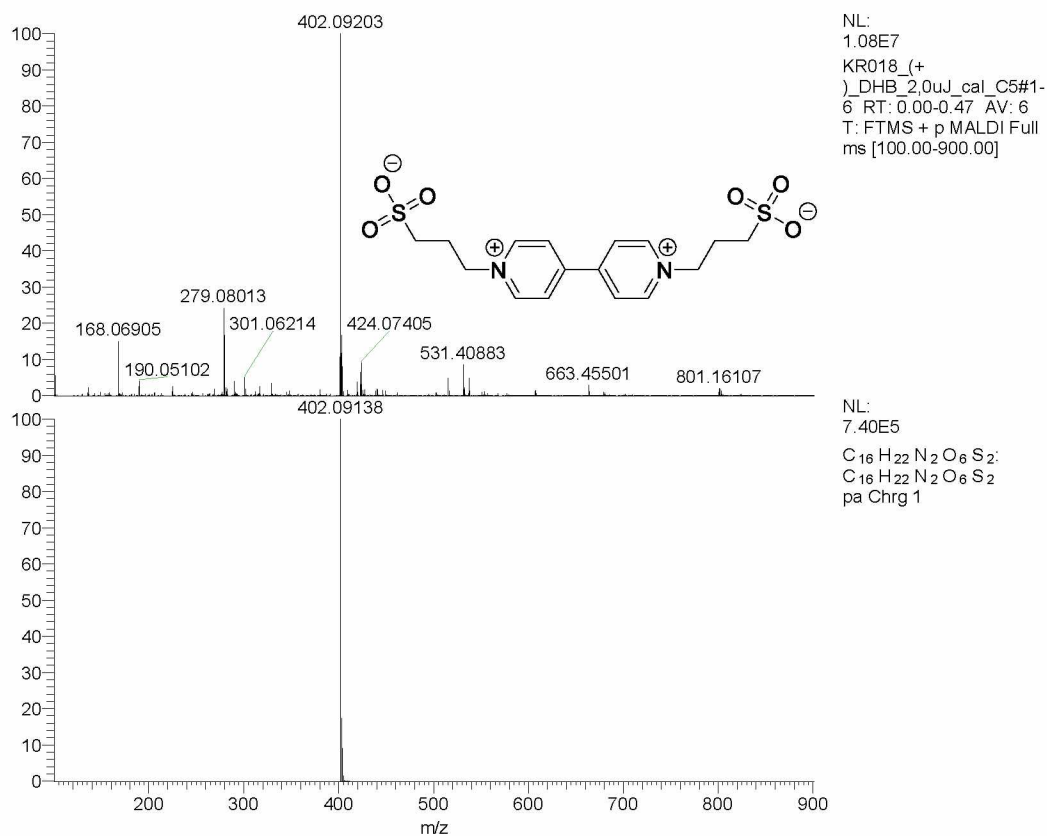


Příloha 25: HR-FT-MALDI-MS spektrum sloučeniny 35c

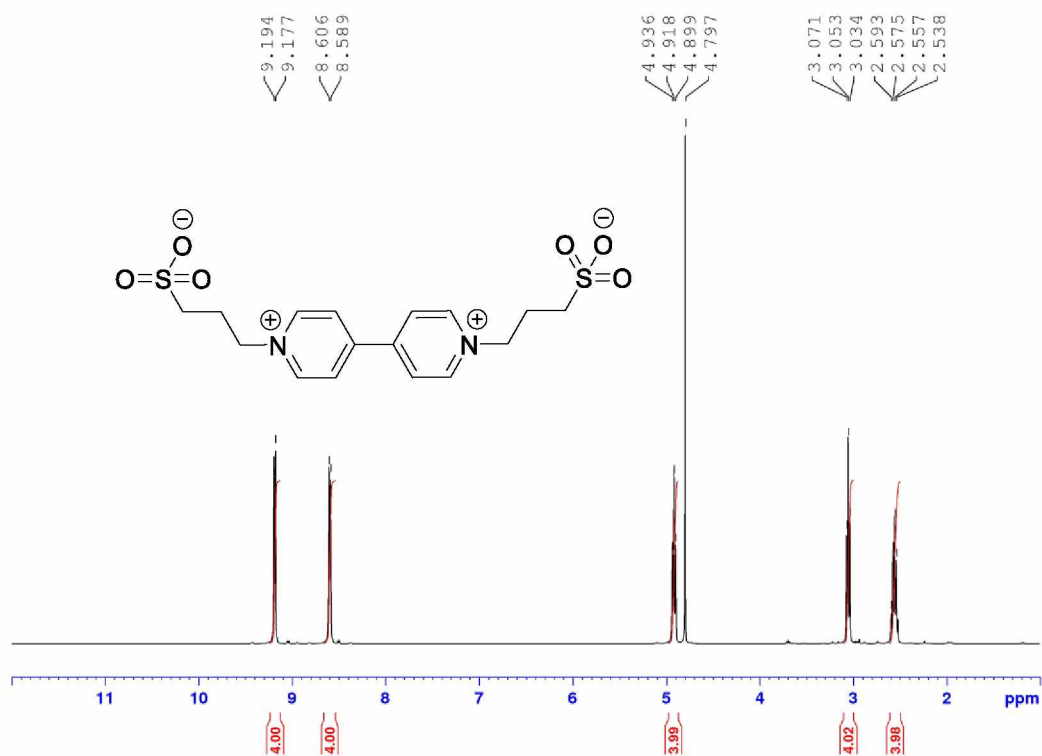
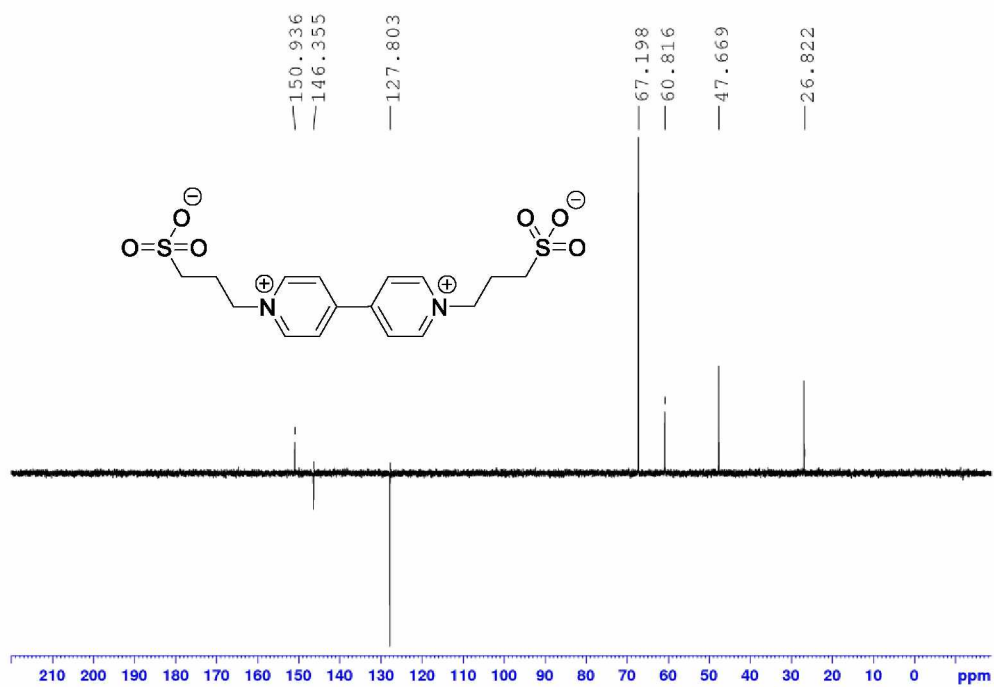
Příloha 26: ¹H-NMR (500 MHz, D₂O, 25 °C) spektrum sloučeniny 35c

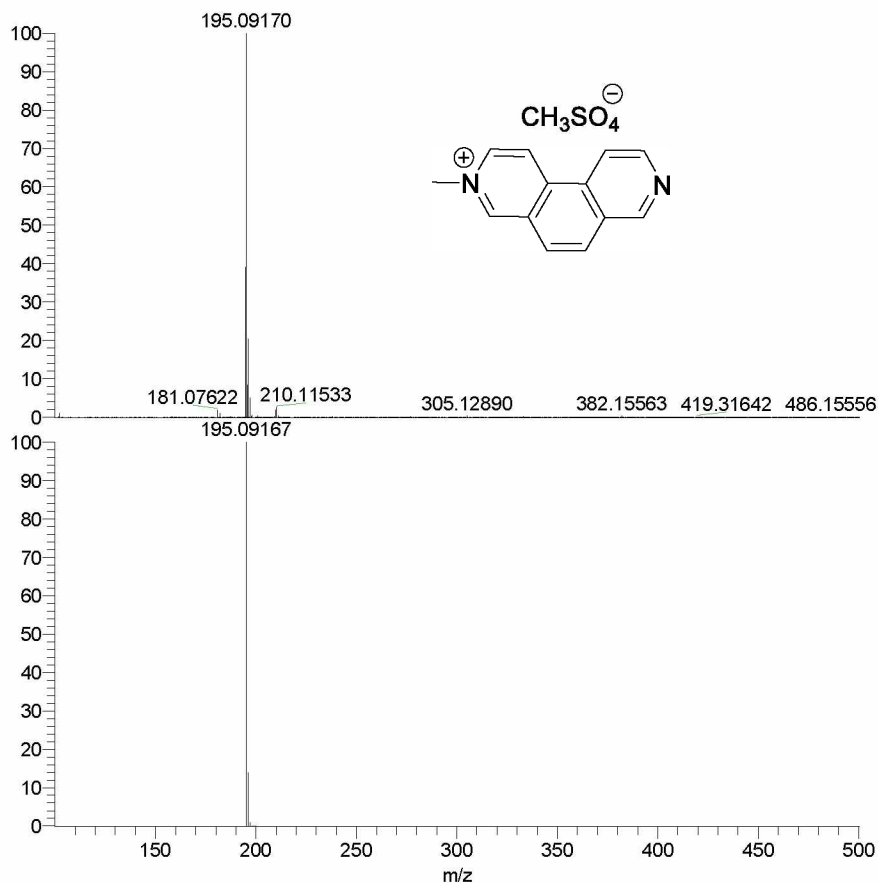


Příloha 27: ^{13}C -APT NMR (125 MHz, $\text{D}_2\text{O}/1,4$ -dioxan, 25 °C) spektrum sloučeniny 35c (dioxan $\delta = 67,2$)

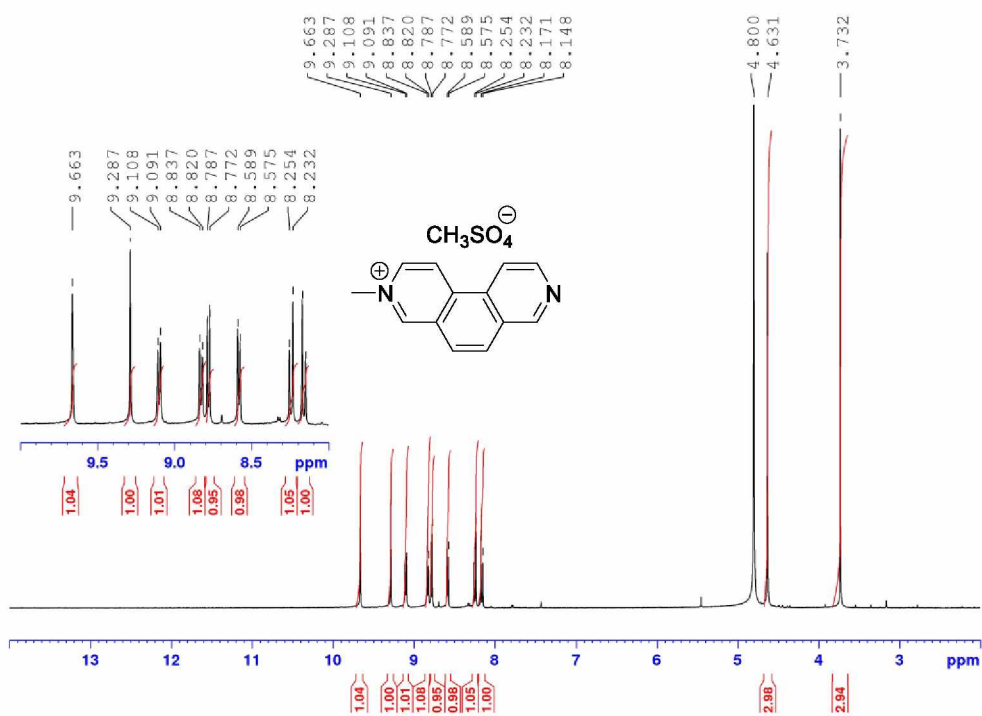


Příloha 28: HR-FT-MALDI-MS spektrum sloučeniny 35d

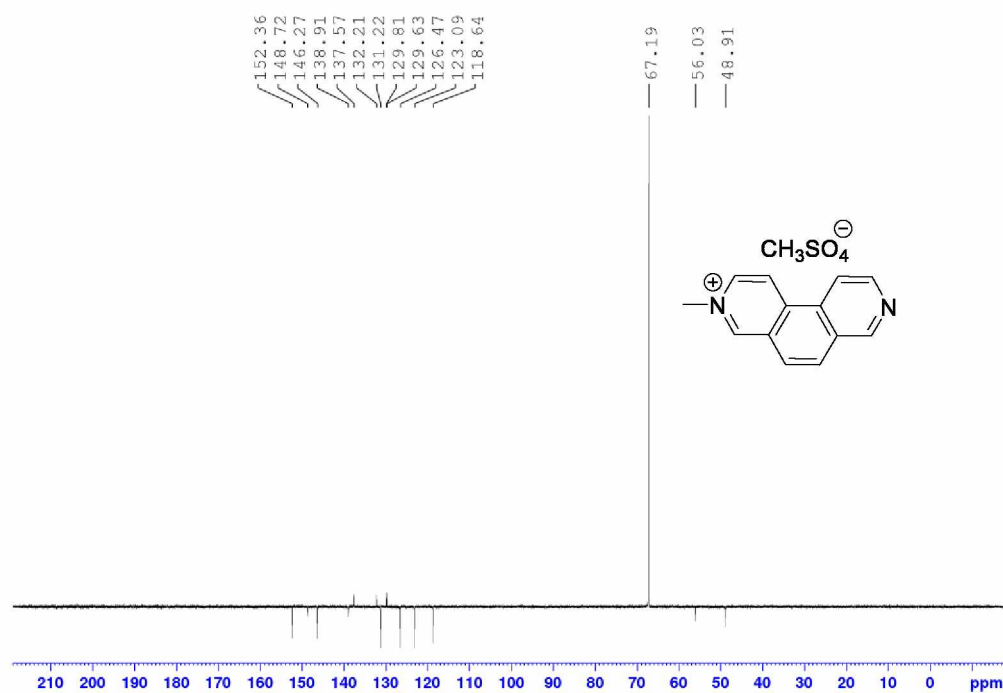
Příloha 29: $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, D_2O , 25 °C) spektrum sloučeniny 35dPříloha 30: $^{13}\text{C-APT NMR}$ (100 MHz, $\text{D}_2\text{O}/1,4\text{-dioxan}$, 25 °C) spektrum sloučeniny 35d (dioxan $\delta = 67,2$)



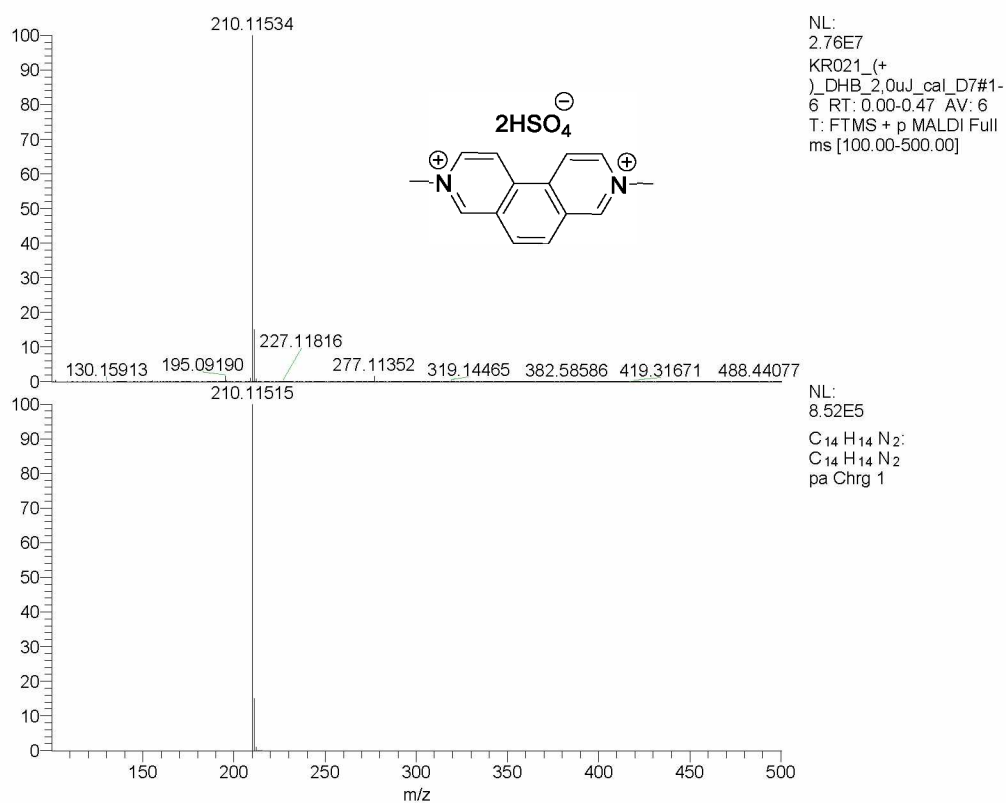
Příloha 31: HR-FT-MALDI-MS spektrum sloučeniny 40a



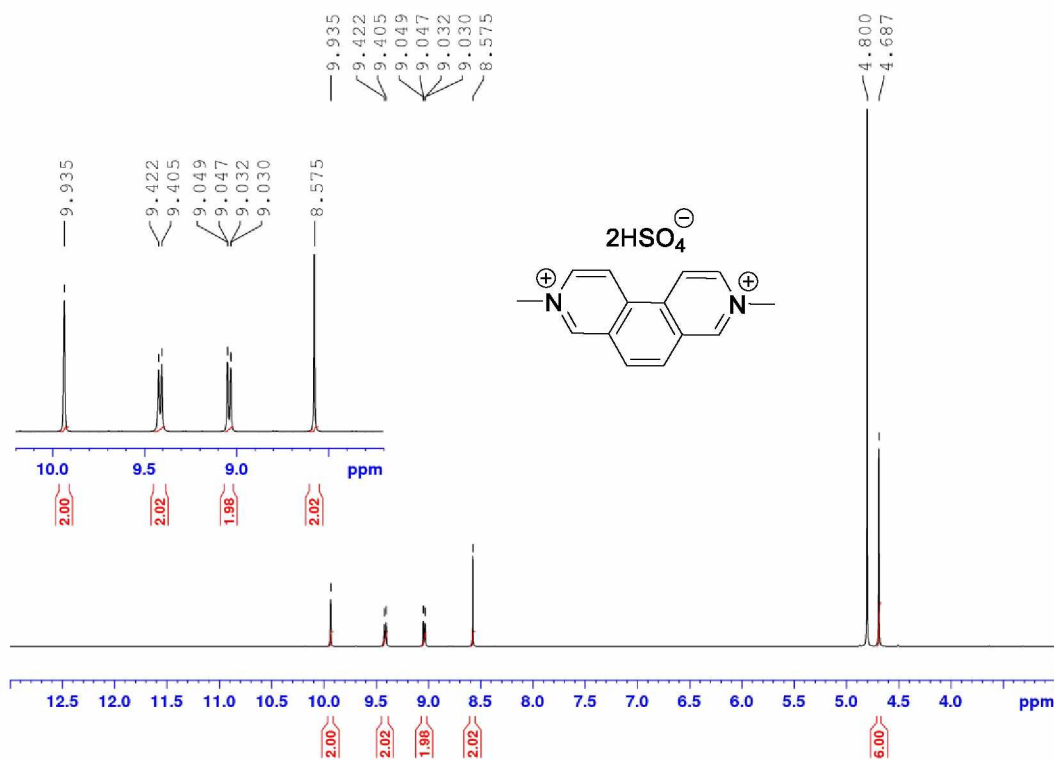
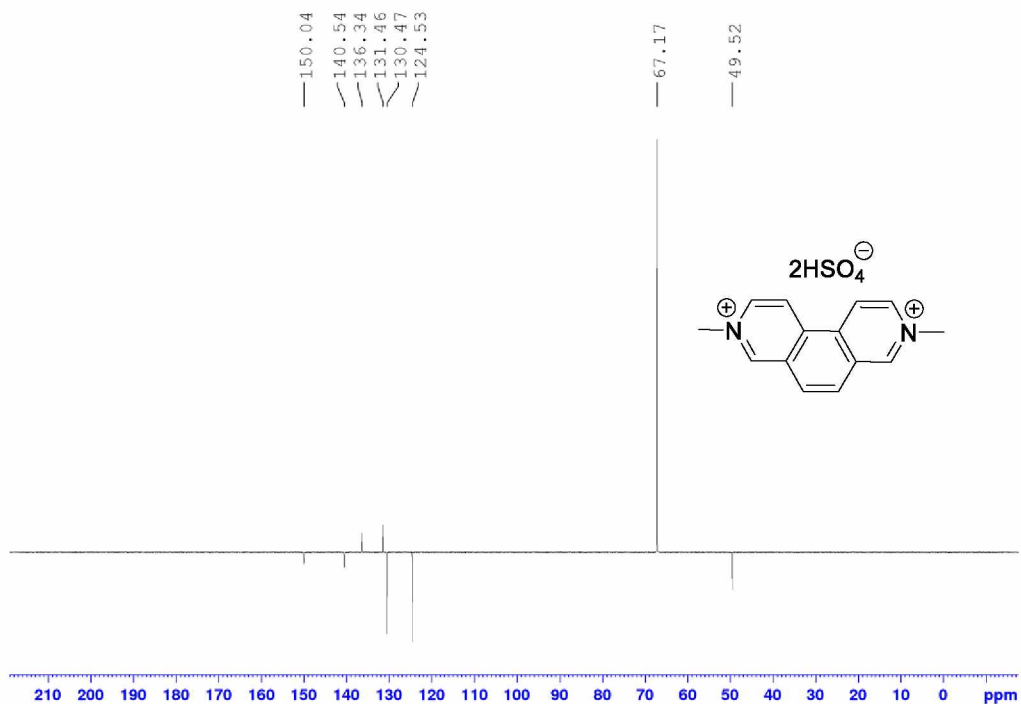
Příloha 32: ¹H-NMR (400 MHz, D₂O, 25 °C) spektrum sloučeniny 40a

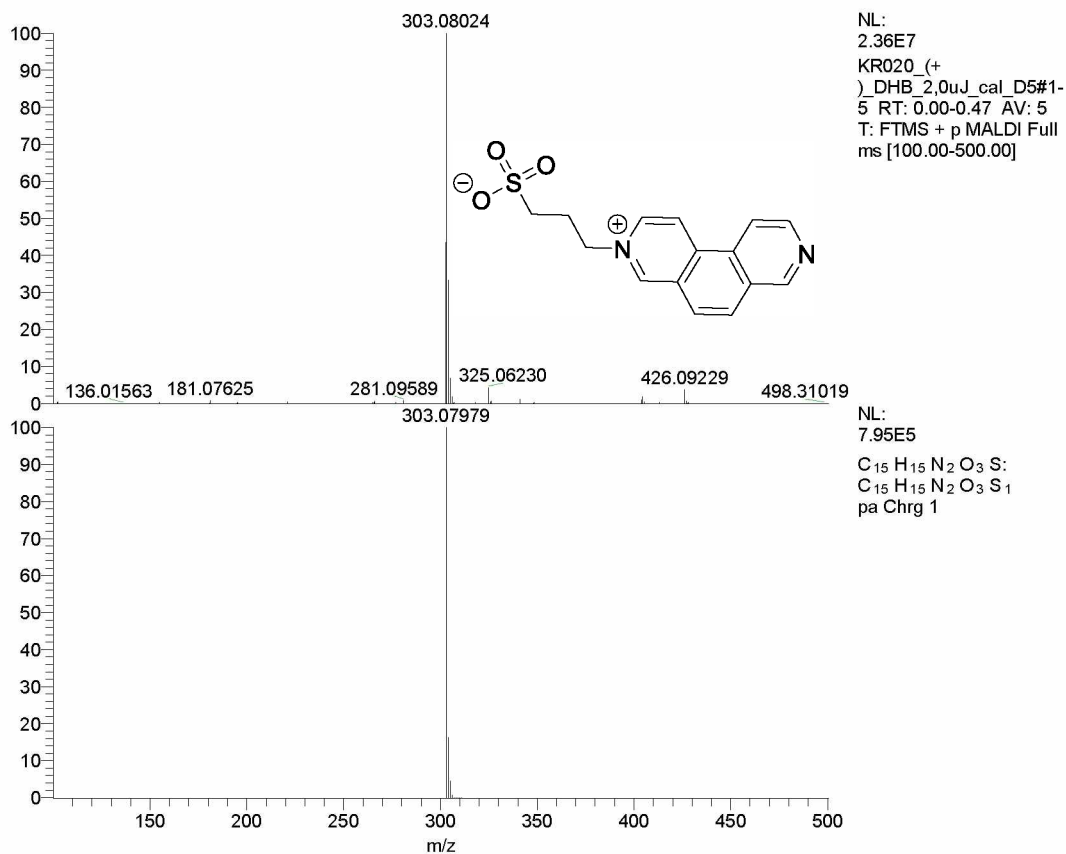


Příloha 33: ^{13}C -APT NMR (125 MHz, $\text{D}_2\text{O}/1,4$ -dioxan, 25 °C) spektrum sloučeniny **40a** (dioxan $\delta = 67,2$)

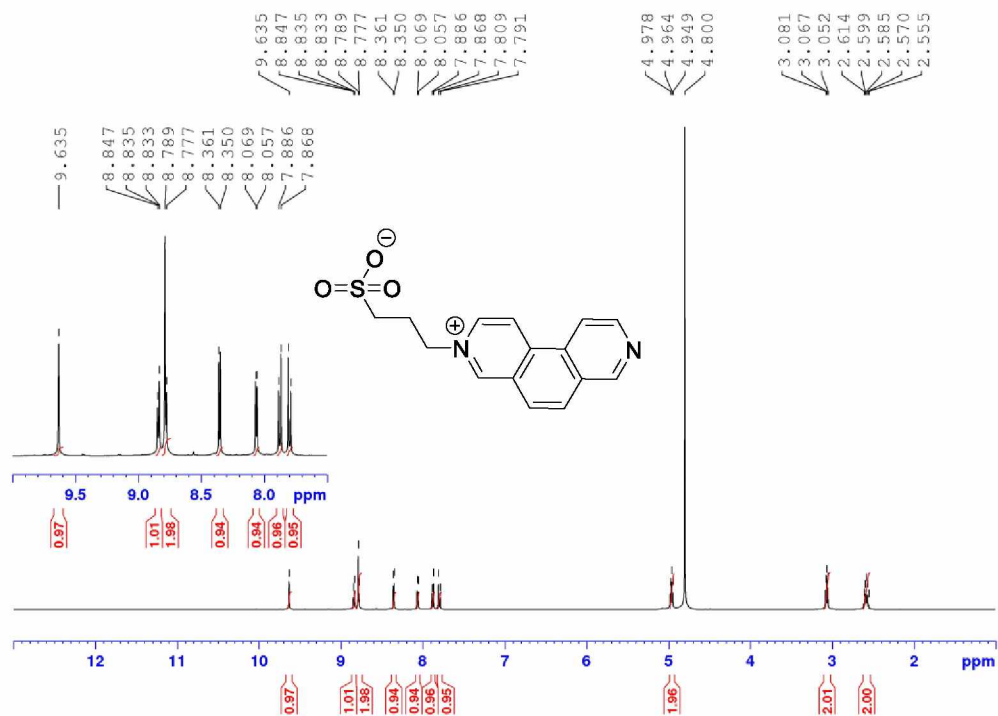


Příloha 34: HR-FT-MALDI-MS spektrum sloučeniny **40b**

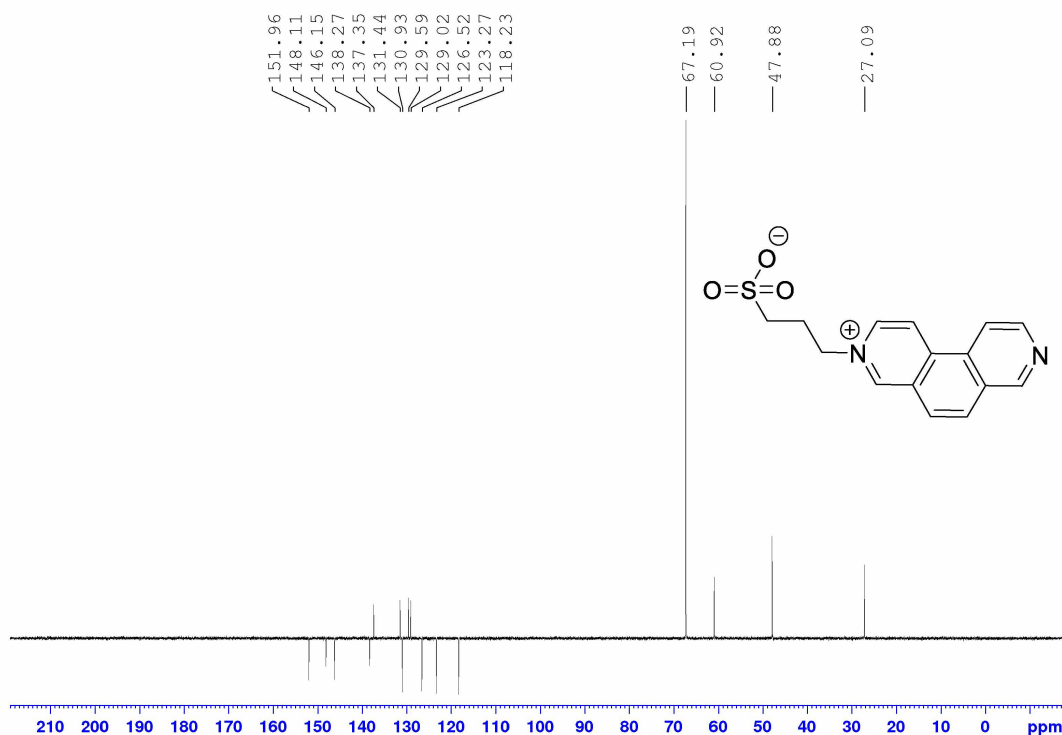
Příloha 35: ¹H-NMR (400 MHz, D₂O, 25 °C) spektrum sloučeniny 40bPříloha 36: ¹³C-APT NMR (125 MHz, D₂O/1,4-dioxan, 25 °C) spektrum sloučeniny 40b (dioxan δ = 67,2)



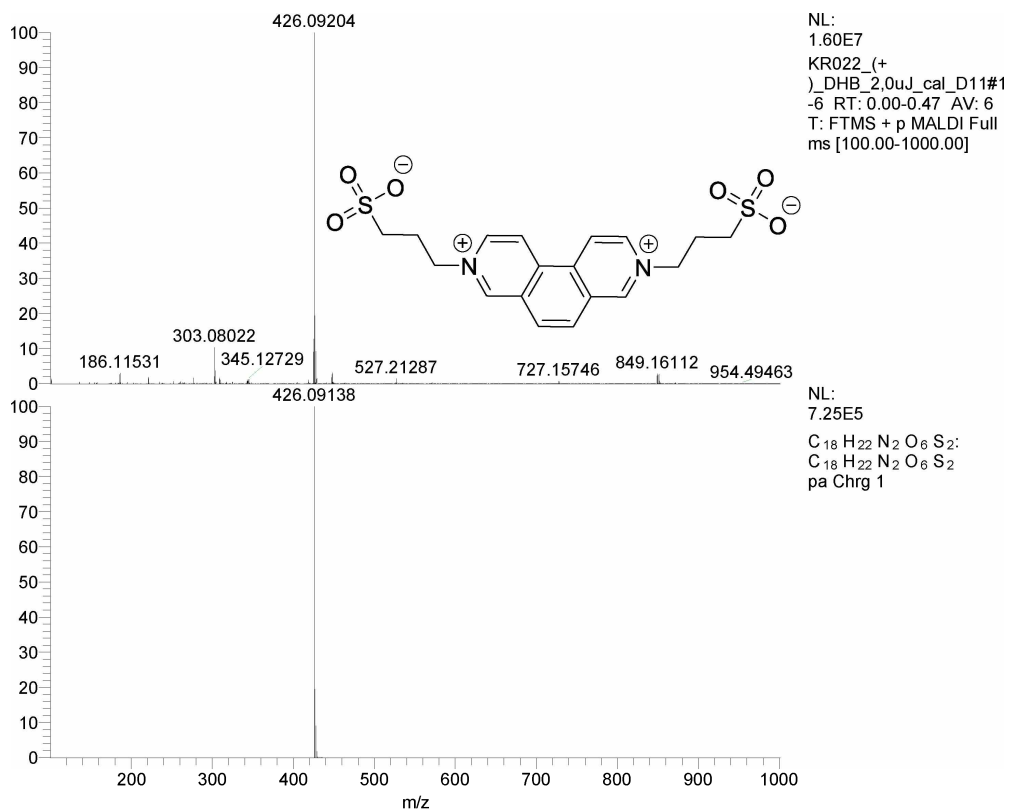
Příloha 37: HR-FT-MALDI-MS spektrum sloučeniny 40c



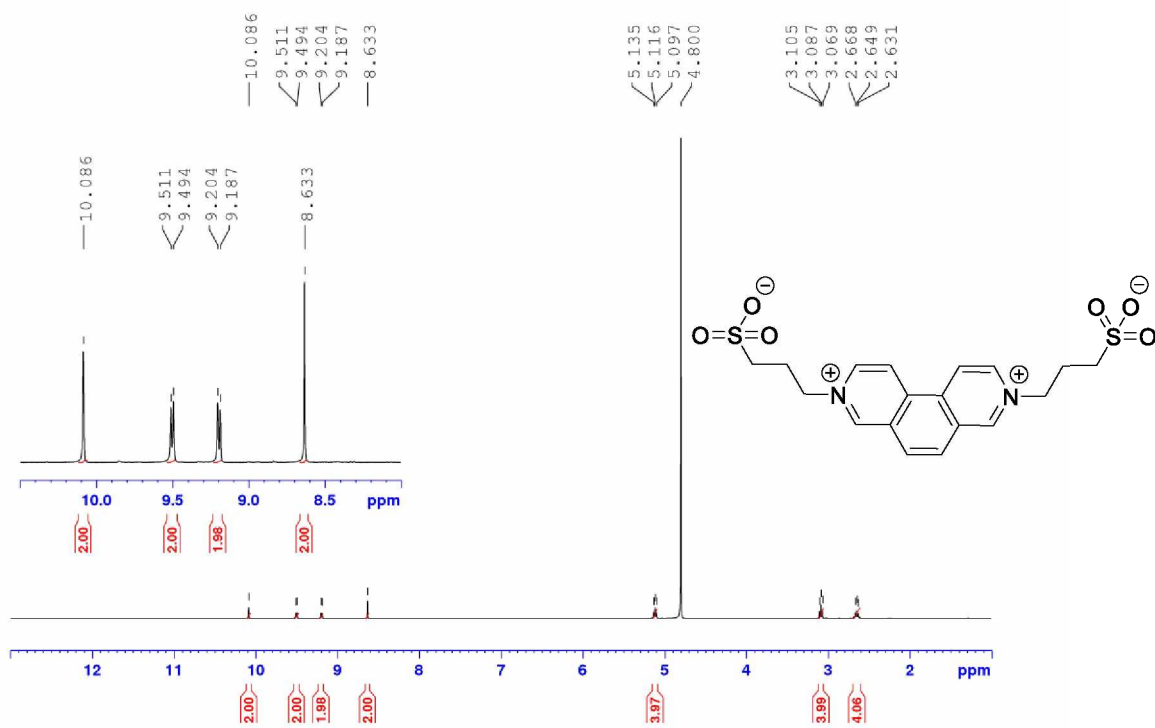
Příloha 38: ¹H-NMR (500 MHz, D₂O, 25 °C) spektrum sloučeniny 40c



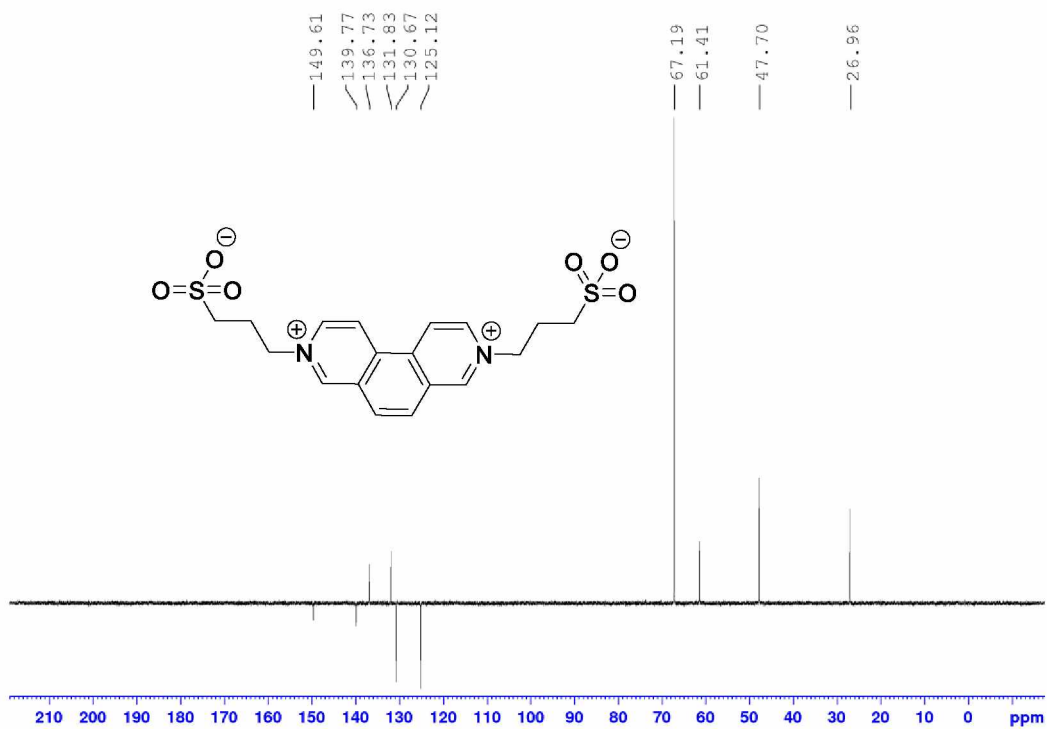
Příloha 39: ^{13}C -APT NMR (125 MHz, $\text{D}_2\text{O}/1,4$ -dioxan, 25 °C) spektrum sloučeniny **40c** (dioxan $\delta = 67,2$)



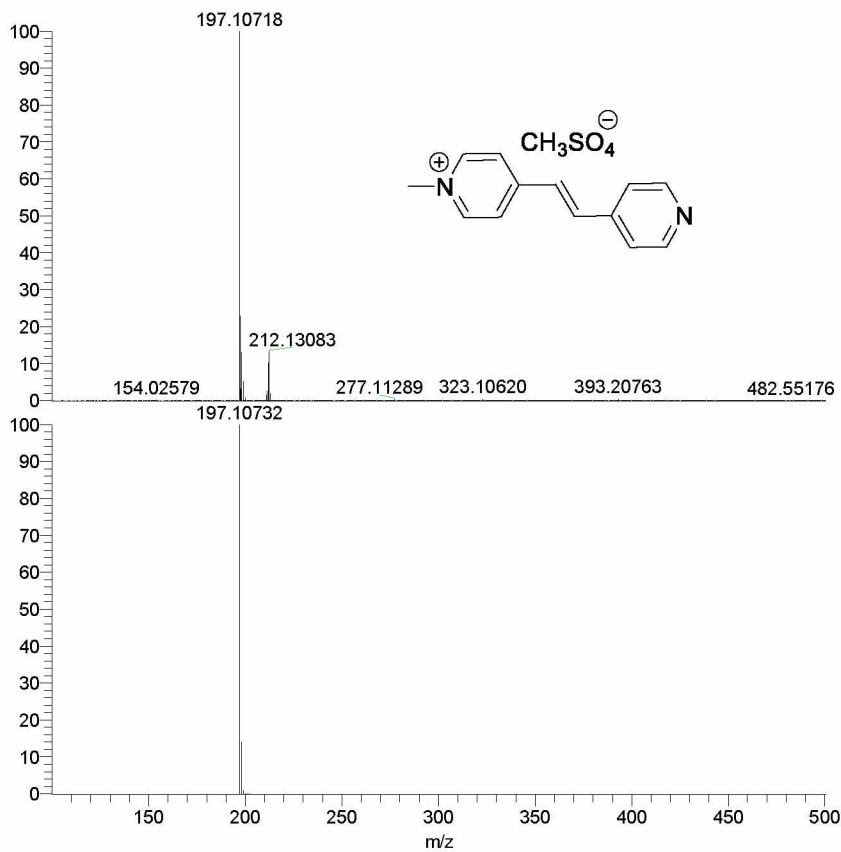
Příloha 40: HR-FT-MALDI-MS spektrum sloučeniny **40d**



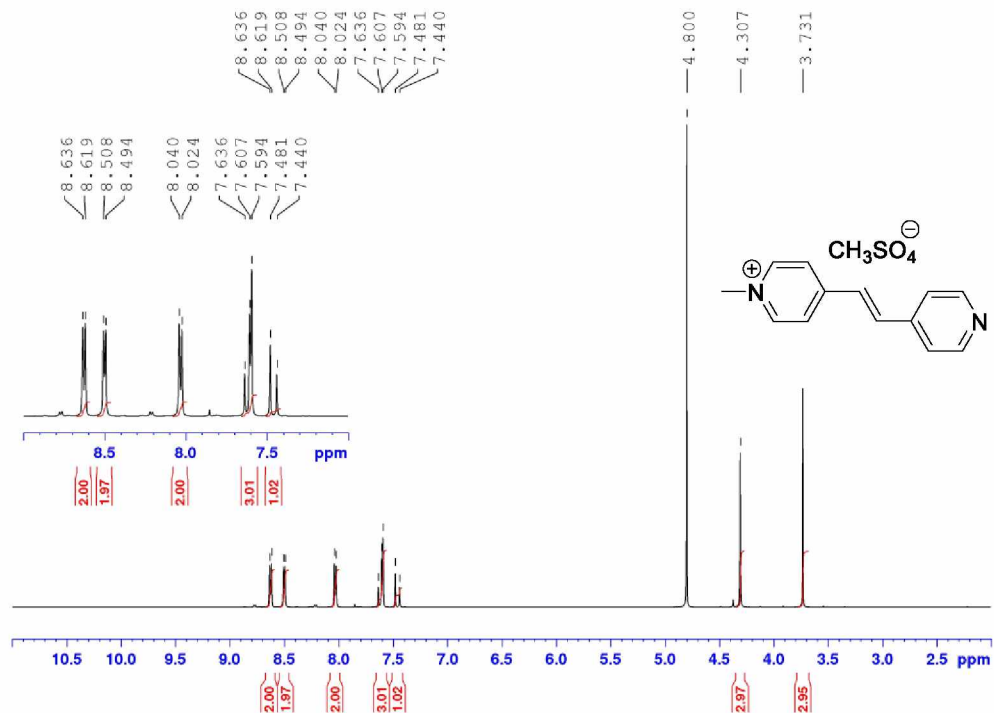
Příloha 41: $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, D_2O , 25 °C) spektrum sloučeniny **40d**



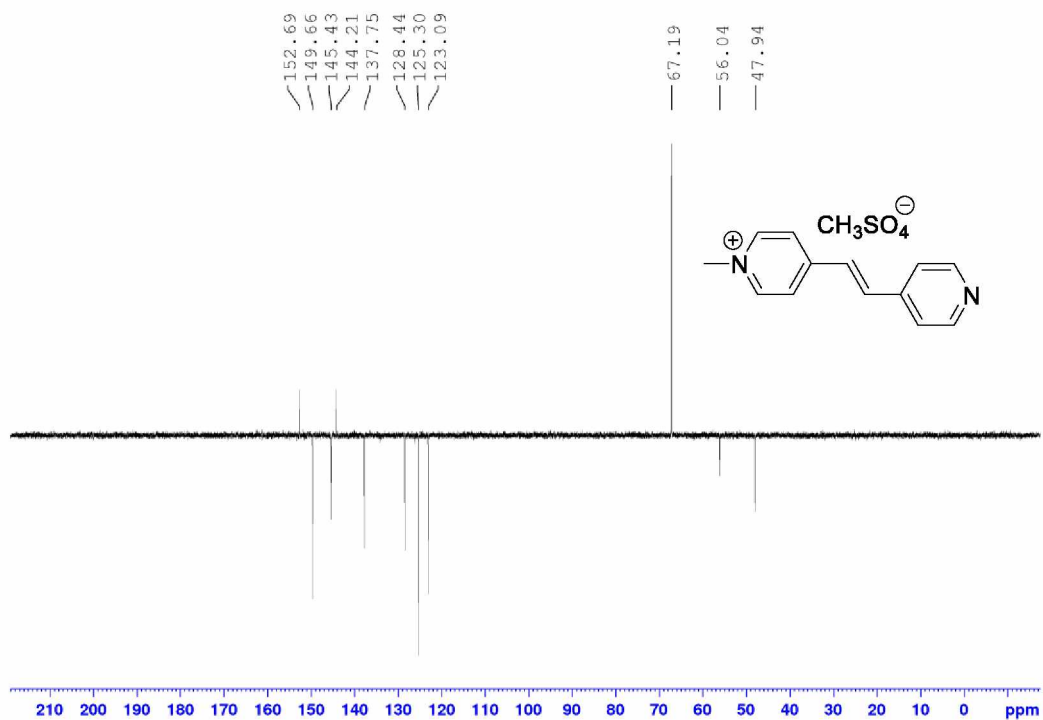
Příloha 42: $^{13}\text{C-APT NMR}$ (125 MHz, $\text{D}_2\text{O}/1,4\text{-dioxan}$, 25 °C) spektrum sloučeniny **40d** (dioxan $\delta = 67,2$)



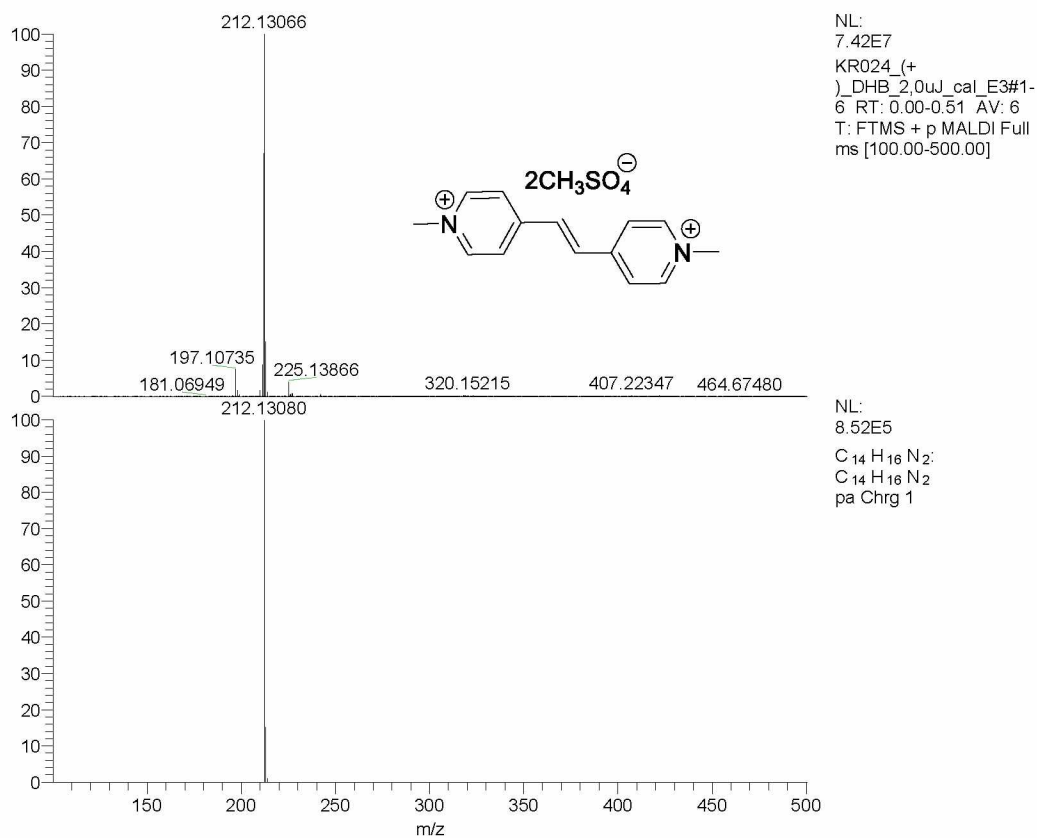
Příloha 43: HR-FT-MALDI-MS spektrum sloučeniny 43a



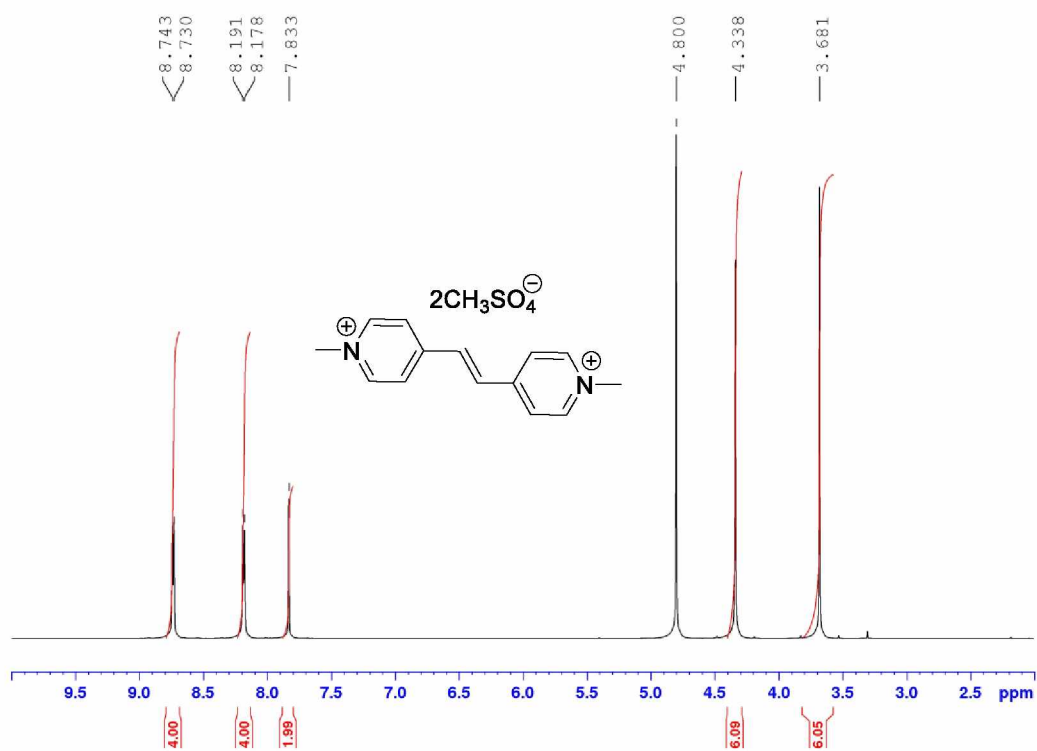
Příloha 44: ¹H-NMR (400 MHz, D₂O, 25 °C) spektrum sloučeniny 43a



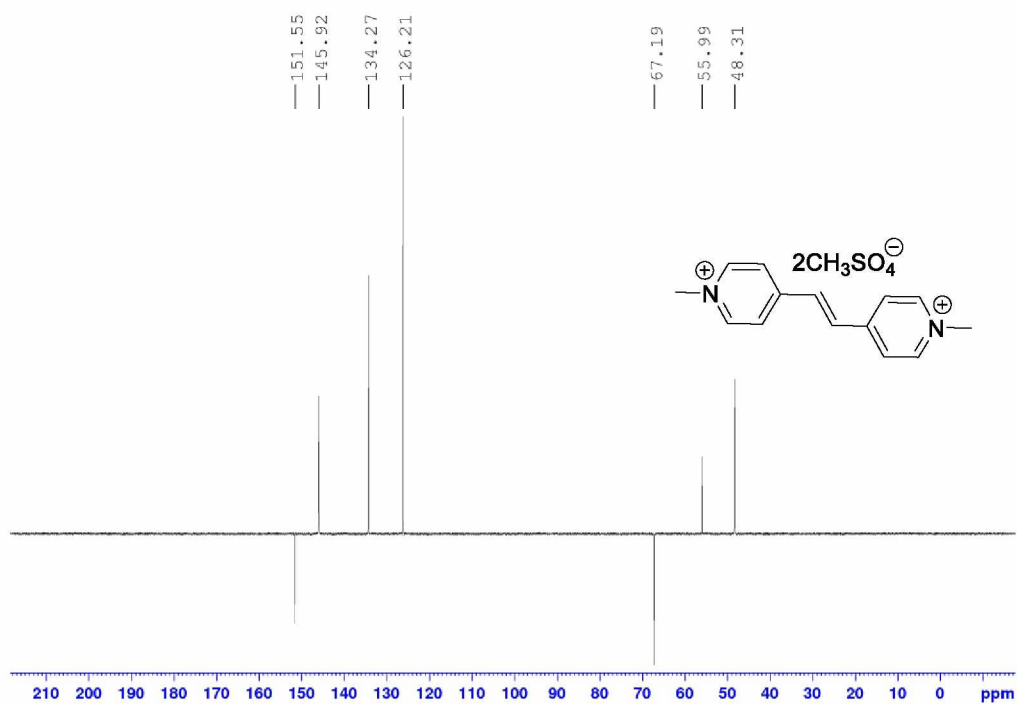
Příloha 45: ^{13}C -APT NMR (125 MHz, $\text{D}_2\text{O}/1,4$ -dioxan, 25 °C) spektrum sloučeniny **43a** (dioxan $\delta = 67,2$)



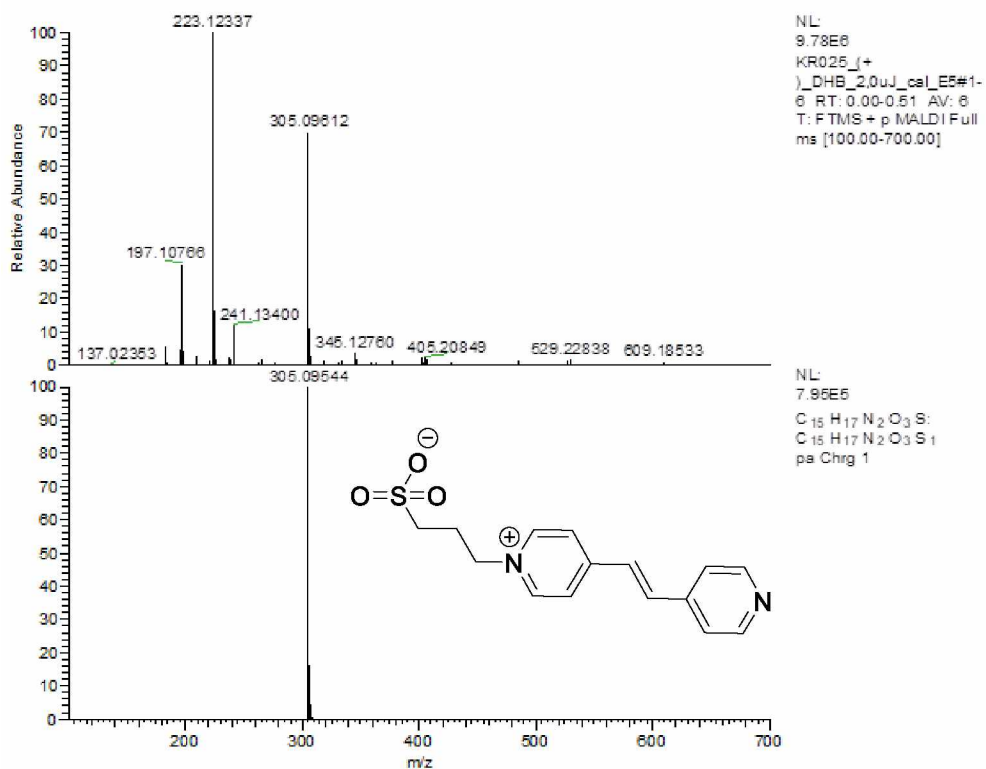
Příloha 46: HR-FT-MALDI-MS spektrum sloučeniny **43b**



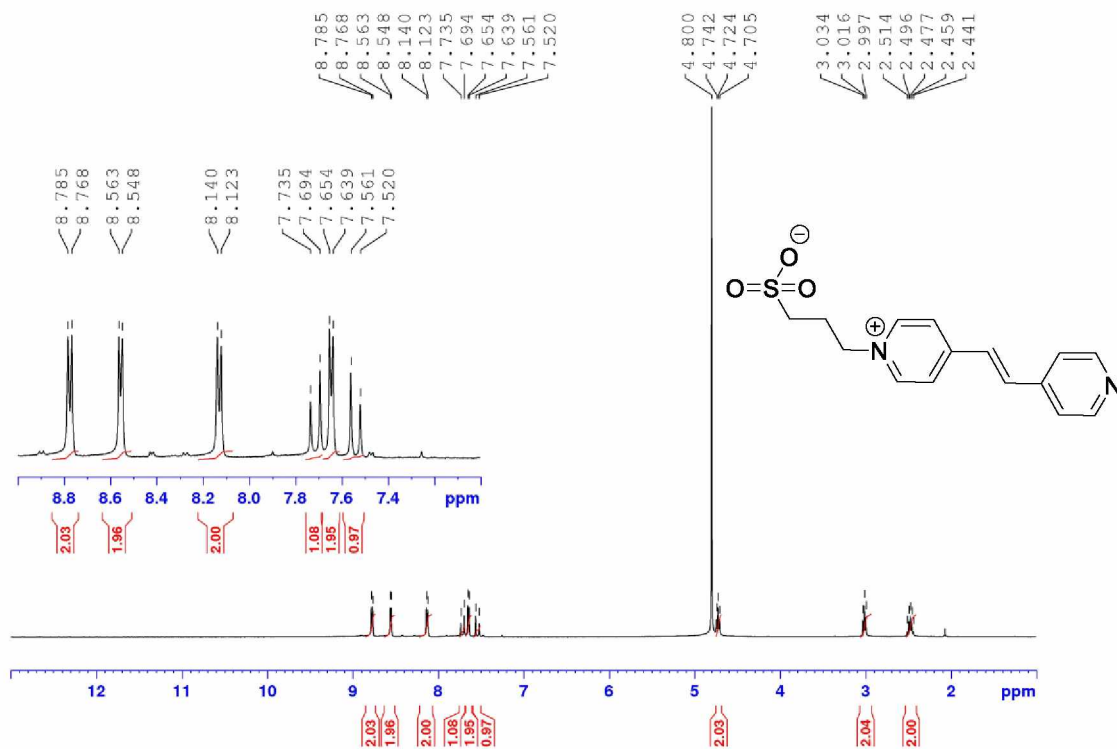
Příloha 47: $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, D_2O , 25 °C) spektrum sloučeniny **43b**

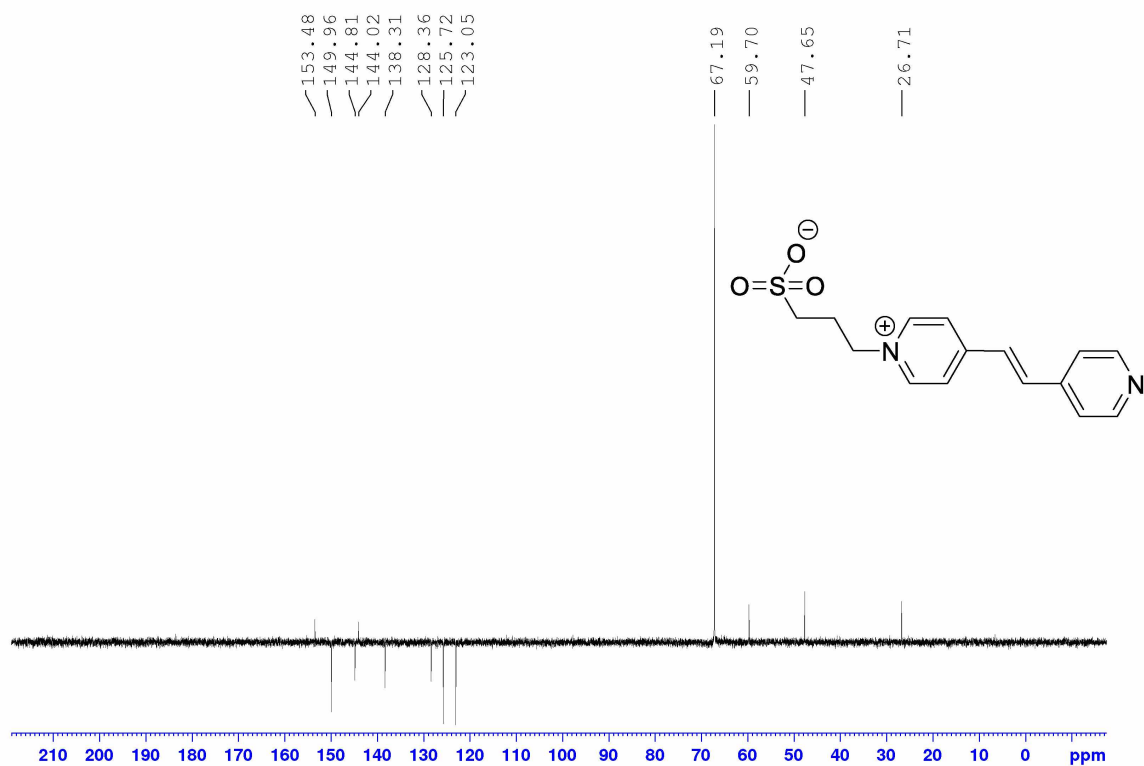


Příloha 48: $^{13}\text{C-APT NMR}$ (125 MHz, $\text{D}_2\text{O}/1,4\text{-dioxan}$, 25 °C) spektrum sloučeniny **43b** (dioxan $\delta = 67,2$)

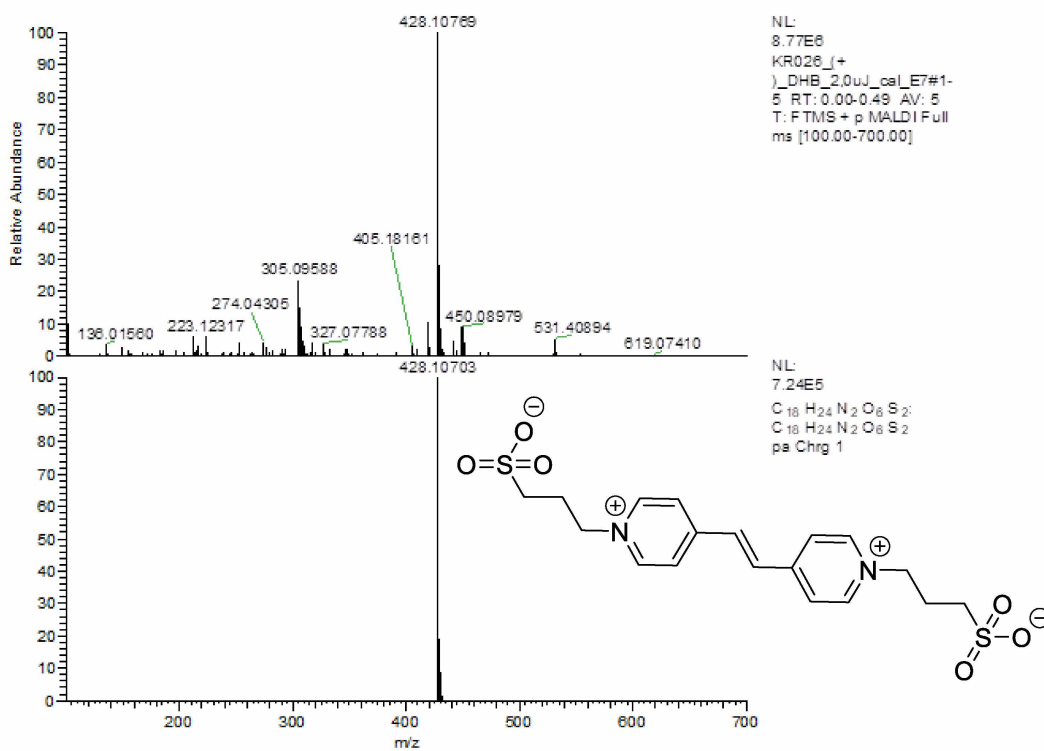


Příloha 49: HR-FT-MALDI-MS spektrum sloučeniny 43c

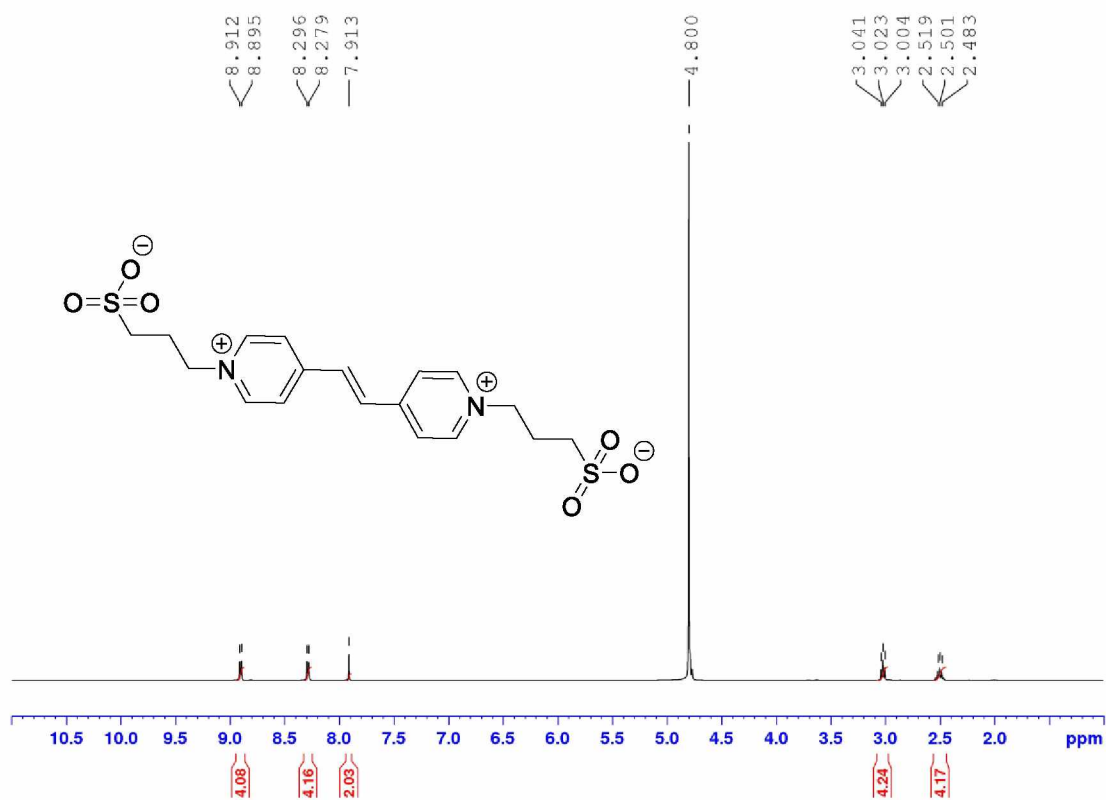
Příloha 50: ¹H-NMR (400 MHz, D₂O, 25 °C) spektrum sloučeniny 43c



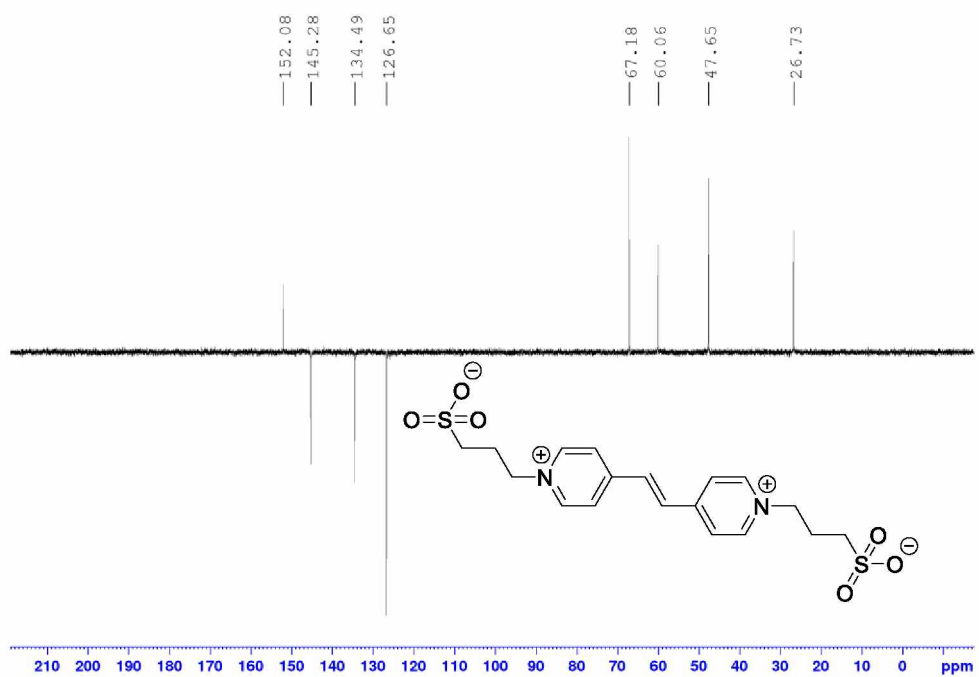
Příloha 51: ^{13}C -APT NMR (125 MHz, $\text{D}_2\text{O}/1,4$ -dioxan, 25 °C) spektrum sloučeniny 43c (dioxan $\delta = 67,2$)



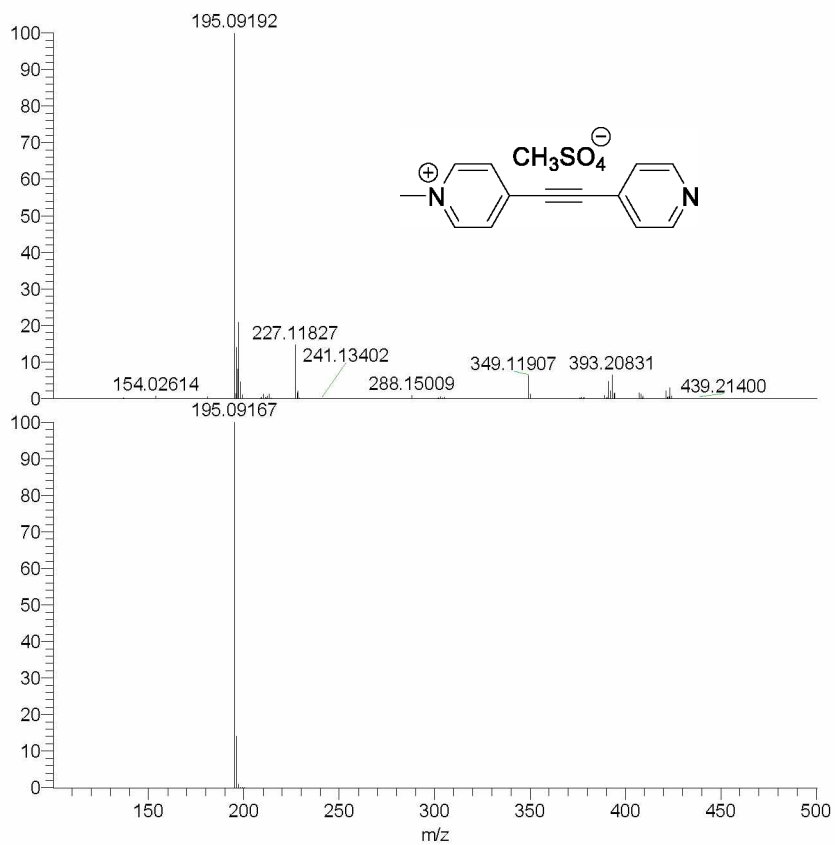
Příloha 52: HR-FT-MALDI-MS spektrum sloučeniny 43d



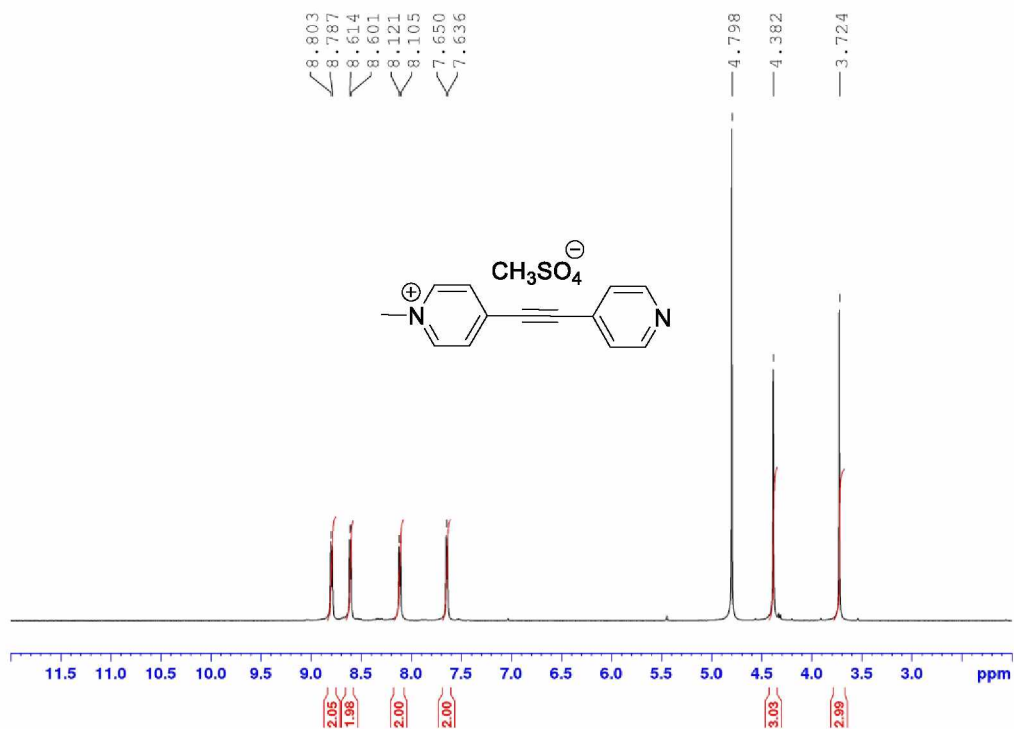
Příloha 53: ¹H-NMR (400 MHz, D₂O, 25 °C) spektrum sloučeniny **43d**

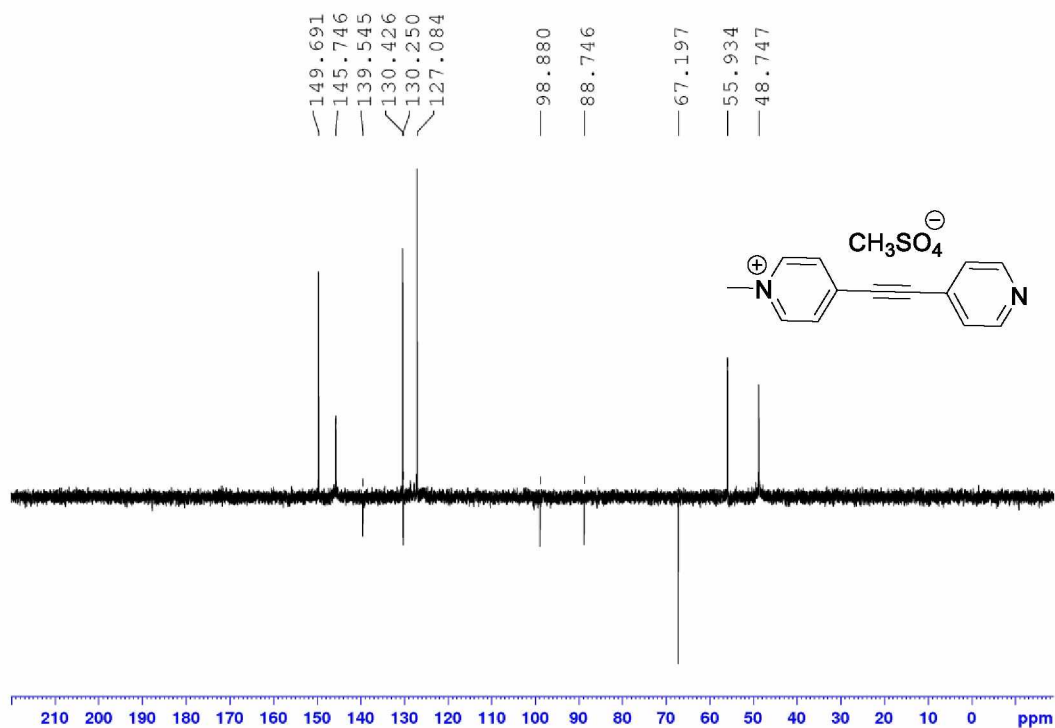


Příloha 54: ¹³C-APT NMR (100 MHz, D₂O/1,4-dioxan, 25 °C) spektrum sloučeniny **43d** (dioxan δ = 67,2)

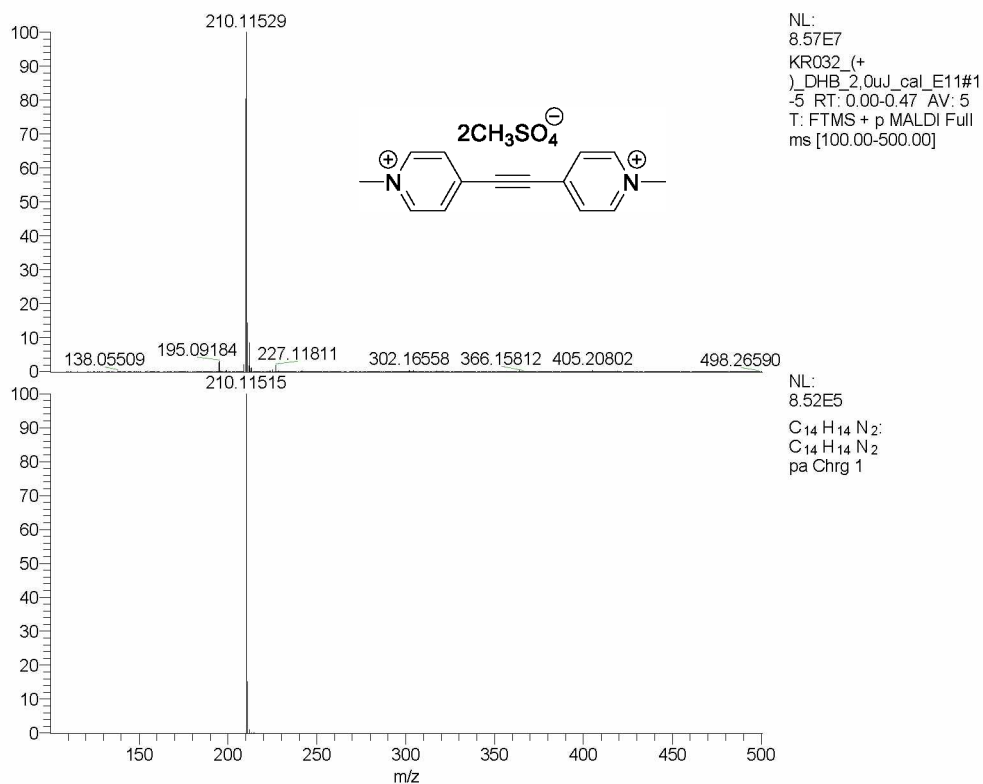


Příloha 55: HR-FT-MALDI-MS spektrum sloučeniny 46a

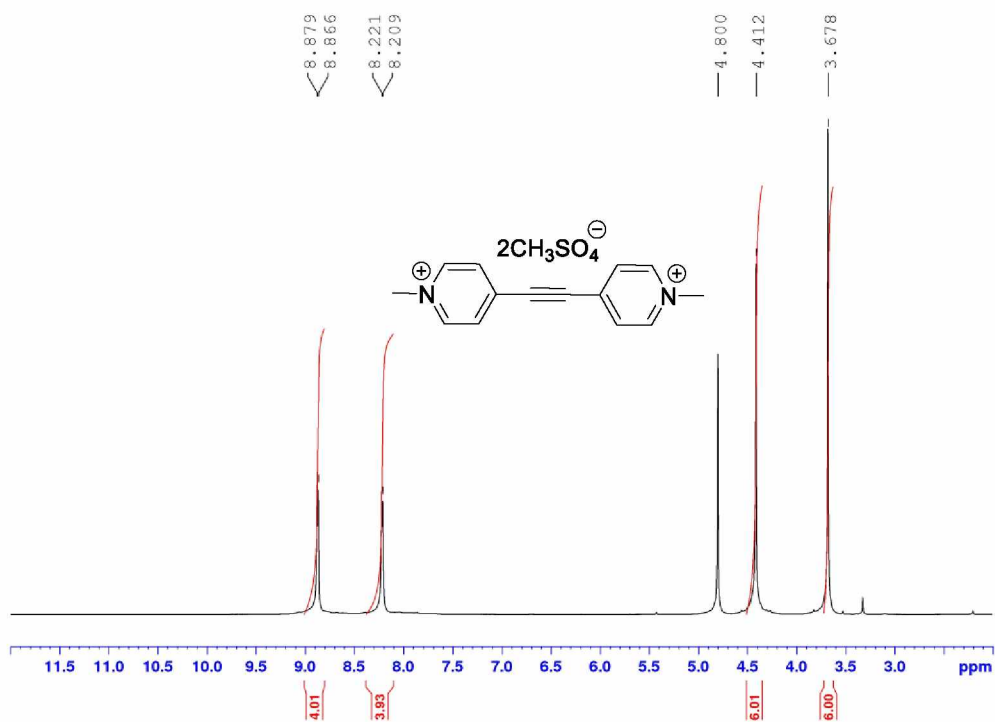
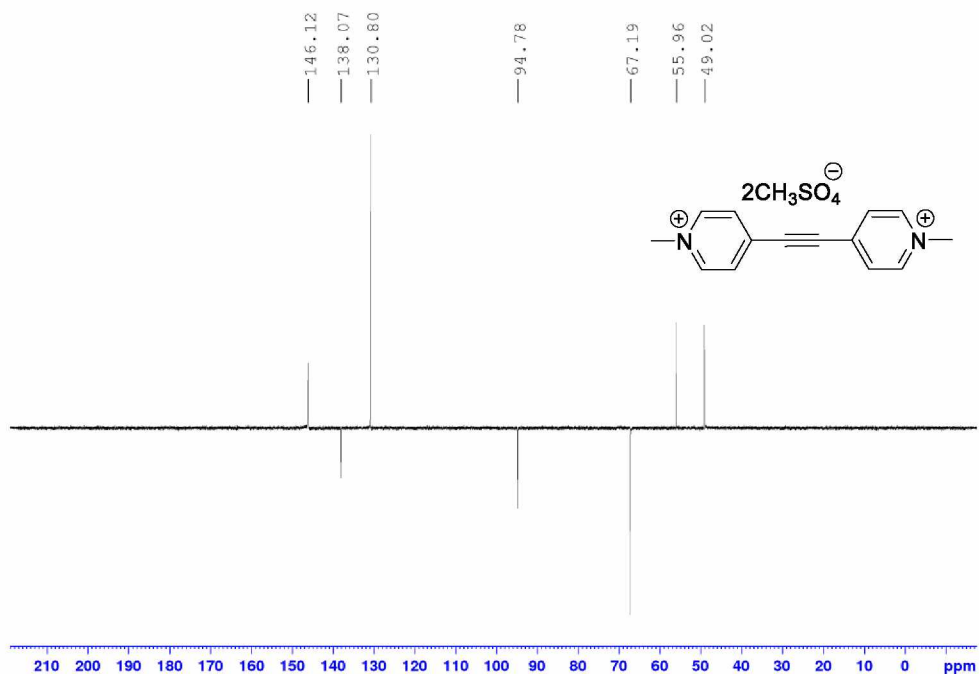
Příloha 56: ¹H-NMR (400 MHz, D₂O, 25 °C) spektrum sloučeniny 46a

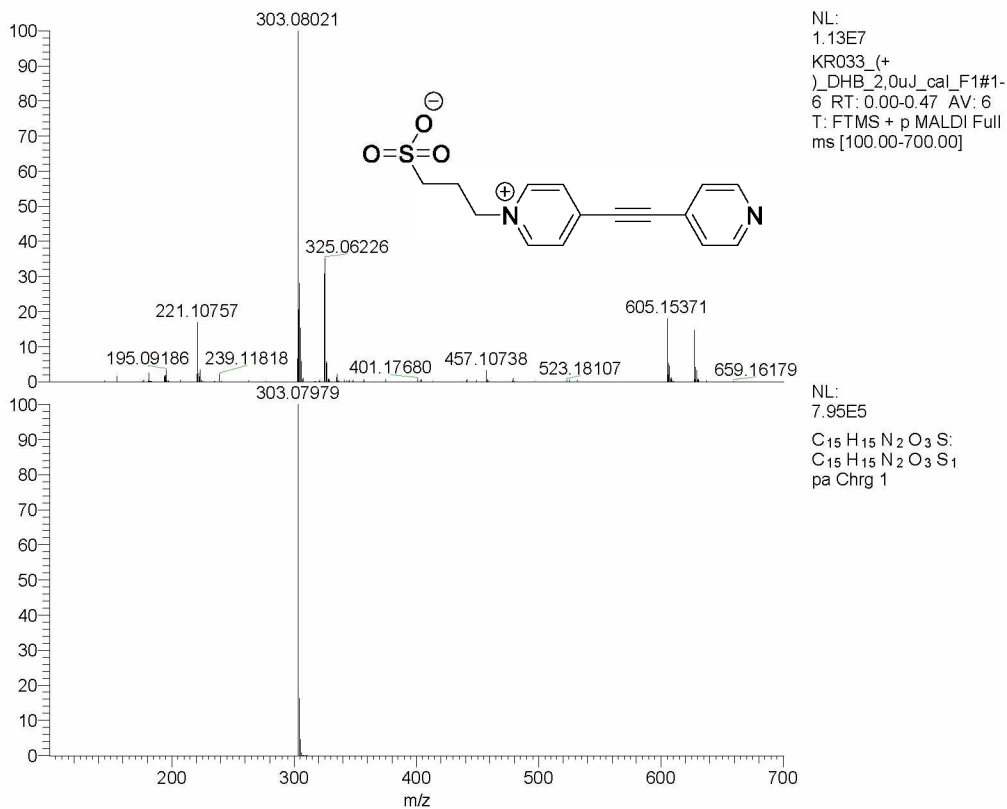


Příloha 57: ^{13}C -APT NMR (100 MHz, $\text{D}_2\text{O}/1,4$ -dioxan, 25 °C) spektrum sloučeniny **46a** (dioxan $\delta = 67,2$)

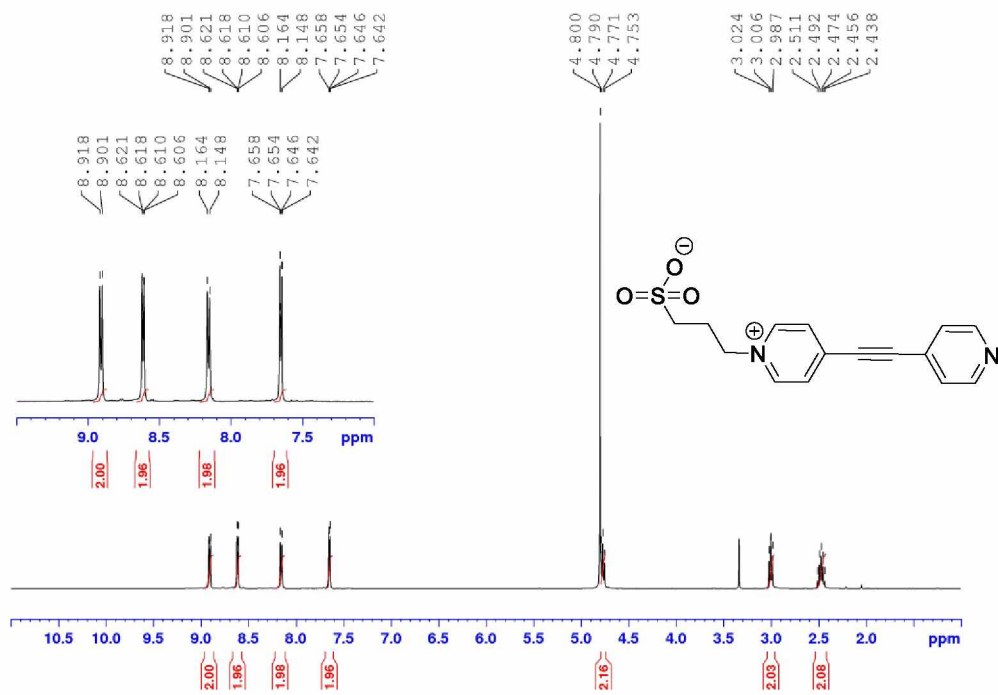


Příloha 58: HR-FT-MALDI-MS spektrum sloučeniny **46b**

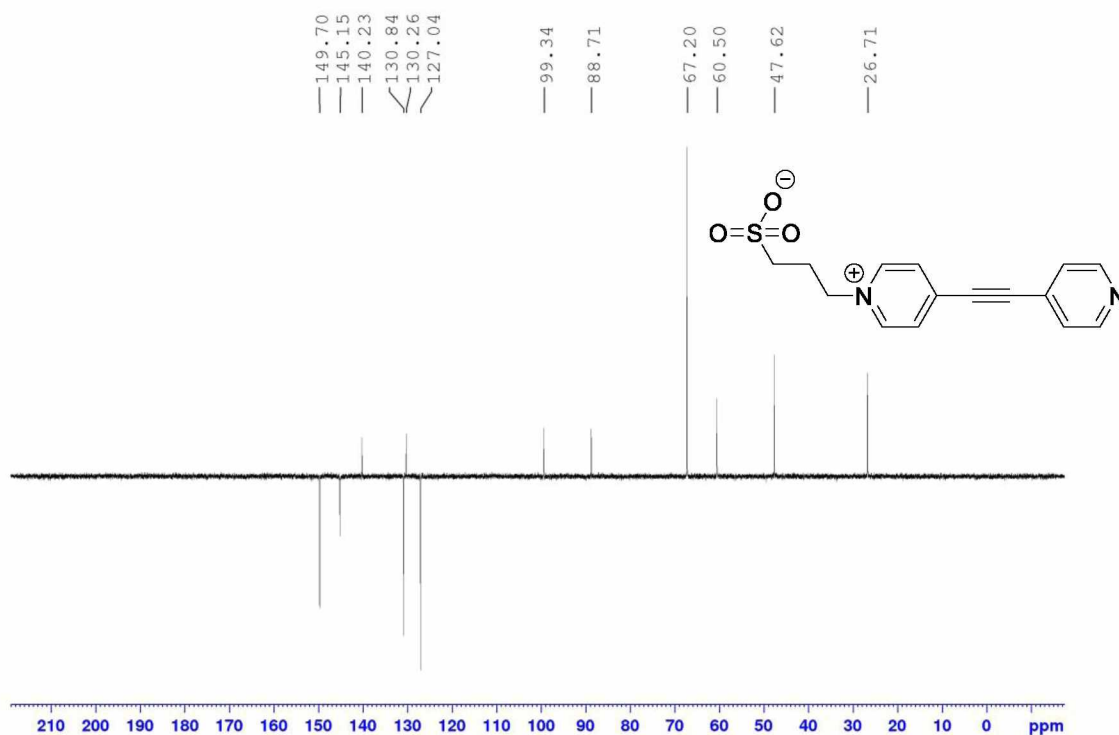
Příloha 59: $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, D_2O , 25 °C) spektrum sloučeniny **46b**Příloha 60: $^{13}\text{C-APT NMR}$ (125 MHz, $\text{D}_2\text{O}/1,4\text{-dioxan}$, 25 °C) spektrum sloučeniny **46b** (dioxan $\delta = 67,2$)



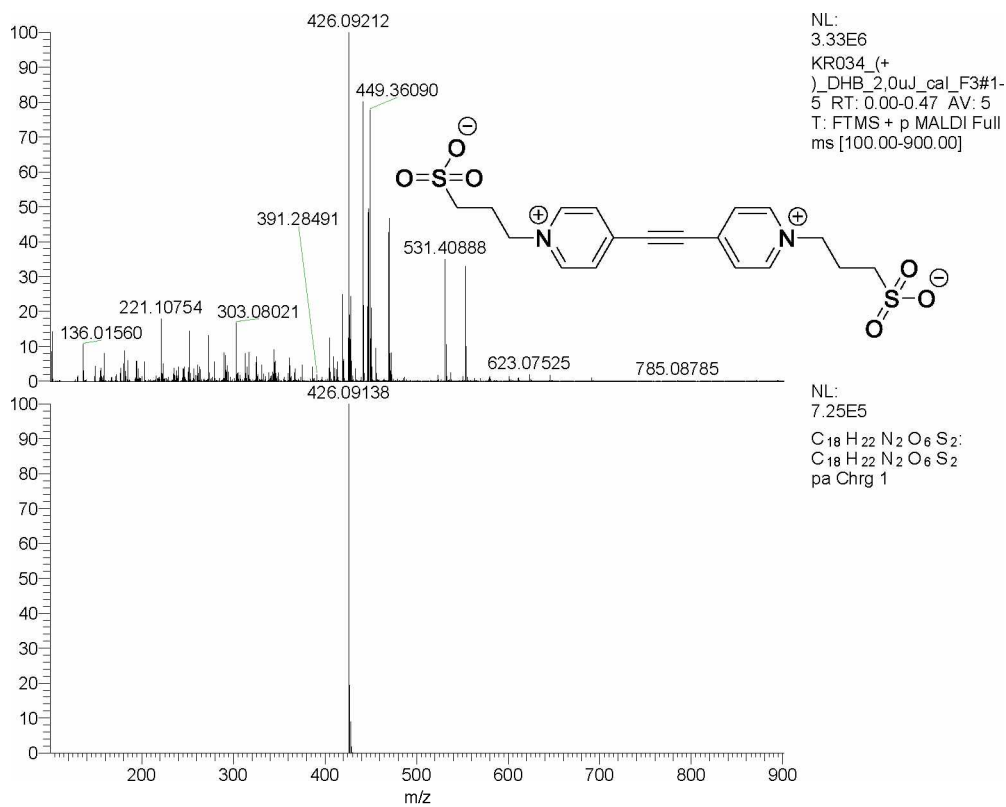
Příloha 61: HR-FT-MALDI-MS spektrum sloučeniny 46c



Příloha 62: ¹H-NMR (400 MHz, D₂O, 25 °C) spektrum sloučeniny 46c



Příloha 63: ¹³C-APT NMR (125 MHz, D₂O/1,4-dioxan, 25 °C) spektrum sloučeniny 46c (dioxan δ = 67,2)



Příloha 64: HR-FT-MALDI-MS spektrum sloučeniny 46d

ÚDAJE PRO KNIHOVNICKOU DATABÁZI

Název práce	Viologen a jeho strukturní analoga jako aktivní redoxní systémy pro organické průtočné baterie.
Autor práce	Kamil Rak
Obor	Organická chemie
Rok obhajoby	2020
Vedoucí práce	Ing. Milan Klikar, Ph.D.
Anotace	<p>Redoxní průtočná baterie je zařízením pro velkokapacitní uskladnění elektrické energie, tuto baterii je možné využít zejména ve spojení se solárními nebo větrnými elektrárnami. Moderním trendem u této baterie je využití elektrolytu založeného na organické molekule schopné vratné redoxní reakce. Největší pozornost je v dnešní době věnována organickým redoxním systémům nesoucím karboxylové funkční skupiny nebo heteroaromatická jádra. Mezi organické sloučeniny s nejvyšším komercializačním potenciálem patří bezesporu deriváty viologenu, tedy 4,4'-bipyridinia. Proto byla experimentální část této práce věnována zejména návrhu a přípravě nových redoxních systémů, které jsou do jisté míry analogií viologenu, a mohly by být využity jako nové organické elektrolyty v redoxní průtočné baterii. Z tohoto důvodu byla pozornost dále věnována primárním elektrochemickým testům. Tyto testy u několika cílových molekul odhalily reverzibilitu jejich redoxního procesu, což je základní podmínka pro následné testy v průtočných člancích. Rovněž byly provedeny testy chemické stability a rozpustnosti vybraných cílových sloučenin ve vodných elektrolytech.</p>
Klíčová slova	Redoxní průtočná baterie, elektrochemický článek, anolyt, katolyt, redoxní potenciál, cyklická voltametrie, viologen