

UNIVERZITA PARDUBICE
FAKULTA CHEMICKO-TECHNOLOGICKÁ

DIPLOMOVÁ PRÁCE

2021

Monika Grygarová

Univerzita Pardubice

UNIVERZITA PARDUBICE
FAKULTA CHEMICKO-TECHNOLOGICKÁ

Heterocyklické elektrolyty pro redoxní průtočné
baterie

Bc. Monika Grygarová

Diplomová práce

2022

Univerzita Pardubice
Fakulta chemicko-technologická
Akademický rok: 2021/2022

ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE

(projektu, uměleckého díla, uměleckého výkonu)

Jméno a příjmení: **Bc. Monika Grygarová**
Osobní číslo: **C20576**
Studijní program: **N1407 Chemie**
Studijní obor: **Organická chemie**
Téma práce: **Heterocyklické elektrolyty pro redoxní průtočné baterie**
Téma práce anglicky: **Heterocyclic electrolytes for redox-flow batteries**
Zadávací katedra: **Ústav organické chemie a technologie**

Zásady pro vypracování

1. Provedte literární rešerši heterocyklických elektrolytů pro redoxní průtočné baterie.
2. Syntetizujte alespoň tři vybrané deriváty s aziniovým skeletem jako redoxním centrem.
3. Vyvoďte základní vztahy typu struktura-elektrochemická aktivita.
4. Výsledky zpracujte formou závěrečné práce v souladu se Směrnicí UPCE č. 7/2019 „Pravidla pro odevzdávání, zveřejňování a formální úpravu závěrečných prací“ v platném znění.

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

Seznam doporučené literatury:

Veškerá dostupná odborná literatura.

Vedoucí diplomové práce: **prof. Ing. Filip Bureš, Ph.D.**
Ústav organické chemie a technologie

Školitel specialista diplomové práce: **Ing. Zuzana Burešová, Ph.D.**
Ústav organické chemie a technologie

Datum zadání diplomové práce: **28. února 2022**

Termín odevzdání diplomové práce: **6. května 2022**

prof. Ing. Petr Kalenda, CSc. v.r.
děkan

L.S.

prof. Ing. Miloš Sedlák, DrSc. v.r.
vedoucí katedry

V Pardubicích dne 28. února 2022

Prohlašuji:

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

Byla jsem seznámena s tím, že se na moji práci vztahují práva a povinnosti vyplývající ze zákona č. 121/2000 Sb., o právu autorském, o právech souvisejících s právem autorským a o změně některých zákonů (autorský zákon), ve znění pozdějších předpisů, 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. 7/2019 Pravidla pro odevzdávání, zveřejňování a formální úpravu závěrečných prací, ve znění pozdějších dodatků, bude práce zveřejněna prostřednictvím Digitální knihovny Univerzity Pardubice.

V Pardubicích dne 10. 3. 2021

Monika Grygarová

Poděkování

Na tomto místě bych velmi ráda poděkovala svému vedoucímu práce prof. Ing. Filipu Burešovi, Ph.D. za odborné vedení, rady, trpělivost, vstřícný přístup a čas strávený při konzultaci této práce. Dále bych chtěla poděkovat své školitelce Ing. Zuzaně Burešové Ph.D. za cenné rady a podporu, Ing. Milanu Klikarovi Ph.D. za měření cyklické voltametrie, Ing. Patriku Paříkovi Ph.D. za měření ^1H a ^{13}C -NMR spekter a všem členům pátého patra ÚOChT za veškerou pomoc a příjemné pracovní prostředí.

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

Pro vyrovnání kolísavé produkce energie z obnovitelných zdrojů jsou v posledních letech velmi diskutovány možnosti ukládání energie ve velkokapacitních bateriích. Díky své nízké ceně a nízkým dopadům na životní prostředí jsou organické redoxní průtočné baterie lákavou moderní alternativou. V návaznosti na úspěšný organický elektrolyt na bázi methylviologenu byla navržena struktura a ověřena syntéza dvou nových elektrolytů s 2,5-thenilenovou jednotkou a dvěma periferními pyridinii. Oba deriváty jsou rozpustné ve vodných elektrolytech a z primárních elektrochemických testů byla zjištěna reverzibilita redoxního procesu jednoho z nich. Tento derivát vykazuje dostatečnou stabilitu v kyselém a neutrálním prostředí a jeví se jako slibný anolyt redoxních průtočných baterií. Rovněž byla identifikována jeho nezvykle výrazná fluorescence ve vodném prostředí.

KLÍČOVÁ SLOVA

Redoxní průtočná baterie, elektrolyt, pyridinium, thiofen, methylviologen, cyklická voltametrie.

TITLE

Heterocyclic electrolytes for redox flow batteries

ANNOTATION

In order to compensate the fluctuating energy production from renewable resources, large-capacity batteries have been widely discussed in recent years. Due to their low cost and low environmental impact, organic redox flow batteries represent a tempting and modern alternative. In respect to the most successful organic electrolyte – methylviologen, design and synthesis of two novel derivatives bearing 2,5-thienylene central unit and two peripheral pyridinium pendants have been accomplished. Both derivatives are water-soluble and their preliminary electrochemical testing revealed reversible redox process for one electrolyte. This derivative is stable in acid and neutral media and seems to be very promising anolyte for redox flow batteries. Moreover, its unusually strong fluorescence in aqueous media has been identified.

KEYWORDS

Redox flow battery, electrolyte, pyridinium, thiophene, methyl viologen, cyclic voltammetry.

OBSAH

1.	TEORETICKÁ ČÁST	18
1.1	Princip RPB	18
1.2	Membrána	20
1.3	Podpůrný elektrolyt	21
1.4	Elektrody	21
1.5	Složení elektrolytů	22
1.6	Redoxně aktivní pár	22
1.7	Potenciály dosažitelné v různých rozpouštědlech	24
1.8	Vodné vs. nevodné elektrolyty	24
1.8.1	Vodné elektrolyty	24
1.8.2	Nevodné elektrolyty	25
1.9	Redoxně aktivní látky určené pro nevodné prostředí	26
1.9.1	Nitroxidové radikály	26
1.9.2	Metaloceny	26
1.9.3	Chinony	27
1.9.4	Redoxně aktivní materiál na bázi polymeru	28
1.10	Redoxně aktivní látky určené pro vodné prostředí	30
1.10.1	Ferrocen	30
1.10.2	TEMPO substituovaný v poloze 4	30
1.10.3	Chinony	31
1.10.4	Dusíkaté heterocyklické deriváty	33
2.	EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST	38
2.1	Obecné metody	38
2.2	Syntéza sloučeniny 22	40
2.3	Syntéza sloučeniny 23	40

2.4	Syntéza sloučeniny 24	41
2.5	Syntéza sloučeniny 1	41
2.6	Syntéza sloučeniny 25	41
2.7	Syntéza sloučeniny 26	42
2.7.1	Metoda A	42
2.7.2	Metoda B	42
2.8	Syntéza sloučeniny 27	43
2.9	Syntéza sloučeniny 28	43
2.10	Syntéza sloučeniny 3	43
2.11	Syntéza sloučeniny 29	44
2.12	Příprava sloučeniny 30	44
2.12.1	Metoda A	44
2.12.2	Metoda B	44
2.13	Syntéza sloučeniny 31	45
2.14	Pokusy o přípravu sloučeniny 32	45
2.14.1	Metoda A	45
2.14.2	Metoda B	46
2.14.3	Metoda C	46
2.14.4	Metoda D	46
2.14.5	Metoda E	46
2.15	Pokus o přípravu sloučeniny 33	47
3.	VÝSLEDKY A DISKUZE.....	48
3.1	Design elektrolytu	48
3.2	Syntéza	48
3.2.1	Příprava sloučeniny 22	48
3.2.2	Příprava sloučeniny 26	49
3.2.3	Snaha o přípravu sloučeniny 32	50

3.2.4	Snaha o přípravu sloučeniny 33	51
3.2.5	Příprava cílových sloučenin 1 a 3	52
3.3	Strukturní analýza.....	53
3.4	Elektrochemické testování.....	56
3.5	Stabilita sloučenin 1 a 3 v elektrolytech o různém pH.....	61
3.6	Rozpustnost sloučenin 1 a 3 ve vodných roztocích.....	63
3.7	Optické vlastnosti	64
4.	ZÁVĚR.....	66
5.	ZDROJE	67
6.	PŘÍLOHY	70

SEZNAM SCHÉMAT, OBRÁZKŮ A PŘÍLOH

Obrázek 1. Struktura cílových molekul 1–3 v analogii s původním tripiridiumaminem 4	17
Obrázek 2. Obecné schéma RPB. ^[12]	19
Obrázek 3. Příklady redox aktivních polymerů s vloženými skupinami a závěsný polymer.	28
Obrázek 4. Polymerizovaný viologen a TEMPO.	29
Obrázek 5. Vybrané deriváty antrachinonů využitelných pro RPB.....	32
Obrázek 6. N,N'-Disubstituované bipyridiniové deriváty.	34
Obrázek 7. MV kvarternizovaný periferní amoniou solí obsahující π můstek.	35
Obrázek 8. Vybrané příklady aziniových solí pro RPB.....	35
Obrázek 9. Elektrolyty na bázi bipyridinia a bipyrimidinia.....	36
Obrázek 10. Dipyridiniové sloučeniny s prodlouženým konjugovaným π -systémem.	48
Obrázek 11. ¹ H-NMR (500 MHz, D ₂ O, 25 °C) spektrum sloučeniny 1	53
Obrázek 12. ¹ H-NMR (500 MHz, D ₂ O, 25 °C) spektrum sloučeniny 1 , aromatická část.	54
Obrázek 13. ¹ H-NMR (500 MHz, D ₂ O, 25 °C) spektrum sloučeniny 1 , alifatická část.	54
Obrázek 14. ¹³ C-APT NMR (125 MHz, D ₂ O, 25 °C) spektrum sloučeniny 1	55
Obrázek 15. Experimentální (nahore) a simulované HR-FT-MALDI-MS spektrum sloučeniny 23	56
Obrázek 16. Cyklické voltamogramy zachycující první redukční proces pro sloučeniny 1 a 3 v kyselém elektrolytu při skenovací rychlosti 100 mVs ⁻¹	57
Obrázek 17. Cyklické voltamogramy zachycující první redukční procesy u sloučenin 1 a 3 v neutrálním elektrolytu při skenovací rychlosti 100 mVs ⁻¹	59
Obrázek 18. Opakované cyklení sloučeniny 1 v rámci první a druhé redukce v neutrálním elektrolytu při skenovací rychlosti 100 mVs ⁻¹	60
Obrázek 19. Srovnání CV diagramů sloučeniny 1 a mateřského <i>N</i> -sulfatopropylviologenu. .	61
Obrázek 20. Stabilita sloučeniny 1 (vlevo) a 3 (vpravo) v elektrolytech o různém pH.....	62
Obrázek 21. ¹ H-NMR (500 MHz, D ₂ O, 25 °C) spektrum sloučeniny 1 v D ₂ O (nahore) a 1 M NaOH (dole).	62
Obrázek 22. ¹ H-NMR (500 MHz, D ₂ O, 25 °C) spektrum sloučeniny 3 v D ₂ O (nahore) a 1 M NaOH (dole).	63
Obrázek 23. UV-VIS absorpční (vlevo) a emisní (vpravo) spektra sloučenin 1 a 3 v H ₂ O. ..	64
Obrázek 25. Experimentální (nahore) a simulované (dole) HR-FT-MALDI-MS spektrum sloučeniny 22	70

Obrázek 26. $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3 , 25 °C) spektrum sloučeniny 22 .	71
Obrázek 27. $^{13}\text{C-APT NMR}$ (125 MHz, CDCl_3 , 25 °C) spektrum sloučeniny 22 .	71
Obrázek 28. Experimentální (nahore) a simulované HR-FT-MALDI-MS spektrum sloučeniny 23 .	72
Obrázek 29. $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, D_2O , 25 °C) spektrum sloučeniny 23 .	72
Obrázek 30. $^{13}\text{C-APT NMR}$ (125 MHz, D_2O , 25 °C) spektrum sloučeniny 23 .	73
Obrázek 31. Experimentální (nahore) a simulované HR-FT-MALDI-MS spektrum sloučeniny 24 .	73
Obrázek 32. $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, D_2O , 25 °C) spektrum sloučeniny 24 .	74
Obrázek 33. $^{13}\text{C-APT NMR}$ (125 MHz, D_2O , 25 °C) spektrum sloučeniny 24 .	74
Obrázek 34. $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, D_2O , 25 °C) spektrum sloučeniny 1 .	75
Obrázek 35. $^{13}\text{C-APT NMR}$ (125 MHz, D_2O , 25 °C) spektrum sloučeniny 1 .	75
Obrázek 36. Experimentální (nahore) a simulované HR-FT-MALDI-MS spektrum sloučeniny 26 .	76
Obrázek 37. $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, DMSO-d_6 , 25 °C) spektrum sloučeniny 26 .	76
Obrázek 38. $^{13}\text{C-APT NMR}$ (125 MHz, DMSO-d_6 , 25 °C) spektrum sloučeniny 26 .	77
Obrázek 39. Experimentální (nahore) a simulované HR-FT-MALDI-MS spektrum sloučeniny 27 .	77
Obrázek 40. $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, D_2O , 25 °C) spektrum sloučeniny 27 .	78
Obrázek 41. $^{13}\text{C-APT NMR}$ (125 MHz, D_2O , 25 °C) spektrum sloučeniny 27 .	78
Obrázek 42. Experimentální (nahore) a simulované HR-FT-MALDI-MS spektrum sloučeniny 28 .	79
Obrázek 43. $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, D_2O , 25 °C) spektrum sloučeniny 28 .	79
Obrázek 44. $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, D_2O , 25 °C) spektrum sloučeniny 3 .	80
Obrázek 45. $^{13}\text{C-APT NMR}$ (125 MHz, D_2O , 25 °C) spektrum sloučeniny 3 .	80
Obrázek 46. Experimentální (nahore) a simulované HR-FT-MALDI-MS spektrum sloučeniny 30 .	81
Obrázek 47. $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, DMSO-d_6 , 25 °C) spektrum sloučeniny 30 .	81
Obrázek 48. $^{13}\text{C-APT NMR}$ (125 MHz, DMSO-d_6 , 25 °C) spektrum sloučeniny 30 .	82
Schéma 1. Příklad oxidace a redukce viologenu (5a), TEMPO (6a), ferrocenu (7a) a chinonu (8).	23
Schéma 2. Redoxní reakce TEMPO/Li průtočné baterie.	26
Schéma 3. Redoxní reakce ferrocen/Li průtočné baterie.	27

Schéma 4. Redoxní reakce Chinon/Li průtočné baterie.	28
Schéma 5. Redoxní reakce FcNCl/MV průtočné baterie.....	30
Schéma 6. Redoxní reakce 4-OH-TEMPO/MV průtočné baterie.	30
Schéma 7. Redoxní reakce průtočné baterie 4-COONa-TEMPO/sultonovaný MV.	31
Schéma 8. Redoxní reakce AQDS/Br průtočné baterie.....	32
Schéma 9. Dvoustupňová redukce MV za vzniku chinonu.	33
Schéma 10. Redoxní reakce MV/jodid průtočné baterie.	34
Schéma 11. Syntéza sloučeniny 22	48
Schéma 12. Syntéza sloučeniny 26	49
Schéma 13. Syntéza sloučeniny 25	49
Schéma 14. Syntéza sloučeniny 26	49
Schéma 15. První pokus o přípravu sloučeniny 29	50
Schéma 16. Další pokusy o přípravu sloučeniny 32	50
Schéma 17. Příprava sloučeniny 32 Knoevenagelovou kondenzací.	51
Schéma 18. Příprava sloučeniny 32 Knoevenagelovou kondenzací.	51
Schéma 19. Pokus o syntézu sloučeniny 33	52
Schéma 20. Kvarternizace pyridiniových sloučenin.	52

SEZNAM ZKRATEK

ACN – Acetonitril

AcOH – Kyselina octová

AQ – Antrachinon

AQDG – 9,10-Antrachinon-2,7-sulfonová kyselina

CE – Coulumbická účinnost

DIPEA – *N,N*-Diisopropylethylamin

DMA - Dimethylacetamid

DME – 1,2-Dimethoxyethan

DMF – *N,N*-Dimethylformamid

DMS - Dimethylsulfát

DMSO - Dimethylsulfoxid

MV - Methylviologen

NT - Nitromethan

NVRPB – Nevodná redoxní průtočná baterie

PC – 4-Methyl-1,3-dioxan-2-on

PFSA – Perfluorsulfonová kyselina

RPB – Redoxní průtočná baterie

SPEEK – Sulfonový polyetherketon

TEMPO – (2,2,6,6-Tetramethylpiperidin-1-yl)oxyl

THF - Tetrahydrofuran

TMS – Sulfolan

VRPB – Vodné redoxní průtočné baterie

CÍLE PRÁCE

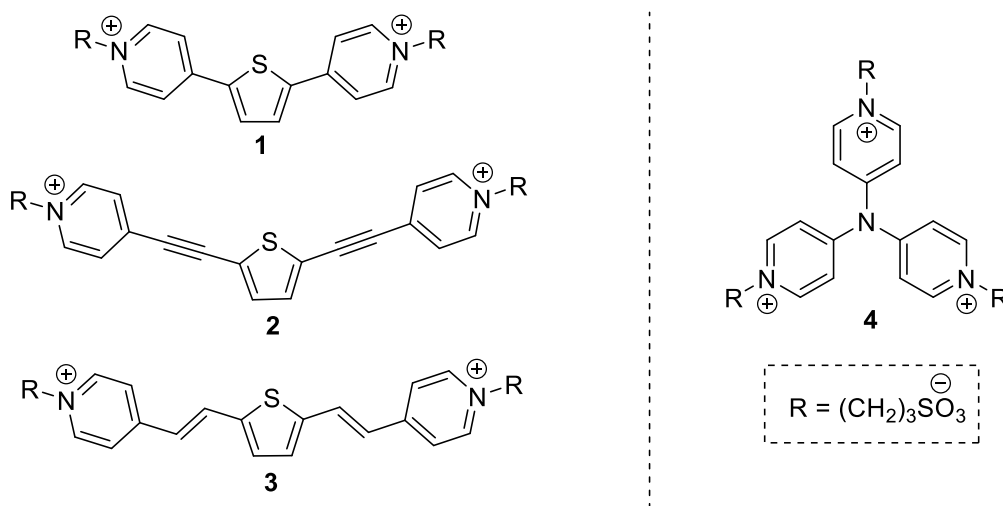
- Literární rešerše současného stavu poznání v oblasti organických elektrolytů pro redoxní průtočné baterie.
- Příprava nových dipyridinium derivátů s 2,5-thienyl a eventuálně dalšími π -můstky.
- Základní fyzikálně-organická charakterizace cílových sloučenin a intermediátů.
- Elektrochemická analýza připravených azinií a vyvození základních vztahů typu struktura-vlastnosti.
- Sepsání závěrečné práce.

ÚVOD

Předmětem této diplomové práce je problematika organických redoxních průtočných baterií (RPB). RPB upoutaly v poslední době velkou pozornost z důvodu využitelnosti obnovitelných zdrojů a s tím související kolísající dodávky elektrické energie. Závislost na vnějších faktorech jako je vítr nebo sluneční záření způsobuje, že poptávka je buď převýšena, nebo není pokryta. Pro vyrovnání těchto výkyvů je jedním z možných řešení skladování energie na principu tepelných, mechanických nebo elektrochemických mechanismů. Tradiční baterie mají velmi krátkou dobu vybíjení, a proto nesplňují požadavky na udržení pravidelného výkonu větrných nebo solárních elektráren. Aktuálně diskutovanou možností jsou právě tzv. redoxní průtočné baterie. Ideální elektro-aktivní materiál by měl splňovat alespoň tři základní požadavky: stabilní a rychlý redoxní proces, chemickou stabilitu a nízké výrobní náklady.^[1,2]

Diplomová práce se tedy bude nejprve věnovat principu RPB a jejich instrumentaci. Stěžejní kapitolu bude představovat část zabývající se organickými elektrolyty, tedy redoxně aktivními látkami uplatňujícími se v RPB.^{[3],[2]} Diskutovány budou také rozdíly mezi vodnými a nevodnými RPB, kdy vodné RPB se jeví jako bezpečnější a ekonomicky méně náročná uložitelé energie.^[2]

Druhá část diplomové práce bude popisovat design, syntézu a elektrochemické chování navržených organických elektrolytů **1–3** pro RPB (*Obrázek 1*). Tato práce navazuje na mojí bakalářskou práci, kdy byly studovány mono, di a tripyridiniumaminy typu **4** (*Obrázek 1*).^[4]



Obrázek 1. Struktura cílových molekul **1–3** v analogii s původním tripyridiniumaminem **4**.

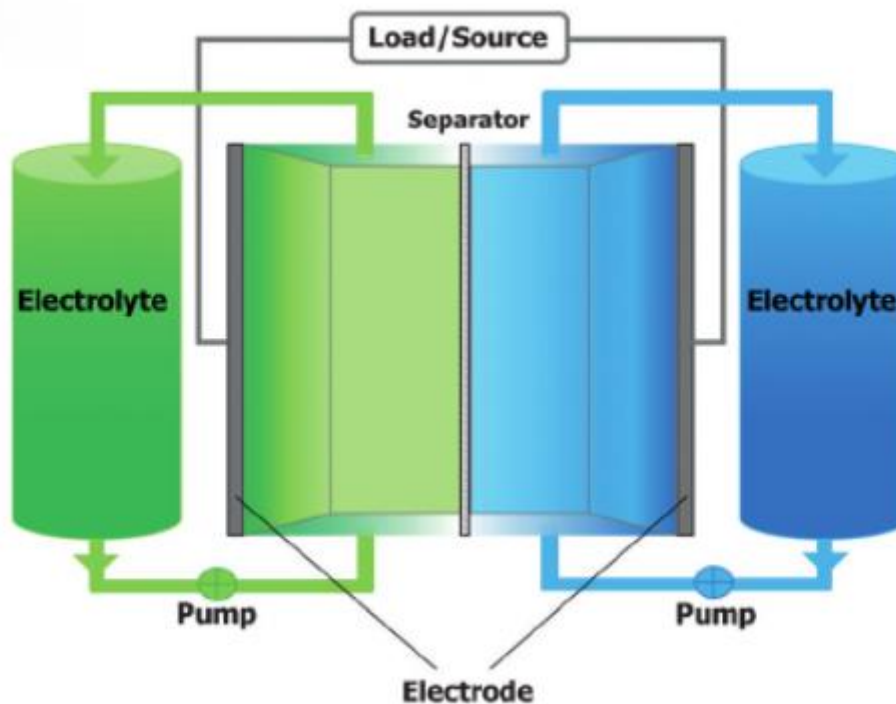
Analogicky mé bakalářské práce byly pyridinium substituenty v cílových molekulách **1–3** vybrány jako vhodná redoxní centra. Zwitteriontová struktura zároveň zajišťuje rozpustnost ve vodě. Konjugovaný systém je tvořen pětičlenným heterocyklem a prodlužujícím se řetězcem násobných vazeb.

1. TEORETICKÁ ČÁST

Počátky RPB jsou spojované s patentem z roku 1949, který byl udělen W. Kangroovi.^[5] Avšak v důsledku nízkých nákladů a vysoké dostupnosti fosilních paliv nebyl ve 20. letech o RPB velký zájem. Obnovitelné zdroje energie byly omezeně dostupné a málo využívané. V dnešním světě je však získávání energie z udržitelných zdrojů jedním z nejvíce diskutovaných témat. Globální poptávka po energii neustále roste a s ní i produkce CO₂ a snižování kvality ovzduší. Obnovitelné zdroje energie jako jsou solární a větrné elektrárny nebo elektrárny využívající biopaliva se staly důležitými alternativami fosilním palivům s možností významně snížit emisi CO₂. Roku v ruce s rostoucími náklady na fosilní paliva a klesající ceny fotovoltaických a větrných elektráren se výzkum, vývoj a komercializace RPB v posledních letech znatelně zvýšily. Elektrochemické skladování energie se stalo jednou z nejužívanějších metod pro ukládání elektrické energie. Nicméně současné komerční RPB využívají redoxně aktivní anorganické ionty, které jsou často drahé a toxické a vyžadují drahé iontoměničové membrány. Naproti tomu organické elektrolyty pro RPB jsou jednoduše a levně připravitelné, s nízkou toxicitou, vyšší bezpečností a relativně dlouhou životností. Navíc nepředstavují tak velkou ekologickou zátěž v porovnání s těžkými kovy, které jsou využívány ve formě korozivních roztoků v toxických/hořlavých rozpouštědlech. Další výhodou organických RPB je flexibilní modulární design, možnosti tepelné regulace a (polo)provozní měřítko. Pozornost u RPB je zaměřena především na spolehlivá zařízení s dlouhou dobou životnosti, s nižšími náklady na skladování energie, na úkor vysoké hustoty energie a výkonu.^[6-9]

1.1 Princip RPB

RPB se v základní struktuře velmi podobají klasickým akumulátorům. Skládají se z dvou poločlánků, přičemž v každém z nich je elektrochemicky aktivní látka schopná oxidace a redukce. Oproti klasickým akumulátorům jsou elektroaktivní látky v podobě roztoků elektrolytů (katolyt/anolyt), a to jak v oxidované, tak v redukované formě.^[3] Oproti konvenčním akumulátorům mají RPB navíc elektrodový prostor oddělený od nádrže s elektrolytem, jenž je přečerpáván. Díky tomuto opatření je u RPB oddělený výkon (v závislosti na velikosti zásobníku s elektrolytem) od kapacity (v závislosti na koncentraci elektrolytu).^[10,11]



Obrázek 2. Obecné schéma RPB.^[12]

RPB se skládá ze dvou zásobníků a dvou elektrodových prostorů oddělených membránou/separátorem nepropustným pro redoxně aktivní materiál, ale propustný pro nosný elektrolyt (vodivá sůl). Ze zásobníku je elektrolyt (katolyt s relativně vysokým a anolyt s relativně nízkým potenciálem) čerpán k elektrodě, kde je nabíjen/vybíjen a následně zase přečerpáván zpět do zásobníku. Pomocí redoxní reakce aktivního materiálu je realizována přeměna elektrické a chemické energie (Obrázek 2).^[1,12]

Výkon baterie nezávisí pouze na množství náboje, které je možno uložit do určitého množství elektrolytu, ale také na množství redox-aktivního materiálu a počtu elektronů, účastnících se redoxního procesu. Výkon baterie je měřen pomocí objemové kapacity [A.h.l⁻¹].

$$C = \frac{m \cdot n \cdot F}{M \cdot V} \quad [1]$$

kde C je objemová kapacita, m je hmotnost, n je počet elektronů, F je Faradayova konstanta, M je molární hmotnost a V je objem.

Proudová hustota [mA.cm⁻²] má přímý vliv na dobu nabíjení/vybíjení a souvisí s plochou membrány RPB. Proudovou hustotu lze přepočítat na hustotu výkonu [mW.cm⁻²], pokud se vezme v úvahu napětí.

Ukazatele elektrické kvality průtočné baterie jsou Coulombická účinnost (CE) a proudová účinnost. CE je definována jako náboj aplikovaný při nabíjení k zadrženému náboji při vybíjecím procesu v témže cyklu. Pro zachování vysokých kapacit a zabránění ztrátám CE

v důsledku samovybíjení aktivních materiálů (ukládání náboje) musí být transport solných iontů přes membránu oddělující elektrolyty snadný a zároveň musí být zabráněno mísení aktivních materiálů.^[12,13]

$$CE = \eta_C = \frac{Q_D}{Q_C} \quad [2]$$

kde η je účinnost, Q je náboj, C je objemová kapacita, E je potenciál a indexy C a D značí nabíjení a vybíjení.^[12]

1.2 Membrána

Ideální membrána udrží oba redox-aktivní páry zcela oddělené, ale podpůrnému elektrolytu umožňuje průchod (rovnováha náboje). Při nedokonalé separaci katolytu a anolytu dochází ke kontaminaci jednoho, případně obou elektrolytů, vedoucí ke snížení účinnosti a k dlouhodobému úbytku kapacity. Pro dlouhodobý a stabilní výkon je podstatná také mechanická pevnost a chemická inertnost. Při interakcích mezi membránou a elektrolytem může dojít až k úplnému ucpání membrány. Membrána by tedy měla ideálně vykazovat nízký ohmický odpor, dobrou propustnost pro podpůrné elektrolyty, zabraňovat křížové kontaminaci redoxně aktivních látek a být mechanicky stabilní. Obecně lze separátory rozdělit do čtyř skupin: mezoporézní membrány, iontoměničové membrány, hybridní membrány a pevné iontové vodiče.

Porézní separátory jsou flexibilní polymerní systémy. Konvenční separátory nelze použít bez dalších úprav. Častou obměnou je zpětná modifikace separátorů Daramic zesíťovanými polymery nebo plnivem. Vyplnění pórů tímto způsobem by mělo zabránit průchodu větších iontů, aniž by byla omezena vodivost. Pro dosažení vysoké úrovně selektivity se póry membrán dodatečně modifikují plněním roztoky iontoměničů.

Iontoměničové membrány jsou obecně vytvořeny ze základního polymeru do kterého jsou zavedeny kyselé nebo bazické postranní řetězce. Polární funkční skupiny organických kyselin nebo zásad vážou molekuly vody (nebo dipolárního rozpouštědla), což vede k botnání polymeru a následně k iontové výměně náboje prostřednictvím sítě molekul rozpouštědla. Vázané iontové skupiny polymeru tvoří nabitou stacionární fázi, která zajišťuje do jisté míry selektivní přenos kationtů nebo aniontů přes membránu. Iontoměničové membrány lze rozdělit na: kationtové, aniontové a amfoterní.

- Kationtové iontoměničové membrány je možné rozdělit na fluorované a nefluorované membrány v závislosti na jejich základním polymeru.

- Fluorované kationtové iontoměničové membrány se vyznačují vysokou chemickou stabilitou vůči oxidačním a redukčním činidlům a jsou stabilní ve středně koncentrovaných kyselinách a zásadách. Standardními materiály pro tyto perfluorované membrány jsou perfluorsulfonové kyseliny (PFSA). Konkrétním příkladem membrány je Nafion společnosti DuPont.
- Nefluorované kationtové iontoměničové membrány jsou standardně tvořeny ze sulfonovaného polyetheretherketonu (SPEEK).
 - Aniontové iontoměničové membrány mají vyšší selektivitu než katexové membrány, což vede k vyšší proudové účinnosti RPB. Membrána je složena z triethylaminových skupin vázaných do základního polymeru například polyvinylbenzylstyrenu.
 - Amfoterní iontoměničové membrány obsahují kationtové i aniontové skupiny.

Kompozitní membrány obsahují anorganické látky vkládané do polymerní matrice s cílem zmenšit velikost pórů a tím zvýšit selektivitu membrány.

Pevné vodiče se v RPB používají zřídka. Iontově vodivé krystaly, keramika nebo skla mají obvykle dodatečnou vodivost až při teplotách nad 300 °C, díky čemuž je vodivost těchto systémů obecně o jeden nebo dva řády nižší než u iontoměničových membrán.

Pro redox-aktivní látky rozpuštěné v elektrolytu jsou využívány např. perfluorované a neperfluorované iontoměničové membrány (např. Nafion - katexová membrána z perfluorované kyseliny sulfonové). Nafion je pro svou mechanickou pevnost a chemickou stabilitu jednou z nejvýkonnějších membrán pro vodné RPB, pro nevodné elektrolyty však v současnosti neexistuje žádný komerční ekvivalent. Pokud katolyt a anolyt obsahují různá rozpouštědla, uplatňují se keramické membrány, vodivé pouze pro jeden iont.^[7,12-14]

1.3 Podpůrný elektrolyt

Nosný elektrolyt je vodivá sůl zajišťující vyrovnávání náboje a zvýšení vodivosti roztoku elektrolytu. Z hlediska bezpečnosti a ekonomiky je preferován vodný roztok chloridu sodného. Pro nevodné elektrolyty je hojně využíván LiPF₆. Se zvyšující se koncentrací nosného elektrolytu klesá odpor elektrického článku. Limitací zvýšené koncentrace je zvyšující se viskozita, která naopak zvyšuje odpor článku v důsledku poklesu mobility částic.^[14]

1.4 Elektrody

Elektrody se přímo neúčastní redoxních reakcí, ale poskytují povrch pro reakce redoxních párů. Elektroda pro RPB musí splňovat několik podmínek, jako jsou vynikající elektrická

vodivost, velmi vysoký specifický povrch, stabilitu v širokém rozmezí potenciálů, dobrou smáčivost, umožnění vysoké reakční kinetiky použitých redoxních párů a chemickou inertností vůči (mnohdy korozivním) elektrolytům. Těchto vlastností lze u elektrody dosáhnout aktivací/modifikací pomocí oxidace, dopováním nebo přidavkem nanomateriálů. Nejčastěji používané materiály elektrody v RPB jsou grafitová plst', uhlíkový papír, uhlíkové nanotrubičky nebo kovové sítě/pěny. Materiály na bázi uhlíku jsou hojně používány pro jejich inertní charakter a vysoké přepětí vodíku a kyslíku i přesto, že tyto elektrody vykazují nižší úroveň elektrické vodivosti a mechanické stability. Pro vodné elektrolyty mají elektrody ještě další specifické požadavky vzhledem k úzkému potenciálovému oknu vody. Ideální elektroda by tedy měla zabraňovat vývoji vodíku a kyslíku, který vede k nerovnováze náboje a ztrátě účinnosti.^{[12] [7]}

1.5 Složení elektrolytů

Významný vliv má redoxně aktivní materiál především na výkon RPB. Používané redoxně aktivní materiály jsou často redoxní páry na bázi kovu ve vodném médiu nebo na bázi organických redoxně aktivních molekul. Pokud tyto organické molekuly nejsou rozpustné ve vodě, je potřeba použít organické rozpouštědlo. Tato rozpouštědla vykazují lepší elektrochemickou stabilitu a širší potenciálové okno než voda. Díky tomu lze použít redoxní páry se zvýšeným napětím a nevodné RPB mohou mít vyšší hustotu energie. Iontová vodivost v organických rozpouštědlech je však mnohem nižší, což omezuje použitelné proudové hustoty. Pokud molekula obsahuje polární substituenty, a je tedy rozpustná ve vodě, je možné použít vysoké proudové hustoty, ale napětí mezi dvěma redoxními páry je omezeno.

Největší pozornost v rámci výzkumu v oblasti průtočných baterií by měla být věnována vývoji RPB využívající nekorozivní, levné a zejména bezpečné redoxně aktivní organické materiály pro ukládání náboje. Z tohoto hlediska se stávají zajímavými redoxně aktivní nízkomolekulární sloučeniny i redoxně aktivní polymery. Oba systémy mají své vlastní výhody; malé molekuly mají výhody jednoduché syntézy, potenciálně vysoké rozpustnosti a dobrých difúzních koeficientů, zatímco polymery umožňují využít cenově výhodnějších a robustnějších separátorů ve srovnání s iontově selektivními membránami.^[12]

1.6 Redoxně aktivní pár

Katolyt a anolyt jsou elektrolytické roztoky obklopující elektrody a obsahující redoxně aktivní materiál, který je nejdůležitější složkou RPB. Tyto redoxně aktivní sloučeniny obsahují delokalizovaný systém elektronů a vykazují chemicky reverzibilní oxidačně redukční

průběh.^[15,16] Katodový aktivní materiál je oxidován a anodový aktivní materiál je redukován (Schéma 1).^[17]

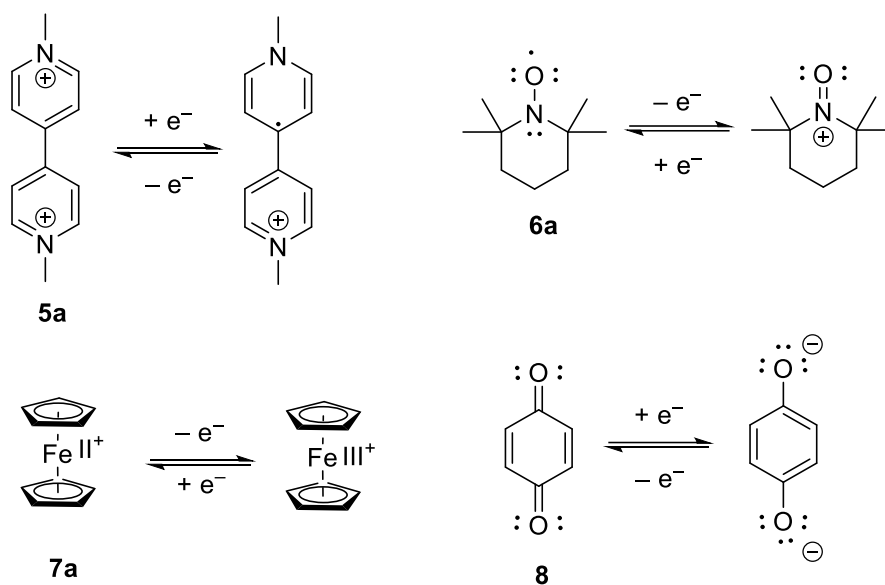


Schéma 1. Příklad oxidace a redukce viologenu (**5a**), TEMPO (**6a**), ferrocenu (**7a**) a chinonu (**8**).

Principiálně jsou zkoumány čtyři různé mechanismy ukládání energie do organických elektrolytů.

První skupina zahrnuje π -konjugované molekuly s karbonylovými skupinami a využívá její reverzibilní redukce na alkohol. Redoxní reakce je dostatečně rychlá pro aplikaci v RPB. Typickým příkladem takového π -konjugovaného systému jsou chinony (**8**). Zavedením dalších funkčních skupin lze upravovat redoxní potenciál materiálu.

Druhou typickou skupinou molekul jsou kvarterní amoniové sole, nejčastěji ve formě heteroaromatického azinia. Mechanismus redoxní reakce zahrnuje reverzibilní redukcí R_4N^+ části se stabilizací prostřednictvím delokalizace vzniklého radikálu π -systémem. Příkladem je viologen (**5a**), který je schopen přijmout jeden elektron za vzniku radikál kationtu, nebo dva elektrony za vzniku konjugované struktury.

Třetí možnou alternativou jsou stabilní radikály jako je například 2,2,6,6-tetramethylpiperidin-1-oxyl (TEMPO, **6a**), který má na kyslíku jeden neparový elektron, který může být odevzdán během oxidace za vzniku oxoamoniového kationtu. TEMPO může také přijmout jeden elektron za vzniku aminoxy aniontu.

Čtvrtou možností jsou organokovové materiály. I přes to, že redoxní centrum představuje atom kovu, mají organokovové komplexy přednosti organických redoxně aktivních materiálů (modulovatelná rozpustnost a redoxní potenciál). Příkladem jsou ferrocen (**7a**), ferrokyanid draselný nebo 1,10-fenanthrolinkobalthexafluorofosfát.^[9]

1.7 Potenciály dosažitelné v různých rozpouštědlech

Data v *Tabulce 1* udávají pracovní potenciálová okna dosažitelná v různých organických rozpouštědlech/elektrolytických systémech. Na první pohled je patrné relativně úzké potenciálové okno vody. Omezení potenciálového rozsahu je v katodické oblasti způsobené vylučováním vodíku, v oblasti anodické pak rozkladem elektrolytu za vzniku kyslíku. Nicméně, vodný elektrolyt disponuje řadou výhod, jejich výčet viz níže.^[18]

Tabulka 1. Potenciálová okna rozpouštědel.

Rozpouštědlo	Rozsah potenciálů	Rozpouštědlo	Rozsah potenciálů
H ₂ O	+1,5 až -2,4 V ^[1]	DMSO ^[e]	+0,9 ^[2] až -3,9 V ^[2]
ACN ^[a]	+2,0 ^[4] až -3,1 V ^[5]	DMF ^[f]	+1,3 ^[1] až -3,8 V ^[2]
	+2,8 ^[7] až -3,55 V ^[2] (+ LiH)	NMP ^[g]	+1,35 ^[2] až -3,9 V ^[2]
PC ^[b]	+2,6 ^[2] až -3,6 V ^[5]	HMPA ^[h]	+0,3 ^[2] až -4,05 V ^[2]
NM ^[c]	+2,3 ^[4] až -1,6 V ^[4]	DCM ^[i]	+2,35 ^[5] až -2,5 V ^[5]
	+2,9 ^[7] až -1,6 V ^[4]	DME ^[j]	+1,55 ^[5] až -4,05 V ^[5]
	+3,8 ^[7] až -3,0 V ^[2]	THF ^[k]	+1,6 ^[5] až 3,85 V ^[5]
TMS ^[d]	+2,0 ^[2] až -3,95 V ^[2]	AcOH ^[l]	+2,5 ^[3] až -0,8 V ^[3]

Měřeno na elektrodě Pt při proudové hustotě 10 $\mu\text{A mm}^{-2}$.

Zkratky rozpouštědel: ^[a] ACN (acetonitril), ^[b] PC (4-methyl-1,3-dioxolan-2-on), ^[c] NM (nitrometan), ^[d] TMS (sulfolan), ^[e] DMSO (dimethylsulfoxid), ^[f] DMF (*N,N*-dimethylformamid), ^[g] NMP (*N*-methyl-2-pyrrolidinon), ^[h] HMPA (hexamethylfosforamid), ^[i] DCM (dichlormetan), ^[j] DME (1,2-dimethoxyethan), ^[k] THF (tetrahydrofuran), ^[l] AcOH (kyselina octová).

Čísla v závorkách uvádí typ podpůrného elektrolytu: ^[1] HClO₄, ^[2] LiClO₄, ^[3] NaClO₄, ^[4] Et₄NClO₄, ^[5] Bu₄NClO₄, ^[6] Hep₄NClO₄, ^[7] Et₄NBF₄ a ^[8] KPF₆.

1.8 Vodné vs. nevodné elektrolyty

1.8.1 Vodné elektrolyty

V posledních pěti letech vzrostl zájem o vodné organické redoxní průtočné baterie (VRPB). Oproti organickým rozpouštědlům je voda nehořlavá, levná a umožňuje vysokou mobilitu iontů (nízký ohmický odpor). Design organických molekul pro VRPB je specifický, kdy vedle aktivní redoxní části je nutno klást pozornost i na solubilizující skupiny. Obecně je cílem příprava nízkomolekulárních organických sloučenin s vysokou skladovací kapacitou a vysokým specifickým nábojem, a zároveň integrace elektron donorních/akceptorních skupin pro zabezpečení redox procesu v potenciálovém okně vody, zvýšení (elektro)chemické stability a rozpustnosti. Příkladem takovýchto skupin pro vodné elektrolyty jsou donorní -OH skupina nebo akceptorní -SO₃H skupina. Dále lze využít kvarterní amoniové sole -N⁺R₄, které nejenom že zvyšují rozpustnost ve vodě, ale mohou vystupovat i jako redoxní centrum. Posun redoxního procesu po potenciálové ose obecně zabezpečují vhodné donory a akceptory.

Ve vodných RPB je obecně snaha co nejvíce oddělit oba redox procesy (katolytu a anolytu) a získat tak co největší potenciálový rozdíl, což je však limitováno úzkým potenciálovým

oknem vody. Nevýhodou vodného prostředí je i možná degradace jak samotné redoxně aktivní molekuly, tak i celého elektrolytu. Častými důvody degradace samotného redoxního páru jsou následné či bočné reakce. Mezi hlavní degradační mechanismy lze zahrnout nukleofilní adici, Michaelovu adici vody, hydrolýzu, oxidaci, dimerizaci či disproportionaci. Například substituce akceptory má za následek zvýšenou afinitu k nukleofilnímu ataku. Dimerizaci některých molekul (např.: methylviologenu) lze zabránit připojením objemných alkylových skupin. U elektrolytů obsahujících antrachinon dochází k disproportionaci antrahydrochinonu na antrachinon a anthron v korelaci s jeho redoxním potenciálem.^[8,15,16,19]

1.8.2 Nevodné elektrolyty

Využití organických rozpouštědel nabízí širší potenciálové okno v porovnání s vodou, mluvíme pak o nevodné organické redoxní průtočné baterie (NVRPB). Organická rozpouštědla představují ekologickou zátěž, velice často jsou těkavá a hořlavá a v porovnání s vodou jsou i ekonomicky náročnější.^[8,15,16,19]

Napětí a rychlost vybíjení/nabíjení NVRPB jsou úzce spjaté nejen s volbou redoxního materiálu, ale také s podpůrným elektrolytem, rozpouštědlem a membránou. Podpůrný elektrolyt a rozpouštědlo určují vodivost elektrolytu. Acetonitril s relativně vysokou vodivostí je využíván nejčastěji, podobně tetraalkylamoniové soli jako podpůrné elektrolyty. Z membrán je momentálně nejvíce diskutovanou možností využití porézních separátorů, které vykazují nižší specifický odpor. Výhodou NVRPB je strukturní rozmanitost organických elektrolytů, které nejsou limitovány rozpustností ve vodném prostředí, což je obecně nepřírozené prostředí pro organické molekuly. Organické elektrolyty pro NVRPB tak zahrnují polymery, organokovové sloučeniny a redoxně aktivní organické materiály (např. metaloceny, karbonyly, nitroxidové radikály nebo heteroaromáty).

Jedním ze zásadních problémů NVRPB je mísení elektrolytů, jehož rychlost závisí na velikosti molekuly a náboji vzhledem k použité membráně. Mísení lze obecně zabránit vhodnou membránou anebo větší objemností použitého organického elektrolytu. Jistou alternativou je využít molekuly obsahující dvě redoxní centra s dostatečným rozdílem potenciálů, které fungují jako katolyt a zároveň i jako anolyt. Ty však jsou obecně nerozpustné a synteticky méně dostupné.^[12,20] Největší výhodou NVRPB zůstává tedy široké potenciálové okno (až 4 V), díky čemuž došlo v posledním desetiletí k velkému rozvoji nevodných organických elektrolytů. Nicméně i v nevodných prostředích může docházet k degradaci elektrolytů analogicky jako v případě VRPB.^[21]

1.9 Redoxně aktivní látky určené pro nevodné prostředí

1.9.1 Nitroxidové radikály

Nitroxidové radikály obsahují aminoxylovou skupinu, vyznačující se tříelektronovou dvoustředovou vazbou ($2c3e$) nacházející se v NO skupině. Stabilní nitroxidové deriváty mají obecně typicky alkylové nebo arylové substituenty na α uhlících, které zvyšují stabilitu radikál aniontu, protože zabraňují spontánním disproporcionačním reakcím. Typickým zástupcem je TEMPO (**6a**), který je pro svou stabilitu i reaktivitu využíván v VRPB i NVRPB.^[22] Nitroxidové radikály jsou schopné podstupovat ambipolární elektrochemické reakce za vzniku aminoxylového aniontu při jednoelektronové elektrochemické redukci a oxoamoniového kationtu při jednoelektronové oxidaci. Tato vlastnost činí nitroxidové radikály potenciálními kandidáty pro symetrické RPB, které jsou založeny na jediné molekule. Tedy jednoelektronovou redukcí stabilního organického radikálu je generována další stabilní částice se spárovanými elektrony.^[22]

TEMPO je široce využíván jako katolyt výhradně v nevodných průtočných bateriích díky jeho vysoké rozpustnosti v polárních organických rozpouštědlech. Vykazuje vysokou stabilitu, která je způsobena delokalizací nepárových elektronů přes N-O vazbu, která je navíc stericky bráněna sousedními čtyřmi methylovými skupinami. TEMPO však může podléhat rychlé jednoelektronové redoxní reakci, při níž vznikají oxoamoniové kationty (*Schéma 2*). Tento redox proces probíhá v rozmezí potenciálů +0,6 až +0,9 V, což TEMPO předurčuje k roli katolytu. Běžně využívanými organickými rozpouštědly jsou ethylen-, propylen- nebo methylethyl-karbonát, kde TEMPO vykazuje vysokou rozpustnost až 5 mol/l. LiPF_6 se velice často využívá jako podpůrný elektrolyt, který nicméně snižuje rozpustnost na 2 mol/l. Baterie na bázi TEMPO s Li-kovovou anodou vykazuje napětí až 3,5 V.^[23,24]

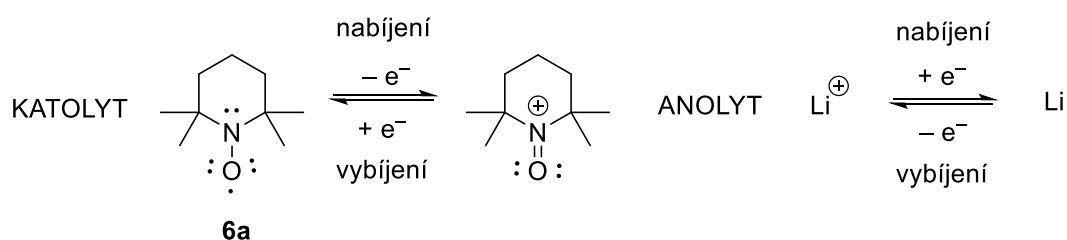


Schéma 2. Redoxní reakce TEMPO/Li průtočné baterie.

1.9.2 Metaloceny

Metaloceny jsou skupina látek sendvičové struktury, skládající se ze dvou koordinovaných aromatických cyklopentadienylových aniontů, mezi které je vázán kationt kovu v oxidačním stavu II^+ , jako redoxní centrum. Metalocen je tedy anorganický redoxní elektrolyt zabudovaný

v organickém skeletu.^[25] Typickým příkladem je ferrocen (**7a**) tvořený z dvojmocného atomu železa, koordinovaného mezi dvě cyklopentadienová jádra. Centrální iont podléhá jednoelektronovému redox procesu ferrocen \leftrightarrow ferrocenium s velice nízkou aktivační energií (10 kJ/mol) a definovaným potenciálem (+0,59 V vs. SHE v CH₃CN, Pt elektroda). Je tedy dalším elektrolytem vhodným pro funkci katolytu.^[25] Tento redoxní pár vykazuje dobrou (elektro)chemickou i tepelnou stabilitu a vysokou rozpustnost ve většině organických rozpouštědel.^[26] Další z důležitých vlastností tohoto elektrolytu je dobrá reverzibilita redoxního procesu. Z těchto důvodů si ferrocen získal pozornost jako velmi slibný katolyt. Jako rozpouštědla ferrocenu jsou využívána například DMF, DMA nebo THF. LiPF₆ je běžným podpurným elektrolytem. Hybridní baterie na bázi ferrocen/Li (*Schéma 3*) vykazuje napětí až 3,6 V, vysokou CE (> 99%), dobrou stabilitu při cyklování a vysokou retenční kapacitou v řádech několika stovek cyklů.^[22,27]

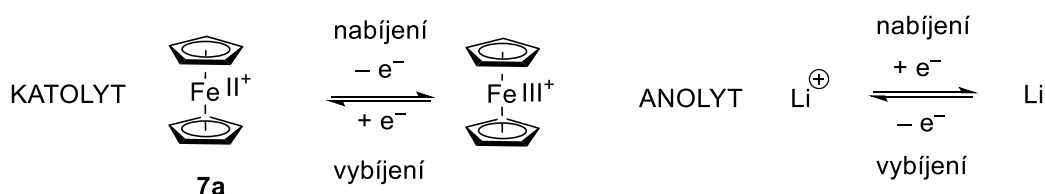


Schéma 3. Redoxní reakce ferrocen/Li průtočné baterie.

1.9.3 Chinony

Karbonylové sloučeniny podléhají jednoelektronové redukci za vzniku radikál aniontů, což tyto sloučeniny staví do role anolytu. Využívá se tak nejčastěji redoxního systému chinon \leftrightarrow hydrochinon. Z důvodu vzniku radikál aniontu je pro jeho stabilizaci využíván (hetero)aromatický skelet, kdy konjugovaný systém vazeb umožňuje rezonanční stabilizaci radikál aniontu. S rostoucí velikostí konjugovaného systému chinonu roste i stabilita radikálu. Tuto stabilizaci lze navíc podpořit a zvýšit zavedením vhodného konjugovaného π -systému. Další možnou a využívanou modifikací je zavedení solubilizujících skupin pro zvýšení rozpustnosti molekuly v daném rozpouštědle.^{[28],[29]} Nejúspěšnějšími zástupci skupiny karbonylových sloučenin jsou tedy anthrachinony (AQ). Tyto molekuly podléhají kineticky rychlému, reverzibilnímu, jednoelektronovému redoxnímu procesu. Za přítomnosti dvou karbonylových skupin v molekule dochází k jedno, nebo dvou po sobě jdoucím jednoelektronovým redukci molekuly. V případě dvou jednoelektronových redukci dochází ke spojení obou radikálů a tím generování stabilní struktury se spárovanými elektrony.^[28,30]

Chinony v propylenkarbonátu v kombinaci s LiPF_6 jsou obecně využívány jako katolyty v nevodných průtočných bateriích (Schéma 4). Redoxní potenciál takovéto AQ/Li baterie dosahuje hodnoty až 2,8 V. Systém bohužel trpí poklesy vybíjecí kapacity.^[12,22]

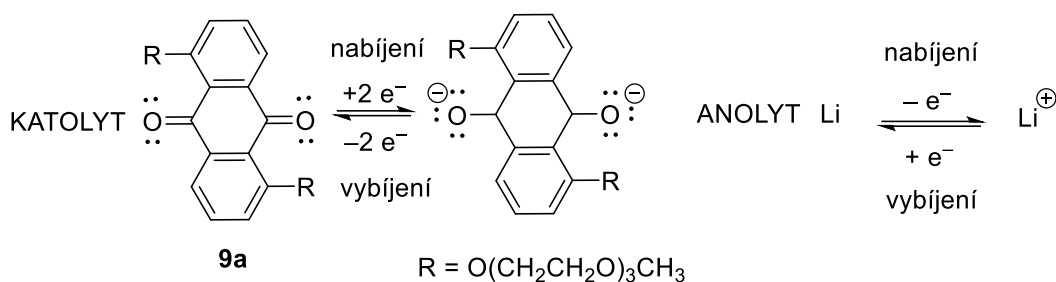
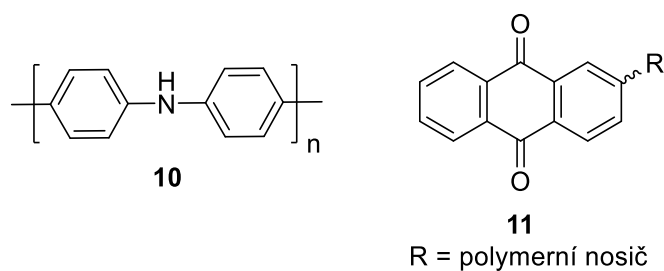


Schéma 4. Redoxní reakce Chinon/Li průtočné baterie.

1.9.4 Redoxně aktivní materiál na bázi polymeru

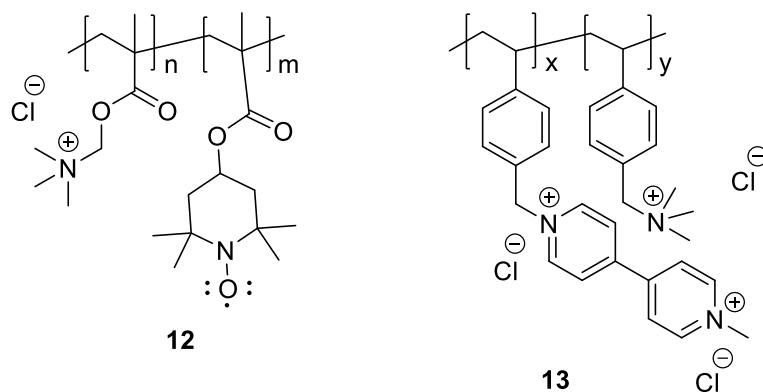
Mezi hlavní výhody polymerních materiálů pro RPB patří především vysoká chemická stabilita, snadná modifikace polymerní struktury a rovněž snadná konstrukce baterie. Obecně jsou využívány konjugované polymery, které snižují elektrický odpor článku. Objemné polymery snižují možnost mísení elektrolytů v článku, čímž lze zvýšit stabilitu cyklování a je možné využít cenově dostupnější porézní separátory. Nevýhodou však může být například ucpávání průtokových kanálů, nemožnost dosažení vysokých molárních koncentrací polymeru v rozpouštědle nebo zvýšení viskozity elektrolytu, což negativně ovlivňuje kinetiku reakce, zpomaluje difuzi redoxního polymeru roztokem a tím také negativně ovlivňuje hustotu energie a cyklické účinnosti.^[31]

Redoxní potenciál je stejně jako struktura polymeru velmi variabilní. V závislosti na struktuře polymeru je možné jeho využití jak v roli katolytu, tak i v roli anolytu, Polymer je buď přímo redox aktivní nebo jsou redoxně aktivní skupiny na nevodivém polymerní řetězci, což ovlivňuje chemické vlastnosti, redoxní reakci i dosažitelný výkon. Redoxně aktivní polymery lze tedy kategorizovat podle chemické struktury na redox-aktivní polymery s vloženými skupinami (např. polyanilin **10**) a redox-aktivní závěsné polymery (např. polymer s AQ jednotkami **11**) - viz Obrázek 3.



Obrázek 3. Příklady redox aktivních polymerů s vloženými skupinami a závěsný polymer.

První nevodný symetrický RPB na bázi polymeru byl vytvořen ze suspenze částic polythiofenu (bipolární redox aktivní materiál). Dnes jsou nejúspěšnější polymery osazené redoxními centry jakou jsou TEMPO (**12**) nebo viologen (**13**) – viz *Obrázek 4*.^[12,22,31] Obecnou nevýhodou polymerních materiálů je především pomalá kinetika a ztížená difúze redoxních materiálů roztokem, avšak i tak disponují řadou výhod jako jsou například nízké náklady na separátor, či různorodost redoxních potenciálů. Dalším krokem ve vývoji této relativně nové technologie je optimalizace fyzikálních charakteristik polymerních materiálů pro RPB.^[9]



Obrázek 4. Polymerizovaný viologen a TEMPO.

1.10 Redoxně aktivní látky určené pro vodné prostředí

1.10.1 Ferrocen

Substituované deriváty ferrocenu vhodnými solubilizujícími skupinami, jako jsou (ferrocenylmethyl)trimethylammonium chlorid (**7b**) nebo bis((3-trimethylammonium)propyl)ferrocen dichlorid, jsou využívány jako vodné elektrolyty pro VRPB. Samotný ferrocen je v polárních rozpouštědlech téměř nerozpustný, nicméně jeho funkcionalizace ammoními skupinami zabezpečuje jeho rozpustnost ve vodě. Kupříkladu Liu a spol. sestavili FcNCl/MV RPB, kde lze využít derivát **7b** jako katolyt bateriového článku s anolytem ve formě methylviologeu **5a** (Schéma 5). U takto zkonstruované RPB nebyl ani po 700 cyklech detekován nežádoucí průchod elektrolytu membránou a degradace materiálu.^[22,26]

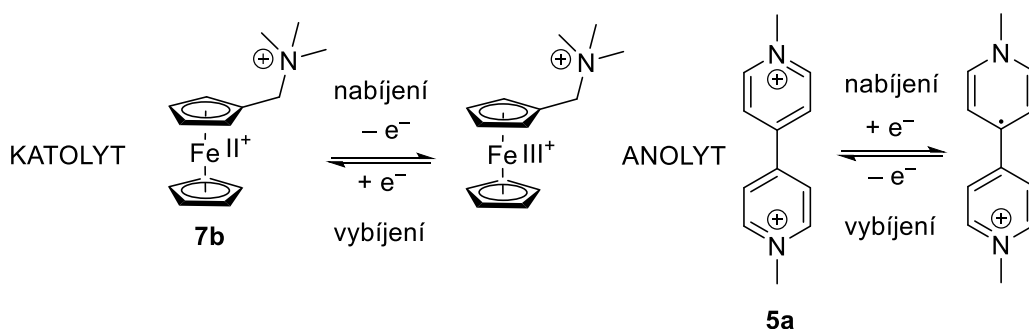


Schéma 5. Redoxní reakce FcNCl/MV průtočné baterie.

1.10.2 TEMPO substituovaný v poloze 4

4-HydroxyTEMPO derivát **6b** je široce používán jako elektro-aktivní katodový materiál (+0,72 V vs. SHE, Pt elektroda) díky své rychlé a reverzibilní redoxní reakci (Schéma 6).^[10,32] Bohužel vznikající oxoamoniový kationt může působit jako oxidovadlo a oxidovat 4-hydroxyTEMPO na 4-oxo-TEMP-hydroxylamin. Přestože substituován jednou hydroxy skupinou, je 4-hydroxyTEMPO stále málo rozpustný ve vodě (0,5 M v 1,5 M vodném roztoku NaCl), což brání praktickému využití.^[23]

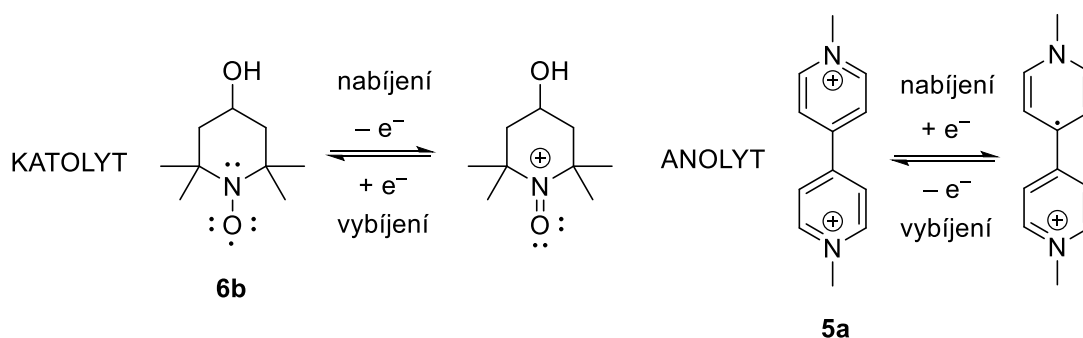


Schéma 6. Redoxní reakce 4-OH-TEMPO/MV průtočné baterie.

O zvýšení rozpustnosti TEMPO derivátů se pokoušeli Liu et al.^[33] anebo Schubert a kol.,^[34] kteří připravili deriváty s hydrofilními karboxylátovými skupinami (**6c**). Na rozdíl od funkcinonalizace samotnou karboxylovou skupinou, vykazuje takto substituované TEMPO dobrou rozpustnost ve vodě. Výhodou těchto TEMPO derivátů je snížená permeabilita přes membránu, což je způsobeno nejen velikostí molekuly, ale i iontovým charakterem.^[24]

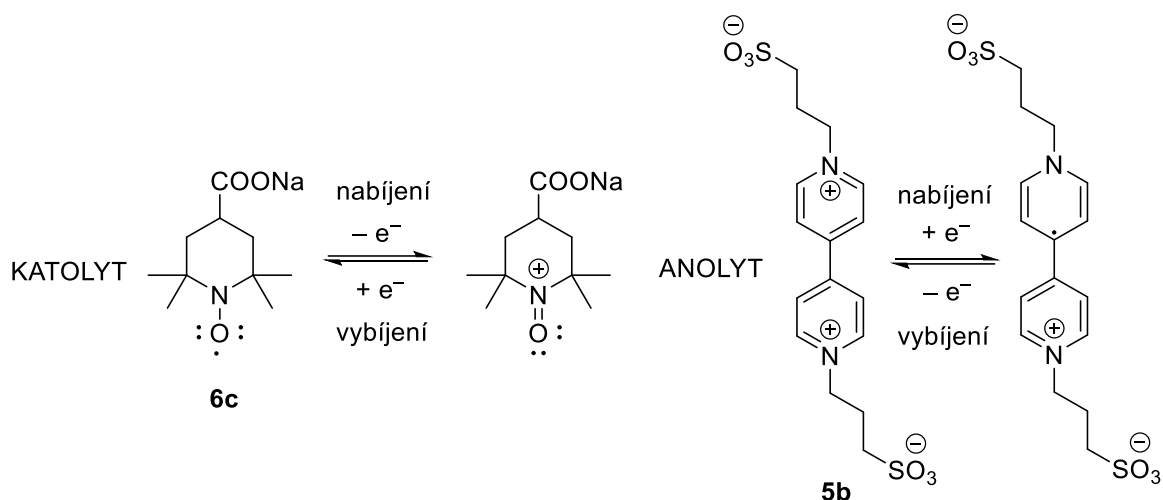


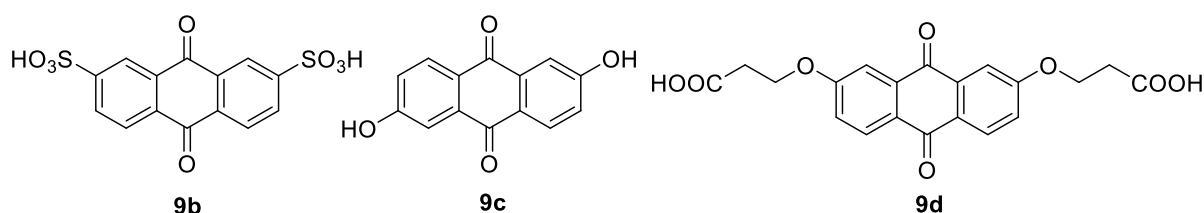
Schéma 7. Redoxní reakce průtočné baterie 4-COONa-TEMPO/sultonovaný MV.

Derivát **6c** byl využit ve formě katolytu s MV kvarternizovaným propansultonovým zbytkem (více zmíněno v kapitole Dusíkaté heterocyklické deriváty 1.10.4) ve formě anolytu (*Schéma 7*). Článek poskytoval napětí 1,19 V avšak se zachováním kapacity pouze do 25 cyklů. Snížení kapacity bylo způsobeno tvorbou nerozpustné sraženiny. Substituované TEMPO tedy není prozatím vhodným kandidátem pro komerční využití.^[24]

1.10.3 Chinony

Nesubstituované chinony obecně vykazují nízkou rozpustnost ve vodném prostředí. Avšak lze dosáhnout poměrně dobré rozpustnosti zavedením vhodných solubilizujících skupin jako jsou $-\text{SO}_3\text{H}$, $-\text{COOH}$ nebo $-\text{OH}$ (*Obrázek 5*). Navíc objemné substituenty zabraňují molekule průchod skrze membránu. Zavedením dalších skupin lze případně zabránit také nežádoucí Michaelově adici vody a tím i snížení kapacity článku.^{[28][29]} Vzhledem k rozpustnosti vhodně substituovaných chinonů ve vodě, rychlé kinetice přenosu náboje a schopnosti přenosu více elektronů jsou chinony potenciálně vhodnými kandidáty pro VRPB, kdy jsou využívány zejména chinony jako je AQDS se dvěma solubilizujícími sulfonylovými skupinami (*Obrázek 5, 9b*). Redukce a zpětná oxidace AQDS zahrnuje redoxní pár chinon \leftrightarrow hydrochinon (*Schéma 4*). Oba redoxní páry mohou tvořit chinhydrinový dimer svázaný vodíkovou vazbou, což negativně ovlivňuje aktivitu elektrolytu a posunuje redukční potenciál a napětí.^[35] Chinony

jsou vzhledem k hodnotám redoxních potenciálů využitelné jako katolyt (benzochinony a naftochionony) i jako anolyt (antrachinony). Typické AQ deriváty využívané v RPB jsou uvedeny na *Obrázku 5*. Redoxní potenciály lze ladit nejen typem chinonového skeletu, ale rovněž funkčními skupinami s různými M/I efekty. Například akceptory dokáží výrazně posunout potenciál k pozitivnějším hodnotám. V důsledku tohoto faktu je právě hydrochinonová forma využívána v podobě katolytu.^[36] Antrachinon, disponující nejvyšší stabilitou díky rezonanci do dvou přikondenzovaných benzenových jader, je nejčastěji využívaným derivátem z řady chinonů. Navíc jeho vysoká molekulová hmotnost neumožňuje jeho průchod separátorem.^[28]



Obrázek 5. Vybrané deriváty antrachinonů využitelných pro RPB.

9,10-Antrachinon-2,7-disulfonová kyselina (AQDS, **9b**) je jedna z komerčně nejúspěšnějších sloučenin využívaných v RPB. Aziz a kol. jako první využili AQDS **9b** ve formě anolytu pro RPB. Ve funkci katolytu byl použitý bromidový iont (*Schéma 8*) a H₂SO₄ jako podpurný elektrolyt. Tento článek si udržel 99 % své kapacity po dobu 20 cyklů. V pokročilých testech však baterie vykazovala snížení kapacity v důsledku průchodu bromu skrz Nafion membránu, podobně jako u všech podobných typů baterií využívající deriváty AQDS/Br₂ systém.^[35,37]

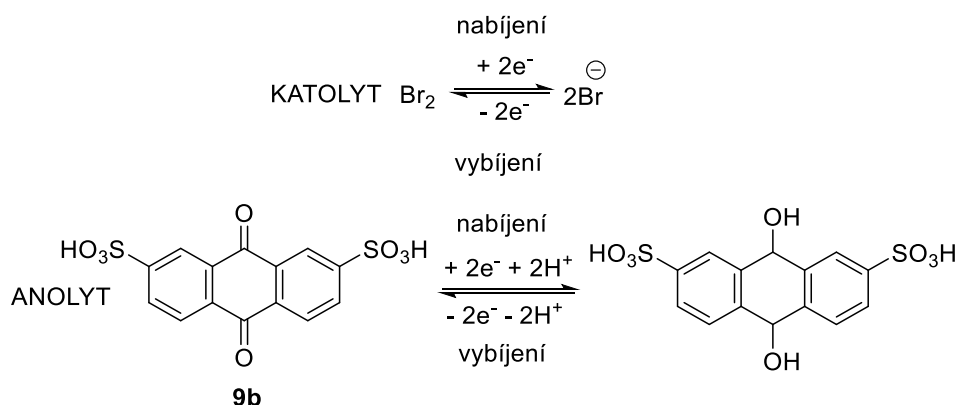


Schéma 8. Redoxní reakce AQDS/Br průtočné baterie.

Azizova skupina rovněž zkoumala hydroxyderivát antrachinonu **9c** (*Obrázek 5*), bez negativního akceptorního vlivu sulfoskupin. Zavedení hydroxy skupin zajišťuje rozpustnost především v alkalickém prostředí. Derivát **9c** byl použit ve formě anolytu s ferrokyanidem ve formě katolytu. Ztráta kapacity během cyklu byla pouhé 0,1 % s CE větší

než 99 %, avšak pro použití v praxi je tento článek stále nedostatečný.^[38] Na základě předchozích zkušeností tedy stejná skupina uvedla další možnosti funkcionalizace antrachinonového skeletu zavedením karboxypropoxy skupin jako je tomu v derivátu **9d**. Jejich zavedení poskytuje podobný donorní efekt jako OH skupiny, zatímco karboxylové skupiny zajišťují rozpustnost molekuly ve vodě. Takto připravená redoxně aktivní molekula byla opět testována ve formě anolytu s ferrokyanidem. Ztráta kapacity připravené baterie za cyklus byla velmi nízká, pod 0,001 %, avšak vzhledem k velikosti molekuly, byly výrazně zhoršeny kinetické parametry.^[39]

1.10.4 Dusíkaté heterocyklické deriváty

Dusíkaté aromatické cykly představují širokou skupinu derivátů, které lze pro svoji dobrou chemickou stabilitu aplikovat v RPB buď jako katolyt nebo anolyt. Díky jejich konjugované struktuře lze stabilizovat radikály vznikající oxidoredukčními procesy. Využívané jsou především (di)aziny, které lze jednoduše *N*-alkylovat za vzniku pyridiniového kationtu (azinia).^[40] Velice atraktivním přístupem *N*-alkylace je zavedení propylsultonového zbytku s terminální sulfonátovou skupinou jako aniontu. Takto lze připravit nejen zwitterionickou molekulu ale i permanentně zajistit její rozpustnost ve vodě.^[41] Oxidačně redukční potenciál azinia závisí především na typu kvarternizovaného heteroaromátu a jeho další substituce.^[29]

Například *N*-alkylované deriváty viologenu byly demonstrovány jako slibné anolyty. *N,N'*-Dimethyl-4,4'-bipyridinium dichlorid (**5a**) neboli methylviologen (MV), původně využívaný jako herbicidní prostředek paraquat, je jedním z nejvíce prozkoumaných derivátů.^[22] MV je využíván jako anodový redoxně aktivní materiál, který může obecně podléhat dvěma reverzibilním reakcím (−0,66 V a 0,36 V vs. Ag/AgCl). Po druhé redukci vzniká stabilní chinoidní struktura **5a'**. Její neiontový charakter však výrazně snižuje rozpustnost ve vodě a dochází k jejímu nežádoucímu vylučování na povrchu elektrody (*Schéma 9*).^[28]

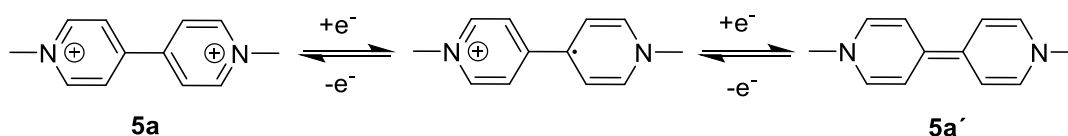


Schéma 9. Dvoustupňová redukce MV za vzniku chinonu.

Využití diazinií typu MV v RPB je tedy limitováno pouze na první redoxní proces, což limituje kapacitu baterii na polovinu.^{[28][42]} Na bázi MV lze sestavit bateriový článek využívající redoxní reakci pyridinium ↔ amin, který není doprovázen (de)protonací jako tomu je u AQDS a reakci je tak možno uskutečnit v neutrálním prostředí (*Schéma 10*).^[9,17]

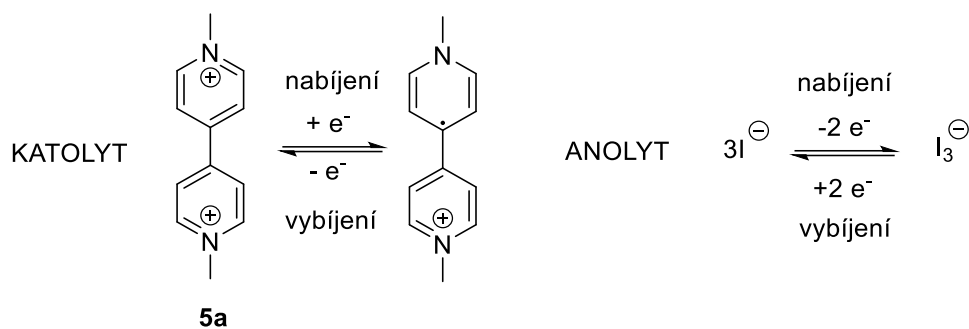
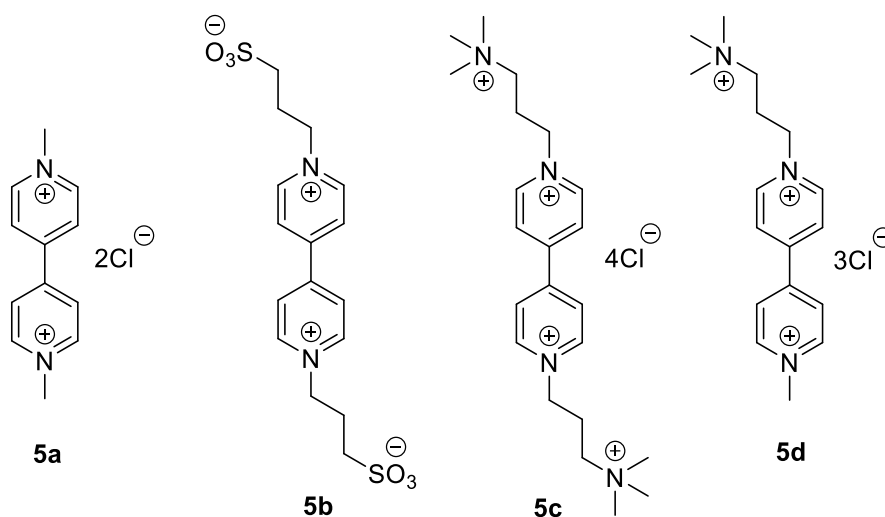


Schéma 10. Redoxní reakce MV/jodid průtočné baterie.

MV lze jako anolyt kombinovat i s ferrocenovým katolytem, viz kap. 1.10.1. Při vyšších koncentracích MV však tento článěk vykazoval snižování kapacity v důsledku částečné dimerizace a následné disproportionační reakce spojené se vznikem plně redukované formy **5a'**. Kapacita RPB tak po 500 cyklech klesla na 81 % původní hodnoty.^[26]



Obrázek 6. *N,N'*-Disubstituované bipyridiniové deriváty.

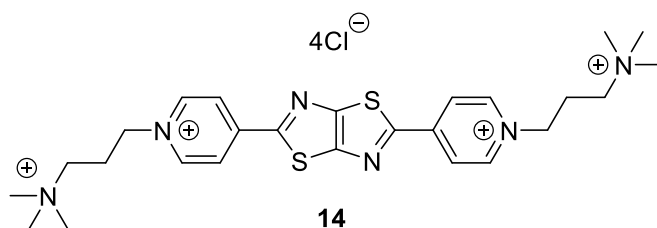
Omezenou rozpustnost diazinií, především jejich plně redukované formy, lze vyřešit zavedením permanentních solubilizujících skupin. Aziz a kol. navrhli kvarternizaci alkyly s periferní amoniovou skupinou (**5c**, *Obrázek 6*). Amoniová skupina zajišťuje nejen dostatečnou rozpustnost ve vodě ale i elektrostatickou repulzi zabraňující potenciální dimerizaci vznikajících radikálů. Derivát **5c**, coby anolyt s ferrocenem ve formě katolytu, si udržel v prostředí 0,5 M NaCl při napětí 0,75 V 98,5 % kapacity po dobu 250 cyklů.^[43] Analogický RPB článěk **5c** s TEMPO katolytem dosahoval napětí až 1,18 V a po dobu 1000 cyklů si ponechala 99,99 % své původní kapacity.^[33]

Periferní amoniové skupiny mohou být nahrazeny sulfátovými skupinami **5b**, které disponují analogickými výhodami ammoniovým skupinám. Přestože principiálně může **5b** podléhat dvěma reverzibilním redoxním stupňům, je využívána pouze první díky svým

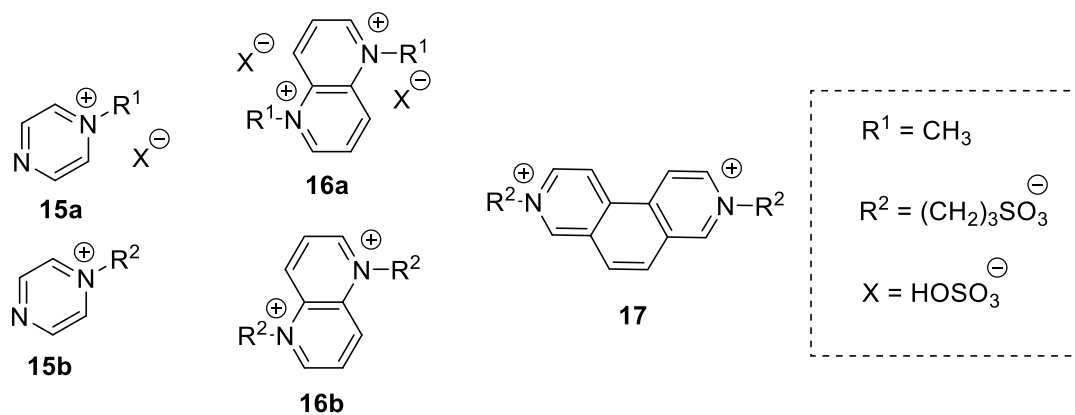
vysokým kinetickým parametrům. RPB sestavená z **5b** a KI jako katolytu v neutrálním prostředí 2M NaCl, udržela i po 300 cyklech 94 % své původní kapacity. Díky neutrálnímu pracovnímu prostředí bylo možné navíc nahradit drahou Nafion membránu za levnější Selemion CSO.^[44]

Nesymetricky substituovaný MV **5d** nedosahuje tak dobrých výsledků, jako symetricky substituovaná deriváty **5a–c**. Článek využívající **5d** si uchoval pouze 91% stabilitu po 50 cyklech.^[42]

Vedle vhodných solubilizujících skupin byla syntetická pozornost věnována i strukturním obměnám základního bipyridiniového skeletu. Např. Liu a kol. představili derivát **14** (Obrázek 7) oddělující obě pyridinia π -můstkem ve formě thiazolo[5,4-*d*]thiazolu. Možnost delokalizace náboje přes celý rozsáhlý π -systém podporuje stabilizaci redukované formy. Nicméně i přes vysoké dosažené napětí článku 1,44 V a 90% stabilitu po 300 cyklech, nedosahuje článku kvalit originálního s derivátem **5c**.^[45]



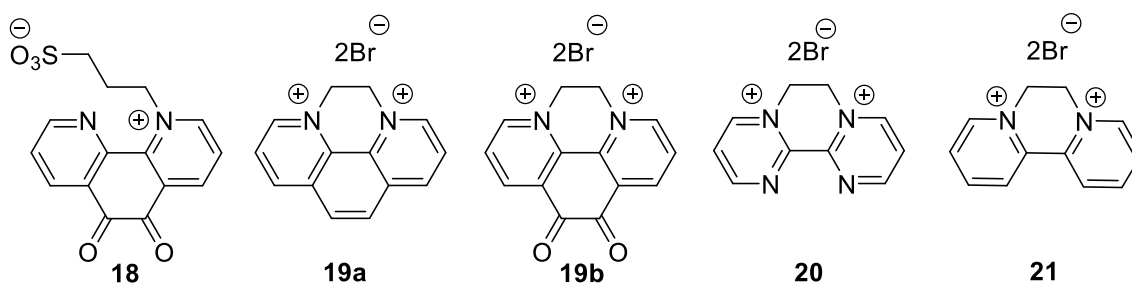
Obrázek 7. MV kvarternizovaný periferní amoniovou solí obsahující π můstek.



Obrázek 8. Vybrané příklady aziniových solí pro RPB.

V naší pracovní skupině se rovněž věnujeme vývoji heterocyklických elektrolytů pro RPB, především aziniím strukturně podobným originálnímu MV (Obrázek 8). Prvními ze zkoumaných derivátů byly soli pyrazinu **15a–b** se zkráceným konjugovaným systémem, což způsobuje posun redoxních potenciálů ke kladnějším hodnotám. Přes jejich dobrou rozpustnost ve vodě podléhají pouze kvazi-reverzibilnímu redoxnímu procesu v neutrálním elektrolytu. V kyselém elektrolytu podléhal pyrazin *N*-protonaci a tudíž poskytoval

dvouelektronovou redukcí s posunem ke kladným hodnotám redoxních potenciálů. Kvazireverzibilní proces však probíhal pouze do prvního redoxního stupně. Zajímavá je coulombická účinnost článku 99 % s poklesem kapacity pouhých 0,1 % za cyklus. Deriváty 1,5-naftyridinu **16** představují analog MV s kondenzovaným π -systémem s dobrou rozpustností ve vodě. Soli **16a–b** vykazovaly dva redoxní kroky, kdy však pouze první z nich je reverzibilní. Snaha o další stabilizaci redukovaných forem vedla k prodloužení konjugovaného π -systému, jako je tomu např. v derivátu **17**. Delší planární π -systém bohužel způsobuje nízkou rozpustnost ve vodě, a tudíž redukce **17** se ukázaly pouze jako kvazireverzibilní. Obecně jsou oxidované formy ve vodě lépe rozpustné v případě využití *N*-methylazinia v porovnání s *N*-propyl-3-sultonovými deriváty (R^1 vs. R^2). Druhý zmíněný zbytek však zabezpečuje rozpustnost i redukované formy a jeví se tak jako vhodnější.^[46]



Obrázek 9. Elektrolyty na bázi bipyridinia a bipyrimidinia.

Další systematická studie se zaměřila na 2,2'-bipyridiniové deriváty přemostěné oxalylovým nebo ethan/ethen-1,2-diylovými můstky (*Obrázek 9*). Derivát **18** vykazuje dva po sobě jdoucí redoxní procesy, kdy dochází k jednoelektronové redukcí na pyridiniové i karbonylové skupině. Bohužel rozpustnost redukované formy není dostatečná a dochází k vylučování na povrchu elektrody. Planarizací a zavedením karbonylového redoxního centra také dochází k posunu redoxního potenciálu ke kladnějším hodnotám, což je pro anolyt nežádoucí. Kvarternizace obou pyridyl skupin prostřednictvím 1,2-dibromethanu poskytuje deriváty **19a–b**, které podléhají dvěma redukcím, přičemž první je vratná jak v kyselém tak v neutrálním prostředí. Druhá redukce je nevratná v kyselém prostředí z důvodu protonace plně redukované formy a v neutrálním prostředí z důvodu vylučování redukované formy na elektrodě. Redoxní centra jsou zároveň solubilizujícími skupinami a jejich ztrátou při redukcí dochází ke snižování rozpustnosti sloučeniny ve vodném prostředí. Rovněž bipyrimidinium **20** vykazuje nižší stabilitu redukované formy. Reverzibilní redox procesy tak byly pozorovány především pro jednoduchý dikvát **21**.

Dále byly studovány polohové isomery 2,2'-, 3,3'- a 4,4'-bipyridinia (**22–24**, *Obrázek 10*), kdy byl zjištěn významný vliv polohy obou dusíků na průběh elektrochemického redoxního

procesu. Zatímco elektrochemická redoxní reakce je pro 4,4'-bipyridinium vratným procesem, redukce 3,3'- a 2,2'-bipyridinia jsou nevratné. V navrženém mechanismu vzniká v prvním redukčním kroku radikál kationt. V případě 3,3'-bipyridiniového derivátu **23** je další redukcí produkován nestabilní diradikál, který podléhá následným reakcím. Druhou redukcí 2,2'- a 4,4'-bipyridinia **22** a **24** vzniká ve vodě málo rozpustná chinoidní struktura/diamin. Jeho rozpustnost lze zvýšit sulfatopropyl zbytky.^[47]

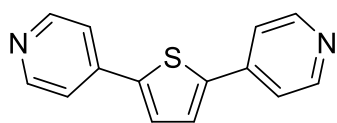
2. EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

2.1 Obecné metody

Rozpouštědla a činidla použitá při syntéze byla zakoupena od firem Aldrich, Fluka nebo Penta a byla použita bez dalšího čištění. Suchý THF byl vždy čerstvě destilován z Na/K slitiny a difenylmethanonu pod inertní atmosférou argonu. Použitá rozpouštědla byla odpařována na odparce Heidolph Laborota 4001. Cross-coupling reakce byly prováděny na vakuum-inertní lince ve Schlenkových baňkách. Sloupcová chromatografie byla prováděna na silikagelu (SiO₂ 60, velikost částic 0,040-0,063 mm, Merck) a za použití komerčně dostupných rozpouštědel. 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 Buchi B-540. ¹H a ¹³C NMR spektra byla měřena v CDCl₃ 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 spektra. Chemické posuny jsou uvedeny v jednotkách ppm relativně k signálu Me₄Si. Reziduální signály rozpouštědel byly použity jako vnitřní standard (D₂O – 4,79 ppm, *d*₆-DMSO – 2,55 a 39,51 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 67,19 ppm. Interakční konstanty (*J*) jsou uvedeny v Hz. Pozorované signály jsou popsány jako s (singlet), br s (široký singlet), d (dublet), dd (dublet dubletu), t (triplet), q (kvartet) a m (multiplet). Hmotová spektra byla měřena na GC/EI-MS konfiguraci sestávající z plynového chromatografu Agilent 7890B Series GC Custom (HP-5MS délka kolony 30 m, I.D. 0.25 mm, film 0.25 μm). 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). Elektrochemická charakterizace byla realizována pomocí cyklické voltametrie (CV) ve vodných roztocích různého pH. Pracovními elektrolyty byly 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 (4–5 mg). Před vlastním elektrochemickým měřením byla vždy pracovní elektroda čištěna mechanicky (leštění aluminiovou suspenzí a sonifikace v deionizované vodě) i elektrochemicky (aktivace povrchu elektrody pomocí 14 M NaOH). Vlastní elektrochemická charakterizace

připraveného odměrného roztoku, který byl vždy saturován argonem, byla vedena v měrné cele o objemu 2,5 ml, a to pomocí CV v tříelektrodovém uspořádání. Pracovní elektrodou byl disk ze skelného uhlíku (GC) o průměru 1 mm. Jako referenční byla využita argentochloridová Ag/AgCl elektroda (SSCE) vyplněná 3,4 M roztokem KCl. Titanová tyčka potažená vrstvičkou platiny posloužila 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 −1,7 až +1,6 V pro 1 M Na₂SO₄ vs. SSCE) při skenovací rychlosti 25, 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 pomocí EChem Electrochemistry softwaru.

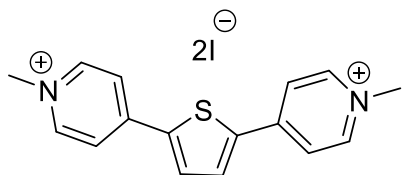
2.2 Syntéza sloučeniny 22



22

Sloučenina **22** byla připravena pomocí Suzukiho-Miyaurovy reakce. 2,5-Dibromthiofen (1,023 g; 4,3 mmol), pyridyn-4-ylboronová kyselina (1,320 g; 10,7 mmol) a směs dioxan/voda (7 ml, 4:1) byly předloženy do Schlenkovy baňky pod inertní atmosférou argonu. Reakční směs byla probublána argonem a poté byly přidány $[\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2]$ (0,15 g; 213,7 μmol) a Na_2CO_3 (1,4 g; 13,2 mmol). Směs byla zahřívána na 125 °C po dobu 72 hodin. Po ochlazení byla reakční směs zfiltrována a rozpouštědlo vakuově odpařeno. Produkt byl rozpuštěn v CHCl_3 (15 ml) a promyt vodou (3 \times 50 ml). Organická fáze byla okyselena HCl (5 ml, 35%), vzniklá sraženina byla zfiltrována a filtrační koláč byl rozpuštěn ve vodě (10 ml). Roztok byl zalkalizován na pH 9–10 pomocí pevného NaOH . Produkt byl zfiltrován a vysušen. Výtěžek reakce byl 0,563 g žluté krystalické látky, což činilo 55 % teoretického výtěžku. B.t. 160,9–162,4 °C (lit.^[48] 162 °C). $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3 , 25 °C): δ = 8,63–8,62 (m, 4H); 7,53 (s, 2H); 7,51–7,50 (m, 4H) ppm. $^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CDCl_3 , 25 °C): δ = 150,50; 142,90; 141,18; 126,92; 120,04 ppm. HR-FT-MALDI-MS (DHB): m/z vypočteno pro $\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{S}_1$ ($[\text{M}+\text{H}]^+$) 238,05592, nalezeno 239,06325. EI-MS (70 eV) m/z (rel. in.): 238 ($[\text{M}]^+$, 100), 166 (2), 122 (17).

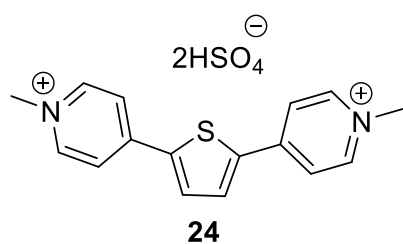
2.3 Syntéza sloučeniny 23



23

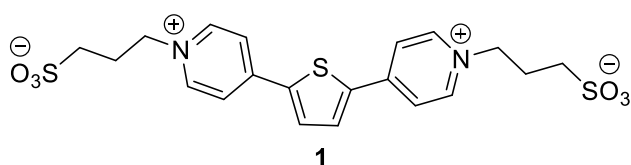
Sloučenina **23** byla připravena kvarternizací sloučeniny **22** (50 mg; 0,21 mmol) prostřednictvím CH_3I (5 ml; 35,2 mmol). Reakce byla prováděna při laboratorní teplotě po dobu 10 h, vzniklý produkt byl zfiltrován a následně vysušen. Výtěžek reakce byl 52 mg (88 %) oranžové krystalické látky. B.t. 168,9 °C (dec.). $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, D_2O , 25 °C): δ = 8,71–8,7 (m, 4H); 8,25–8,24 (m, 4H); 8,06 (s, 2H); 4,31 (s, 6H) ppm. $^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, D_2O , 25 °C): δ = 147,87; 145,32; 142,67; 132,75; 123,36; 47,50 ppm. HR-FT-MALDI-MS (DHB): m/z vypočteno pro $\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{S}_1$ ($[\text{M}+\text{H}]^+$) 268,10287, nalezeno 268,10223.

2.4 Syntéza sloučeniny 24



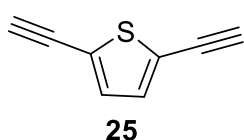
Sloučenina **24** byla připravena kvarternizací sloučeniny **22** (52,1 mg; 0,22 mmol) prostřednictvím DMS (69 mg; 0,55 mmol). Reakce byla provedena při laboratorní teplotě v acetonitrilu (5 ml) po dobu 20 h, vzniklá sraženina byla zfiltrována a vysušena. Výtěžek reakce byl 51 mg (89 %) oranžové krystalické látky. B.t. 270,8 °C (dec.). ¹H-NMR (500 MHz, D₂O, 25 °C): δ = 8,81–8,79 (m, 4H); 8,36–8,35 (m, 4H); 8,18 (s, 2H); 4,41 (s, 6H) ppm. ¹³C-NMR (125 MHz, D₂O, 25 °C): δ = 147,80; 145,34; 142,67; 132,77; 123,32; 47,48 ppm. HR-FT-MALDI-MS (DHB): *m/z* vypočteno pro C₁₆H₁₆N₂S₁ ([M+H]⁺) 268,10287, nalezeno 268,10294.

2.5 Syntéza sloučeniny 1



Sloučenina **1** byla připravena kvarternizací sloučeniny **22** (90 mg; 0,38 mmol) prostřednictvím propan-1,3-sultonu (102 mg; 0,83 mmol). Reakce byla provedena při laboratorní teplotě v acetonitrilu (10 ml) po dobu 20 h, vzniklá sraženina byla zfiltrována a vysušena. Surový produkt byl rozpuštěn ve vodě (2 ml) a přesrážen acetonem při teplotě 0 °C. Výtěžek reakce byl 152 mg (83 %) oranžové krystalické látky. B.t. 340 °C (dec.). ¹H-NMR (500 MHz, D₂O, 25 °C): δ = 8,84–8,83 (m, 4H); 8,32–8,31 (m, 4H); 8,11 (s, 2H); 4,73 (t, *J* = 7,3 Hz, 4H); 3,00 (t, *J* = 7,3 Hz, 4H); 2,47 (q, *J* = 7,3, 4H) ppm. ¹³C-NMR (125 MHz, D₂O, 25 °C): δ = 148,41; 144,69; 142,86; 133,00; 123,78; 59,25; 47,11; 26,13 ppm. Elementární analýza: vypočteno pro C₂₀H₂₂N₂O₆S₃: C (49,78 %), H (4,60 %), N (5,80 %), S (19,93 %); nalezeno: C (44,66 %), H (5,08 %), N (5,09 %), S (15,58 %).

2.6 Syntéza sloučeniny 25

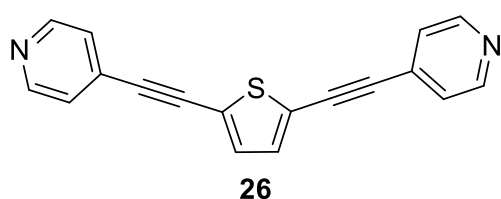


Sloučenina **25** byla připravena Sonogashirovou reakcí. 2,5-Dibromthiofen (600 mg; 2,5 mmol), trimethylsililacetylen (1,23 g; 12,5 mmol), triethylamin (5 ml) a tetrahydrofuran (5 ml) byly předloženy do Schlenkovy baňky pod atmosférou argonu. Reakce byla probublána argonem, byl přidán [PdCl₂(PPh₃)₂] (176 mg; 0,25 mmol) a CuI (95 mg; 0,5 mmol) a reakční směs byla zahřívána na 60 °C po dobu 20 h. Reakční směs byla zfiltrována přes celit a odpařena. Surový silylovaný meziprodukt byl rozpuštěn ve směsi CH₂Cl₂/CH₃OH (10 ml; 3:2) a byl přidán K₂CO₃ (1,036 g;

7,5 mmol). Deprotekce byla provedena za laboratorní teploty po dobu 10 h. Výtěžek reakce byl 280 mg (85 %) žlutohnědé kapaliny. Produkt byl charakterizován pomocí GC-MS, ^1H a ^{13}C -NMR analýzy a byl využit ihned do další reakce. ^1H -NMR (500 MHz, d_6 -DMSO, 25 °C): $\delta = 7,32$ (s, 2H); 6,72 (s, 2H); 4,70 (s, 2H) ppm. ^{13}C -NMR (125 MHz, d_6 -DMSO, 25 °C): $\delta = 133,51$; 122,88; 86,34; 75,96 ppm. EI-MS (70 eV) m/z (rel. in.): 132 ($[\text{M}]^+$, 100), 98 (2), 69 (21).

2.7 Syntéza sloučeniny 26

2.7.1 Metoda A



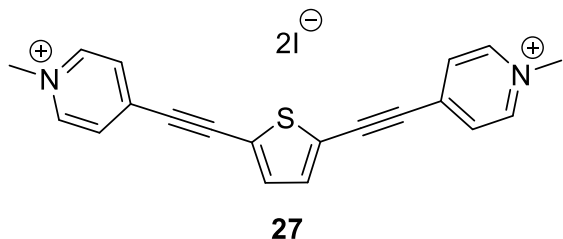
První zkoušenou možností pro přípravu sloučeniny **26** byl Sonogashirovův cross-coupling. 4-ethenylpyridin (107 mg; 1,1 mmol), 2,5-dibromthiofen (121 mg; 0,5 mmol), piperidin (0,5 ml; 5,9 mmol) a tetrahydrofuran (5 ml) byly předloženy do Schlenkovy baňky pod atmosférou argonu. Reakce byla probublána argonem, byl přidán $[\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2]$ (18 mg; 0,02 mmol), CuI (16 mg; 0,24 mmol) a reakční směs byla míchána za laboratorní teploty po dobu 72 h. Směs byla extrahována CH_2Cl_2 (3×50 ml), promyta nasyceným roztokem NaCl (50 ml) a organická fáze byla vysušena pomocí Na_2SO_4 . Produkt byl detekován nicméně v směsi nedělitelné sloupcovou chromatografií.

2.7.2 Metoda B

Sloučenina **26** byla nakonec připravena Sonogashirovou reakcí, avšak v opačném uspořádání. Terminální acetylen **25** (80 mg; 0,6 mmol), 4-iodpyridin (290 mg; 1,3 mmol), piperidin (0,5 ml; 5,9 mmol) a tetrahydrofuran (5 ml) byly předloženy do Schlenkovy baňky pod atmosférou argonu. Reakce byla probublána argonem, byl přidán $[\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2]$ (42,1 mg; 0,06 mmol), CuI (8 mg; 0,12 mmol) a reakční směs byla míchána za laboratorní teploty po dobu 3 h. Směs byla extrahována CH_2Cl_2 (3×50 ml), promyta nasyceným roztokem NaCl (50 ml) a organická fáze byla vysušena pomocí Na_2SO_4 . Rozpouštědlo bylo odpařeno a produkt byl čištěn sloupcovou chromatografií (SiO_2 ; $\text{Et}_2\text{O}:\text{MeOH}$ 95:5). Výtěžek reakce byl 128 mg (74 %) žluté krystalické látky. B.t. 247 °C (dec.). ^1H -NMR (500 MHz, d_6 -DMSO, 25 °C): $\delta = 7,80$ –7,79 (m, 4H); 6,72 (s, 2H); 6,71–6,70 (m, 4H) ppm. ^{13}C -NMR (125 MHz, d_6 -DMSO, 25 °C): $\delta = 150,08$; 134,71; 129,23; 125,14; 123,58; 91,96; 85,79 ppm. HR-FT-MALDI-MS (DHB): m/z vypočteno pro $\text{C}_{18}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{S}_1$ ($[\text{M}+\text{H}]^+$) 286,05592, nalezeno 287,06451.

2.8 Syntéza sloučeniny 27

Sloučenina **27** byla připravena kvarternizací sloučeniny **26** (55,2 mg; 0,19 mmol) prostřednictvím CH₃I (5 ml; 35,2 mmol). Reakce byla prováděna při laboratorní teplotě po dobu 10 h, vzniklá sraženina byla zfiltrována a vysušena. Výtěžek reakce byl 58 mg (95 %)



oranžové krystalické látky. B.t. 276,9–277,8 °C.

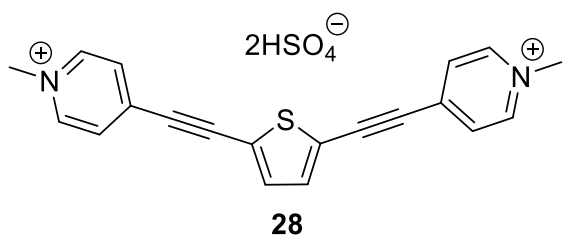
¹H-NMR (500 MHz, D₂O, 25 °C): δ = 8,75–8,73 (m, 4H); 8,05–8,03 (m, 4H); 7,60 (s, 2H); 4,35 (s, 6H) ppm. ¹³C-NMR (125 MHz, D₂O, 25 °C):

δ = 144,97; 139,28; 136,53; 128,0; 125,0; 95,1;

90,8; 48,0 ppm. HR-FT-MALDI-MS (DHB): m/z vypočteno pro C₁₈H₁₀N₂S₁ ([M+H]⁺) 316,10287, nalezeno 316,10193.

2.9 Syntéza sloučeniny 28

Sloučenina **28** byla připravena kvarternizací sloučeniny **26** (60,1 mg; 0,21 mmol) prostřednictvím DMS (69 mg; 0,55 mmol). Reakce byla provedena při laboratorní teplotě

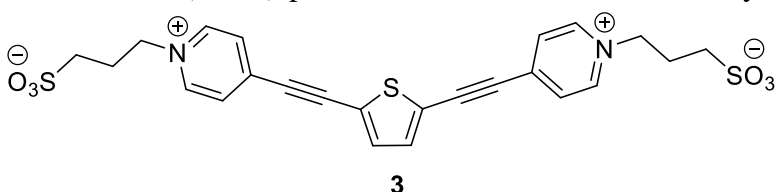


v acetonitrilu (5 ml) po dobu 20 h. Vzniklá sraženina byla zfiltrována a vysušena. Výtěžek reakce byl 61 mg (92 %) oranžové krystalické látky. Surový produkt byl rozpuštěn v 1 ml vody a následně přesrážen pomocí acetonu při teplotě

0 °C. B.t. 135,9 °C (dec.). ¹H-NMR (500 MHz, D₂O, 25 °C): δ = 8,76–8,75 (m, 4H); 8,09–8,08 (m, 4H); 7,60 (m, 2H); 2,04 (s, 6H) ppm. HR-FT-MALDI-MS (DHB): m/z vypočteno pro C₂₀H₁₆N₂S₁ ([M+H]⁺) 316,10287, nalezeno 316,10251.

2.10 Syntéza sloučeniny 3

Sloučenina **3** byla připravena kvarternizací sloučeniny **26** (90 mg; 0,38 mmol) prostřednictvím propan-1,3-sultonů (102 mg; 0,83 mmol). Reakce byla provedena při laboratorní teplotě



reakce byl 151 mg (82 %) oranžové krystalické látky.

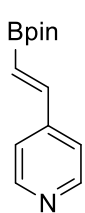
B.t. 285 °C. ¹H-NMR (500 MHz, D₂O, 25 °C): δ =

8,85–8,83 (m, 4H); 8,07–8,06 (m, 4H); 7,59 (s, 2H); 4,73 (t, J = 7,3 Hz, 4H); 3,00 (t, J = 7,3

Hz, 4H); 2,47 (q, $J = 7,3$ Hz, 4H) ppm. ^{13}C -NMR (125 MHz, D_2O , 25 °C): $\delta = 144,32; 139,86; 136,63; 129,39; 125,12; 95,59; 90,90; 59,75; 47,07; 26,12$ ppm. Elementární analýza: vypočteno pro $\text{C}_{24}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}_6\text{S}_3$: C (54,33 %), H (4,18 %), N (5,28 %), S (18,13 %); nalezeno: C (47,42 %), H (4,78 %), N (4,44 %), S (15,51 %).

2.11 Syntéza sloučeniny 29

Sloučenina **29** byla připravena pomocí Heckovy reakce. 4-Jodpyridin (298 mg; 2 mmol), pinakolester vinylboronové kyseliny (1,320 g; 10,7 mmol) a toluen byly předloženy do

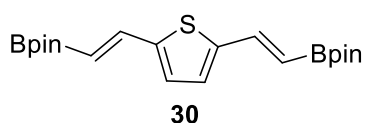


29

Schlenkovy baňky pod inertní atmosférou argonu. Reakční směs byla probublána argonem a poté byly přidány $[\text{Pd}_2(\text{dba})_3]$ (91,6 mg; 0,1 mmol), DIPEA (517 mg; 4 mmol) a $\text{P}(\text{tBu})_3$ (40 mg, 0,2 mmol). Směs byla zahřívána na 95 °C po dobu 5 hodin. Po ochlazení byla reakční směs zfiltrována a rozpouštědlo vakuově odpařeno. Směs byla extrahována etylacetátem (3×50 ml), promyta nasyceným roztokem NaCl (50 ml) a organická fáze byla vysušena pomocí Na_2SO_4 . Rozpouštědlo bylo odpařeno a produkt byl čištěn sloupcovou chromatografií (SiO_2 ; EtOAc:DCM:Hex 4:1:1). Výtěžek reakce byl 184 mg žluté krystalické látky, což činilo 41 % teoretického výtěžku. ^1H -NMR (500 MHz, d_6 -DMSO, 25 °C) $\delta = 8,64\text{--}8,49$ (m, 2H); 7,53–7,50 (m, 2H); 7,31 (d, $J = 18,5$ Hz, 1H); 6,46 (d, $J = 18,5$ Hz, 1H); 1,27 (s, 12H) ppm. ^{13}C -NMR (125 MHz, d_6 -DMSO, 25 °C) $\delta = 150,52; 147,00; 144,19; 121,65; 83,81; 25,04$ ppm. Spektrální data byla v souladu s literaturou.^[49]

2.12 Příprava sloučeniny 30

2.12.1 Metoda A



30

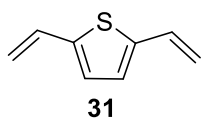
Pomocí Suzukiho-Miyaurovy reakce byl proveden první pokus o přípravu sloučeniny **30**. Sloučenina **29** (100 mg, 0,43 mmol), 2,5-dibromthiofen (48 mg, 0,2 mmol) a směs dioxan/voda (5 ml, 4:1) byly předloženy do Schlenkovy baňky pod inertní atmosférou argonu. Za katalýzy $[\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2]$ (9 mg; 0,01 mmol) a Na_2CO_3 (132 mg; 1,24 mmol) byla směs zahřívána na 60 °C po dobu 48 hodin. Směs byla extrahována CH_2Cl_2 (3×50 ml), promyta nasyceným roztokem NaCl (50 ml) a organická fáze byla vysušena pomocí Na_2SO_4 . Produkt nebyl ve směsi detekován.

2.12.2 Metoda B

Druhou ze zkoušených možností byla hydroborace. Sloučenina **25** (101 mg, 0,76 mmol) byla hydroborována pomocí bis(pinakolátu)diboronu (308 mg, 1,53 mmol) za katalýzy Cu (8 mg,

0,12 mmol). Reakce byla prováděna v bazickém prostředí etanolátu sodného (8,25 mg, 0,15 mmol) v etanolu (5 ml) po dobu 48 hodin. Reakční směs byla zfiltrována, extrahována CH₂Cl₂ (3 × 15 ml) a promyta vodou (3 × 20 ml) a nasyceným roztokem NaCl (30 ml). Rozpouštědlo bylo odpařeno a produkt byl čištěn sloupcovou chromatografií (SiO₂; CH₂Cl₂:Hex 2:1). Výtěžek reakce byl 208 mg žlutohnědé krystalické látky, což činilo 74 % teoretického výtěžku. ¹H-NMR (500 MHz, *d*₆-DMSO, 25 °C) δ = 7,36 (d, *J* = 18,1 Hz, 2H); 7,24 (s, 2H); 5,51 (d, *J* = 17,2 Hz, 2H); 5,77 (d, *J* = 18,1, 2H); 1,23 (s, 24H) ppm. ¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃, 25 °C): δ = 143,75; 141,67; 130,12; 83,22; 24,62 ppm.

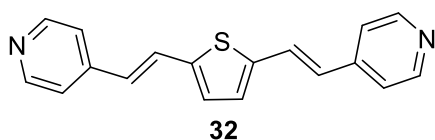
2.13 Syntéza sloučeniny 31



Sloučenina **31** byla připravena pomocí Suzukiho-Miyaurovy reakce. 2,5-Dibromthiofen (150 mg; 0,62 mmol), pinakolester vinylboronové kyseliny (200 mg; 1,3 mmol) a směs dioxan/voda (7 ml, 4:1) byly předloženy do Schlenkovy baňky pod inertní atmosférou argonu. Reakční směs byla probublána argonem a poté byly přidány [PdCl₂(PPh₃)₂] (22 mg; 0,031 mmol) a Na₂CO₃ (132 mg; 1,24 mmol). Směs byla zahřívána na 90 °C po dobu 72 hodin. Po ochlazení byla reakční směs vyextrahována CH₂Cl₂ (3 × 10 ml) a promyta vodou (3 × 20 ml) a nasyceným roztokem NaCl (30 ml). Organická fáze byla vysušena pomocí Na₂SO₄. Rozpouštědlo bylo odpařeno a produkt byl čištěn sloupcovou chromatografií (SiO₂; EtOAc:Hex 95:5). Výtěžek reakce byl 32 mg žlutohnědé kapaliny, což činilo 32 % teoretického výtěžku. ¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃, 25 °C) δ = 6,79 (s, 2H); 6,71 (dd, *J* = 17,2; 10,9 Hz, 2H); 5,51 (d, *J* = 17,2 Hz, 2H); 5,11 (d, *J* = 10,9 Hz, 2H) ppm. ¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃, 25 °C): δ = 113,6; 126,5; 130,2; 141,8 ppm. Spektrální data byla v souladu s literaturou.^[50]

2.14 Pokusy o přípravu sloučeniny 32

2.14.1 Metoda A



Byl proveden pokus pro přípravu sloučeniny **32** pomocí Suzukiho-Miyaurovy reakce z 2,5-dibromthiofenu (102 mg; 0,45 mmol) a pinakolesteru boronové kyseliny **29** (50 mg; 0,2 mmol). Použité rozpouštědlo, směs dioxan/voda (5 ml, 4:1), bylo s výchozími látkami předloženo do Schlenkovy baňky pod inertní atmosférou argonu. Reakční směs byla probublána argonem a poté byly přidány [PdCl₂(PPh₃)₂] (9 mg; 0,01 mmol) a Na₂CO₃ (250 mg;

2,4 mmol). Směs byla zahřívána na 60 °C po dobu 72 hodin. Sloučenina nebyla ve vzniklé směsi produktů detekována.

2.14.2 Metoda B

Druhý způsob byl proveden obrácenou Suzukiho-Miyaurovy reakce. Sloučeniny **30** (50 mg; 0,12 mmol), 4-jodpyridin (57 mg; 0,28 mmol) a směs dioxan/voda (5 ml, 4:1) byly s výchozími látkami předloženy do Schlenkovy baňky pod inertní atmosférou argonu. Reakční směs byla probublána argonem a poté byly přidány $[\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2]$ (172 mg; 0,24 mmol) a Na_2CO_3 (250 mg; 2,4 mmol). Směs byla zahřívána na 90 °C po dobu 48 hodin. Sloučenina nebyla ve vzniklé směsi produktů detekována.

2.14.3 Metoda C

Další zkoušenou možností pro přípravu sloučeniny **32** byla Heckova reakce. 4-Jodpyridin (106 mg; 0,52 mmol), sloučenina **31** (32 mg; 0,24 mmol) a 5 ml THF byly předloženy do Schlenkovy baňky pod inertní atmosférou argonu. Reakční směs byla probublána argonem a poté byly přidány $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4]$ (27 mg; 0,02 mmol) a K_2CO_3 (125 mg; 1,2 mmol). Směs byla zahřívána na 80 °C po dobu 42 hodin. Po ochlazení byla reakční směs zfiltrována a rozpouštědlo vakuově odpařeno. Směs byla extrahována dichlormetanem (3 × 50 ml), promyta nasyceným roztokem NaCl (50 ml) a organická fáze byla vysušena pomocí Na_2SO_4 . Produkt nebyl detekován.

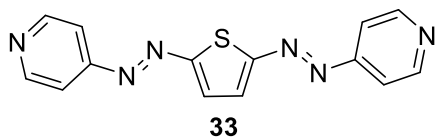
2.14.4 Metoda D

Po neúspěšných pokusech paladiem katalyzovaných reakcí byla sloučenina **32** připravována pomocí Knoevenagelovy kondenzace 4-methylpyridinu (166 mg, 1,73 mmol) s thiofen-2,5-dikarbaldehydem (100 mg, 0,71 mmol) v prostředí *t*butoxidu draselného (17 mg, 0,15 mmol) v DMF 5 ml za laboratorní teploty po dobu 72 hodin. Reakce byla také nasazena v prostředí 5M vodného NaOH (5 ml) s katalyzátorem fázového přenosu aliquatem 336 (14 mg, 0,04 mmol). Ve obou reakčních směsích byly detekovány pouze výchozí látky.

2.14.5 Metoda E

Poslední zkoušenou možností pro přípravu sloučeniny **32** byla Knoevenagelova kondenzace 2,5-dimethylthiofenů (112 mg, 0,89 mmol) s pyridin-4-karbaldehydem (107 mg, 1,96 mmol) v prostředí 5M vodného NaOH (5 ml) s katalyzátorem fázového přenosu aliquatem 336 (14 mg, 0,04 mmol). V reakční směsi nebyl produkt detekován.

2.15 Pokus o přípravu sloučeniny **33**

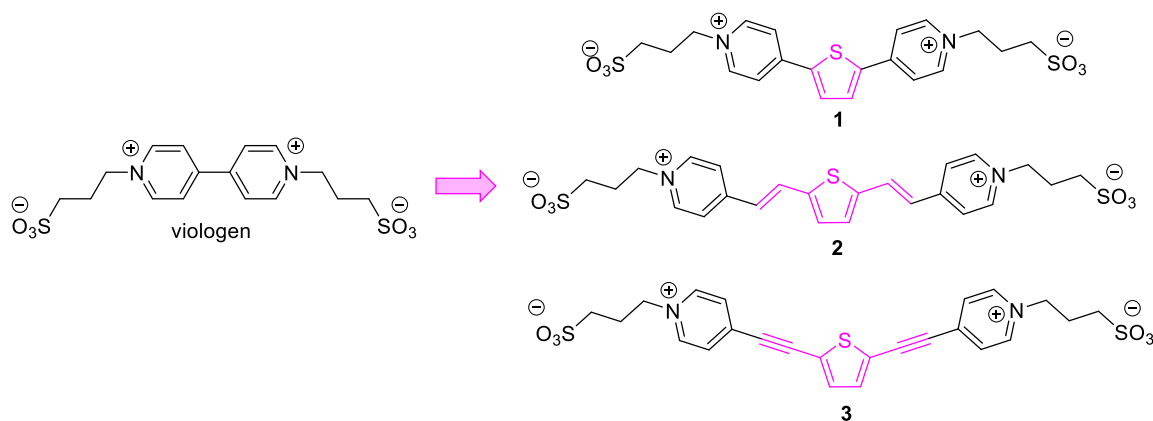


Nejprve byla připravena stabilní diazoniová sůl z 4-aminopyridinu (100 mg, 1,06 mmol) a NaNO₂ (77 mg, 1,12 mmol) v prostředí 5 ml 48% tetrafluoroborové kyseliny při teplotě -5 °C po dobu 1 hodiny. Diazoniová sůl (113 mg, 1,06 mmol) byla zfiltrována a okamžitě nasazena do následující reakce s thiofenem (196 mg, 2,33 mmol) a Na₂CO₃ (561 mg, 5,3 mmol) ve směsi rozpouštědel aceton/voda (5 ml, 1:1) za laboratorní teploty po dobu 48 hodin. Produkt **33** však ve směsi nebyl detekován. Majoritním produktem byl 4-(thiofen-2-yl)pyridin.

3. VÝSLEDKY A DISKUZE

3.1 Design elektrolytu

Na základě výše uvedených literárních poznatků byla v rámci mé diplomové práce navržena stabilizace organického elektrolytu pro RPB prostřednictvím změny konjugovaného π -systému. Analogicky viologenu, navržené elektrolyty zahrnují dvě pyridiniové jednotky, které slouží jako redoxní centra. 2,5-Thienyl v kombinaci s trojnými nebo dvojnými vazbami byly využity jako prodloužený π -konjugovaný můstek (Obrázek 11). Jedná se tak v podstatě o kvadrupolární systém s centrálním donorem (elektronově bohatý thiofen) a dvěma periferními akceptory (pyridinia). Především sulfatopropyl substituenty byly vybrány jako *N*-alkyl a solubilizující substituenty.



Obrázek 10. Dipyridiniové sloučeniny s prodlouženým konjugovaným π -systémem.

3.2 Syntéza

3.2.1 Příprava sloučeniny 22

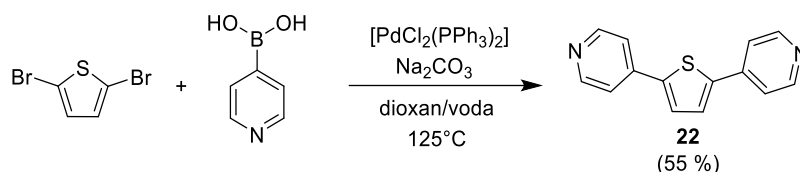


Schéma 11. Syntéza sloučeniny 22.

Výchozí látkou pro přípravu 2,5-di(pyridin-4-yl)thiofenu **22** je komerčně dostupný 2,5-dibromthiofen, který lze podrobit dvojnásobné Suzukiho-Miyaurově reakci s pyridin-4-ylboronovou kyselinou (Schéma 11).^[51] Reakce byla katalyzována bis(trifenylfosfín)paladiumdichloridem a uhličitanu sodného bylo využito jako báze. Díky bazickým pyridin-4-yl substituentům, bylo k čištění využito jednoduché

protonace/deprotonace prostřednictvím HCl/NaOH. Tímto způsobem lze získat derivát **22** jako žlutý krystalický produkt v 55% výtěžku.

3.2.2 Příprava sloučeniny 26

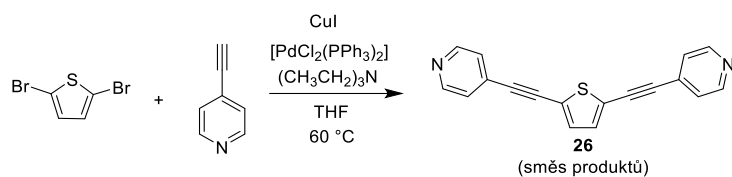


Schéma 12. Syntéza sloučeniny **26**.

Nejprve byla zkoušena dvojnásobná Sonogashirova reakce 2,5-dibromthiofenu s 4-ethynylpyridinem (*Schéma 12*).^[52] Reakce byla katalyzována bis(trifenylfosfin)paladiumdichloridem v bazickém prostředí triethylaminu. Vzniklá pestrá směs produktů, ve které byl produkt detekován, směs však nebyla dělitelná sloupcovou chromatografií.

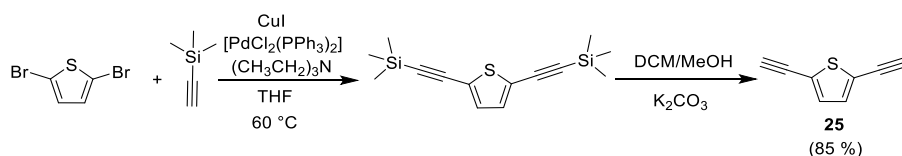


Schéma 13. Syntéza sloučeniny **25**.

2,5-Dibromthiofen lze však podrobit dvojnásobné Sonogashirově reakci s ethynyltrimethylsilanem (*Schéma 13*). Syntéza sloučeniny **25** byla prováděna dle literárně popsaného postupu za katalýzy jodidem mědným a bis(trifenylfosfin)paladiumdichloridem v bazickém prostředí triethylaminu. Po čištění pomocí sloupcové chromatografie, byl TMS-diyne ochráněn pomocí systému $K_2CO_3/DCM/MeOH$ (*Schéma 13*).^[53,54] 2,5-Diethynylthiofen **25** byl takto získán v 85% výtěžku.

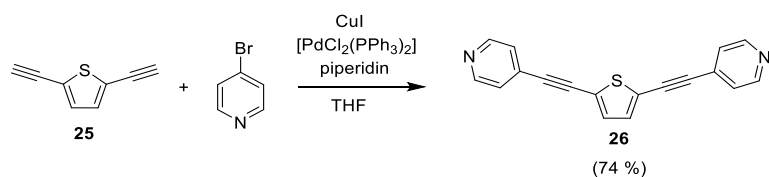


Schéma 14. Syntéza sloučeniny **26**.

Následnou dvojnásobnou Sonogashirovou reakcí diynu **25** se 4-brompyridinem (*Schéma 14*) lze derivát **26** získat hladce v 74% izolovaném výtěžku. Jak je vidět, Sonogashirova reakce je v tomto případě velice citlivá na elektronové vlivy substituentů reagujícího alkyne a halogen derivátu. Zatímco donor-substituovaný alkyne **25** reaguje hladce s akceptor-substituovaným 4-brompyridinem (*Schéma 14*), opačná reakce je pomalá a produkuje řadu vedlejších produktů (*Schéma 12*). Ve srovnání s literaturou se vyvinutý

postup jeví nejlepší,^[52] jelikož i 2,5-dijodthiofen podléhá dvojnásobné Sonogashirově reakci se 4-ethynylpyridinem pouze v 35% výtěžku.

3.2.3 Snaha o přípravu sloučeniny 32

Analogicky prekurzorům **22** a **26** byly provedeny pokusy o přípravu olefinu **32**. Přestože je jeho struktura relativně jednoduchá, není jeho syntéza, na rozdíl od **22** a **26**, v literatuře popsána. První z pokusů o jeho přípravu zahrnoval Heckovu vinylování 4-jodpyridinu, která poskytla dle literárního postupu intermediát **29** ve výtěžku 41% (Schéma 15).^[49] Překvapivě však následná dvojnásobná Suzukiho-Miyauraova reakce produkovala pestrou směs produktů, ve které nebyl produkt **30** detekován.

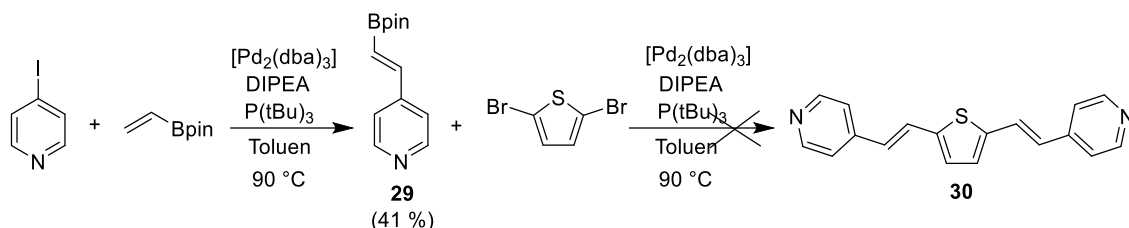


Schéma 15. První pokus o přípravu sloučeniny **29**.

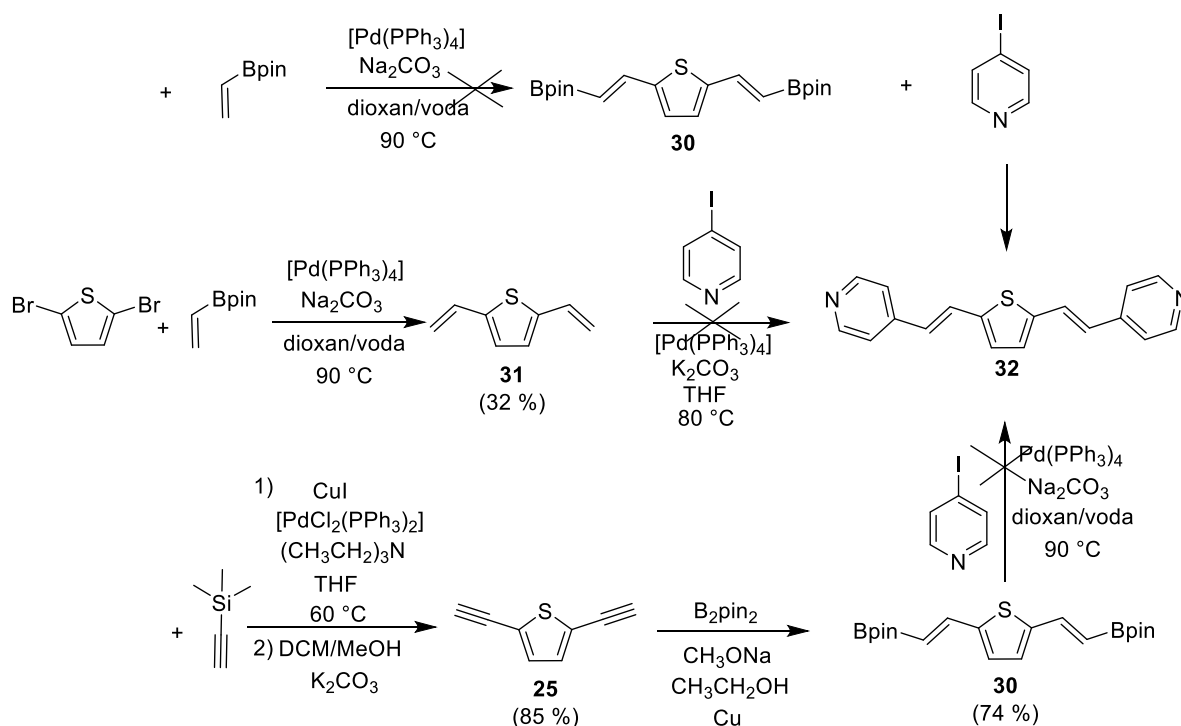


Schéma 16. Další pokusy o přípravu sloučeniny **32**.

Strategie syntézy byla proto obrácena a byl modulován 2,5-dibromthiofen a to prostřednictvím dvojnásobné Heckovy reakce s pinakolvinyloboronátem (Schéma 16). Bohužel ani tato transformace neposkytla žádaný intermediát **30**, ale směs produktů, ve které nebyl **30** detekován. Následná reakce se 4-jodpyridinem tak nebyla dokončena. Pinakolvinyloboronát

a 2,5-dibromthiofen lze nejprve podrobit Suzukiho-Miyaurově reakci za vzniku intermediátu **31** v nízkém 32% výtěžku.^[50] Bohužel následná Heckova olefinace se 4-jodpyridinem opět nefungovala a to ani při obměně katalytického systému ($[PdCl_2(PPh_3)_2]$ /amin). Prekurzor **30** byl nakonec připraven hydroborací výše zmíněného diynu **25** v 74% výtěžku. Jeho cross-coupling reakce se 4-jodpyridinem však neposkytovala žádný produkt **32** a tento nebyl detekován ani v surové reakční směsi.

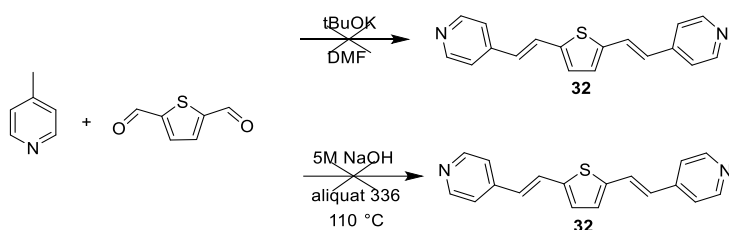


Schéma 17. Příprava sloučeniny **32** Knoevenagelovou kondenzací.

Dále byly provedeny pokusy o přípravu derivátu **32** prostřednictvím Knoevenagelovy kondenzace 4-methylpyridinu s thiofen-2,5-dikarbaldehydem (*Schéma 17*). Reakce byla vedena za bazické katalýzy *t*butoxidu draselného anebo v prostředí 5 M hydroxidu sodného s aliquatem 336 jako katalyzátorem fázového přenosu. V obou reakcích však byly po 72 hodinách přítomny pouze výchozí látky.

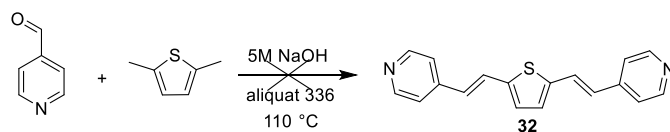


Schéma 18. Příprava sloučeniny **32** Knoevenagelovou kondenzací.

Obrácený experiment, kdy reagoval 2,5-dimethylthiofen s pyridin-4-karbaldehydem (*Schéma 18*), poskytoval směs produktů, ve které nebyl pomocí HR-FT-MALDI-MS detekován produkt **32**.

Z výše provedených experimentů, resp. jejich TLC analýz, lze usuzovat na tvorbu vysokomolekulárních sloučenin s nízkým retenčním faktorem. Tzn. kýžený olefin **32** nejspíše podléhá rychlé oligo/polymeraci a nelze ho izolovat ve formě monomeru.

3.2.4 Snaha o přípravu sloučeniny **33**

Neúspěšné pokusy o konstrukci dvojně $C=C$ vazby mezi pyridinovými a thiofenovým jádrem vedly ke snaze spojit je $N=N$ dvojnou vazbu jako je tomu v derivátu **33**. Ze 4-aminopyridinu lze generovat stabilní pyridindiazonium tetrafluoroborát a ten eventuálně nechat reagovat s elektronově bohatým thiofenem ve smyslu azokopulace (*Schéma 19*).^[55] Reakce byla míchána za laboratorní teploty po dobu 72 hodin, pomocí GC-MS byl detekován však pouze 4-(thiofen-2-yl)pyridin jako majoritní produkt.

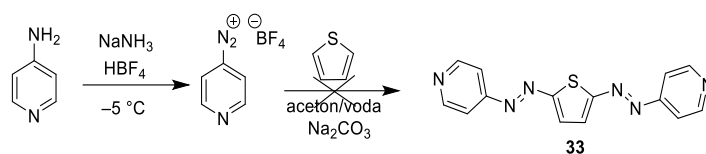


Schéma 19. Pokus o syntézu sloučeniny **33**.

3.2.5 Příprava cílových sloučenin **1** a **3**

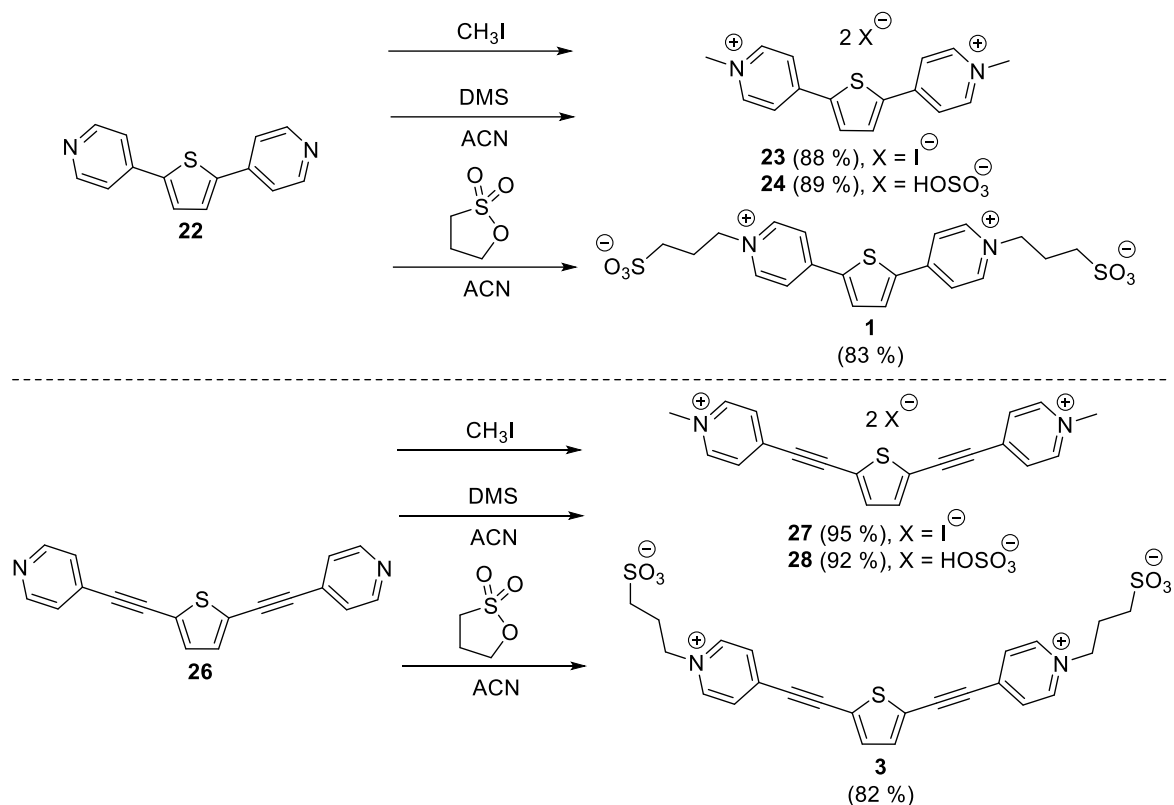


Schéma 20. Kvarternizace pyridiniových sloučenin.

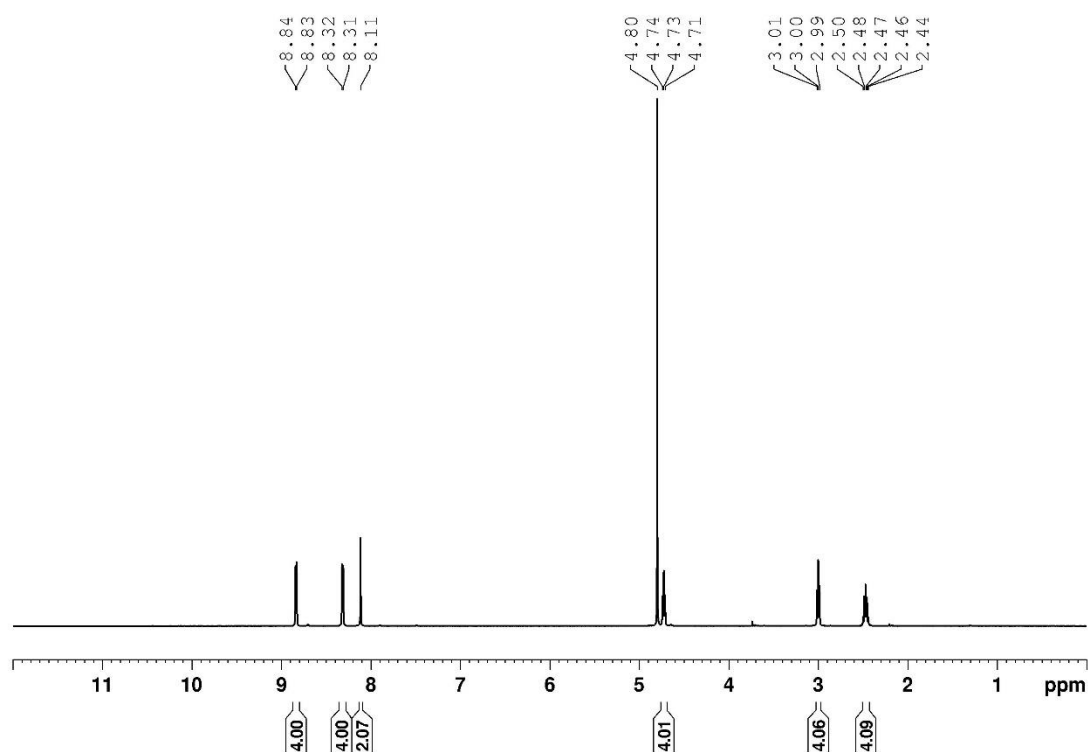
Finální kvarternizace úspěšně připravených pyridinových derivátů **22** a **26** byla testována pomocí jodmethanu a dimethylsulfátu (DMS). Jodmethan byl zároveň využit jako reakční prostředí, v případě DMS to byl acetonitril (ACN). Zhruba po 2 hodinách začala vznikat pozorovatelná sraženina a dipyridinium diiodidy **23** (Ref.^[56]) a **27** byly připraveny ve výtěžcích 88 a 95 % ve formě oranžové krystalické látky. Struktura výchozího dipyridinu neměla výrazný vliv na výtěžek *N*-alkylace. Analogicky byly připraveny dipyridinium hydrogensulfáty **24** a **28** ve výtěžcích 89 a 92 %, opět ve formě oranžové krystalické látky. Změna alkylačního činidla tedy rovněž nemá zásadní vliv na výtěžek reakce. Sloučeniny **1** a **3** byly připraveny kvarternizací dipyridinů **22** a **26** propan-1,3-sultonem v prostředí acetonitrilu. Jelikož je propan-1,3-sulton výrazně slabším alkylačním činidlem, kvarternizace byla prováděna v delším reakčním čase. Čištění bylo provedeno rozpuštěním

surového produktu v minimálním množství vody a následným vysrážením pomocí acetonu v ledové lázni. Dosažené výtěžky byly 83 a 82 % pro **1** a **3**, které byly izolovány ve formě oranžové krystalické látky.

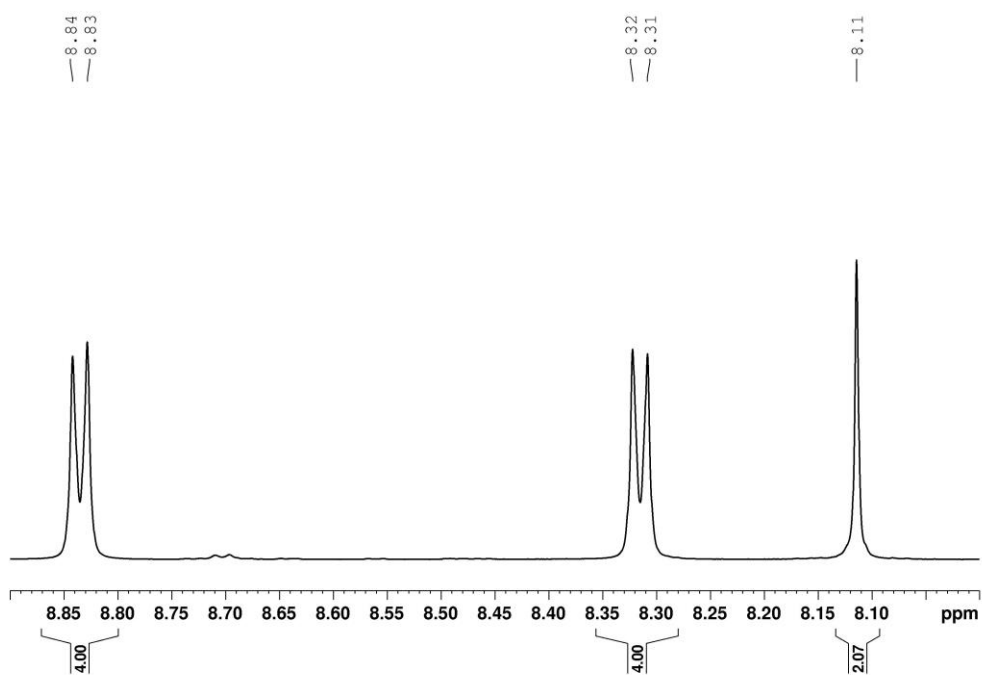
3.3 Strukturní analýza

Čistota a struktura připravených intermediátů a cílových sloučenin **1** a **3** byla ověřena pomocí HR-MALDI-MS a GC/EI-MS spektroskopie a rovněž ^1H - a ^{13}C -NMR spektroskopie, viz experimentální část.

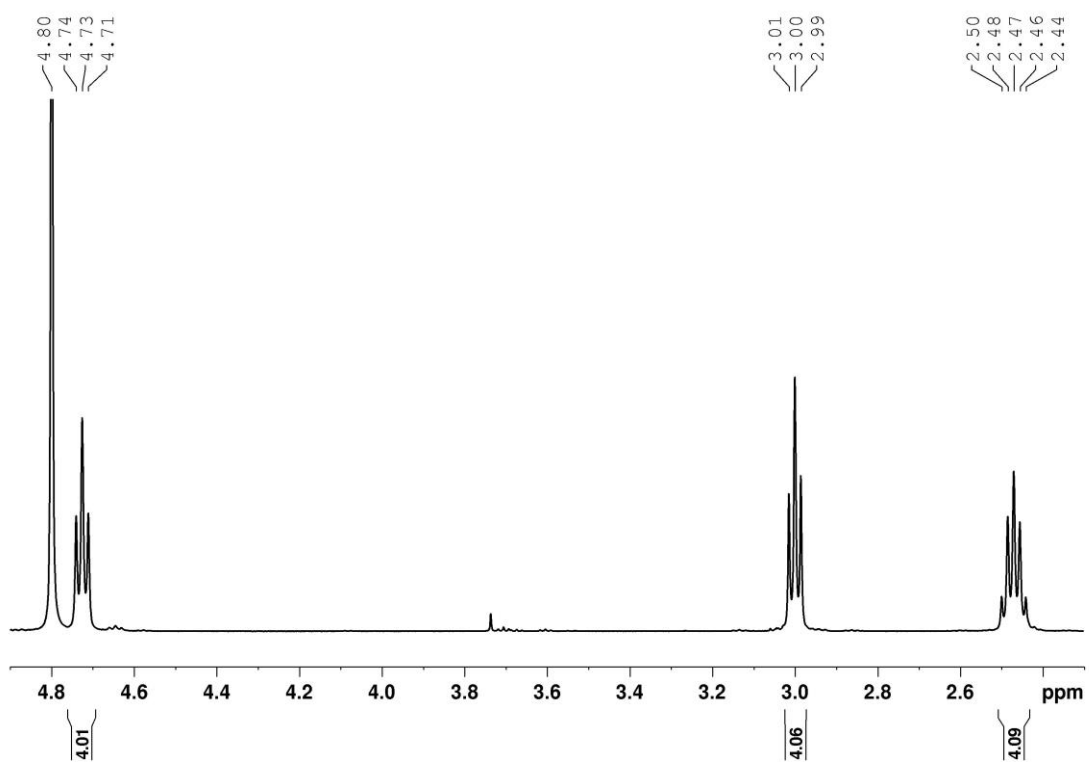
^1H - a ^{13}C -NMR spektra cílových molekul **1** a **3** byla měřena v těžké vodě s použitím dioxanu jako vnitřního standardu. V aromatické části ^1H -NMR spektra cílového derivátu **1** (Obrázky 10–12) lze nalézt dva multiplety (dublety) a jeden singlet, které náležejí protonům pyridiniových jader a thiofenu. Tři signály v alifatické oblasti náležejí třem CH_2 skupinám sultonového zbytku. Z počtu a tvaru signálů lze usuzovat na symetrii derivátu **1** (derivát **3** analogicky). Zavedení trojné vazby, jako je tomu v případě derivátu **3**, způsobilo mírnou změnu chemického posunu thiofenových protonů k vyšším hodnotám ppm.



Obrázek 11. ^1H -NMR (500 MHz, D_2O , 25 °C) spektrum sloučeniny **1**.

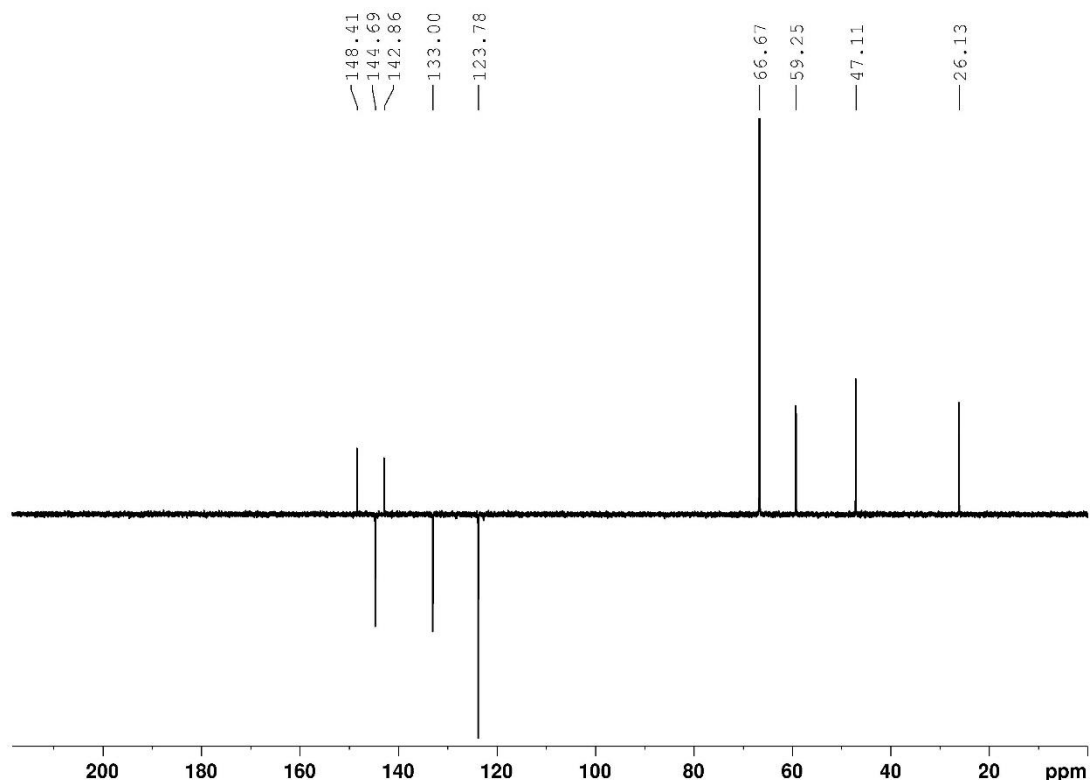


Obrázek 12. $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, D_2O , 25 °C) spektrum sloučeniny **1**, aromatická část.



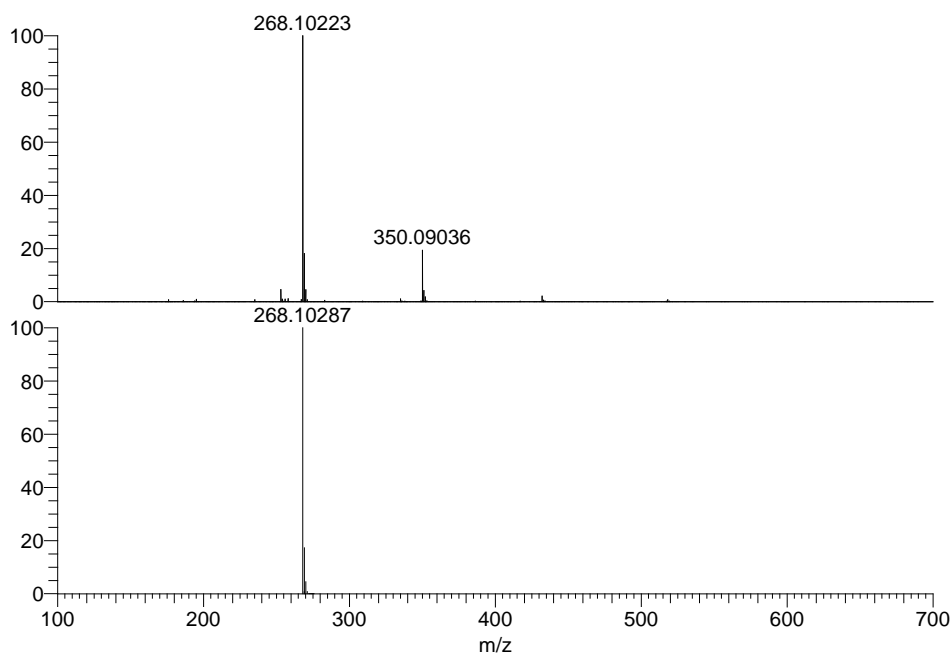
Obrázek 13. $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, D_2O , 25 °C) spektrum sloučeniny **1**, alifatická část.

^{13}C -NMR spektrum cílových molekul bylo měřeno metodikou APT, umožňující rozlišit jednotlivé typy uhlíků. Na vzorovém ^{13}C -NMR spektru (*Obrázek 13*) cílového derivátu **1** lze rozlišit 8 signálů, což opět naznačuje na symetrii molekuly. V aromatické části spektra jsou tři signály CH skupin, dva pyridinia a jeden thiofenu, a dva signály kvarterních uhlíků, které náležejí pyridiniu a thiofenu. V alifatické části spektra v oblasti 25–60 ppm jsou patrné tři signály CH_2 skupin, které náležejí propansultonovému zbytku. Pro cílovou molekulu **3** byly navíc pozorovány dva signály s posunem 95,59 a 90,90 ppm odpovídající uhlíkům trojné vazby.



Obrázek 14. ^{13}C -APT NMR (125 MHz, D_2O , 25 °C) spektrum sloučeniny **1**.

Cílové sloučeniny byly rovněž podrobeny MS analýze s vysokým rozlišením (HR-FT-MALDI-MS). Jako matrice byla použita kyselina dihydroxybenzoová (DHB), spektra obou cílových derivátů tak vykazovala dominantní $[\text{M}+\text{H}]^+$ pík. Spektrum cílové molekuly **23** (*Obrázek 15*) je ve shodě s vypočteným včetně tvaru isotopového paternu. Z *Tabulky 2* je patrné, že rozdíly mezi vypočtenými a experimentálními m/z hodnotami obou cílových molekul jsou do 4 ppm. Bohužel HR-MS spektra zwitterionických sloučenin **1** a **3** se nepodařila změřit v pozitivním ani negativním módu přístroje.



Obrázek 15. Experimentální (nahore) a simulované HR-FT-MALDI-MS spektrum sloučeniny **23**.

Tabulka 2. Výsledky MS analýzy.

Sloučenina	Experimentální hodnota m/z [Da] pro $[M+H]^+$	Vypočtená hodnota m/z [Da] pro $[M+H]^+$	Δ □□□ [ppm]
23	268,10223	268,10287	2,4
27	316,10193	316,10287	2,9

3.4 Elektrochemické testování

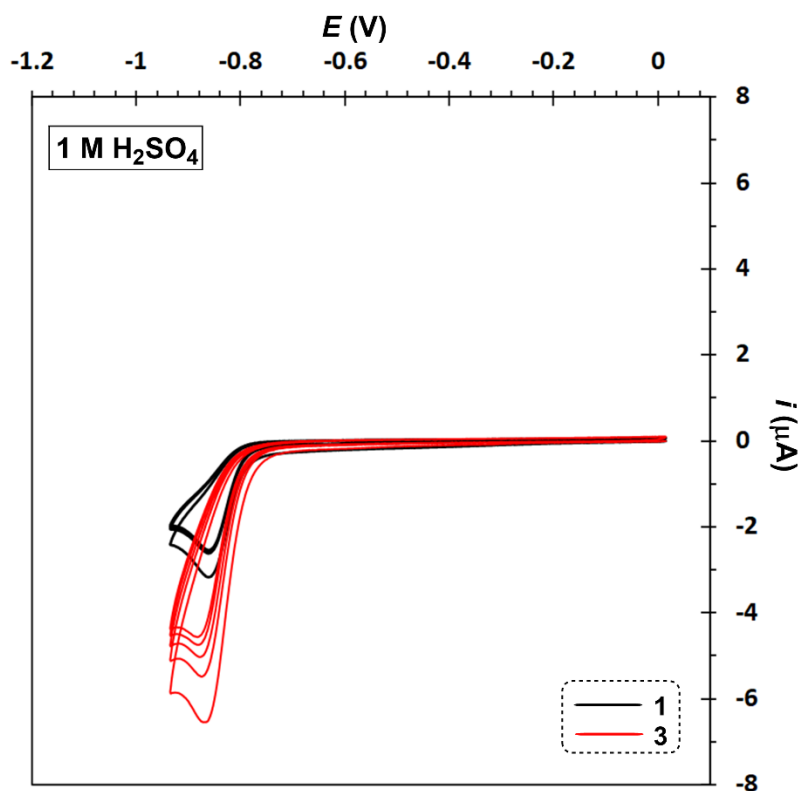
Primární elektrochemické testy cílových solí **1** a **3** byly vedeny ve vodných elektrolytech o různém pH pomocí cyklické voltametrie (CV), jejíž experimentální uspořádání je popsáno v Obecných metodách. Vodnými elektrolyty byly roztoky 1 M H_2SO_4 (kyselé) a 1 M Na_2SO_4 (neutrální), pracovní elektrodou byl disk ze skelného uhlíku. V 1 M NaOH (bazický) byly cílové látky chemicky nestabilní, proto nebyly v tomto prostředí elektrochemicky testovány (viz dále).

Primární voltametrické testy sloučenin **1** a **3** 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 *Tabulce 3*.

Tabulka 3. Elektrochemická data cílových sloučenin **1** a **3** získaná pomocí cyklické voltametrie.

Redukce	Reverzibilita	Potenciál	1M H ₂ SO ₄			1M Na ₂ SO ₄		
			1	3	viologen	1	3	viologen
1.	reverzibilní	E_p^c [mV] ^a	/	/	-670	-790	/	-630
		E_p^a [mV] ^a	/	/	-600	-760	/	-570
		$E_{1/2}$ [mV] ^b	/	/	-635	-775	/	-600
		ΔE_p [mV] ^c	/	/	70	30	/	60
2.	(kvazi)reverzibilní	E_p^c [mV] ^a	-870	-880	/	/	-830	/
		E_p^a [mV] ^a	/	/	/	-970	/	-990
		$E_{1/2}$ [mV] ^b	/	/	/	-890	/	-960
		ΔE_p [mV] ^c	/	/	/	160	/	60
	ireverzibilní	E_p^c [mV] ^a	/	/	-860	/	/	/

^a E_p^a a E_p^c jsou pík potenciály maxima anodického a katodického proudu daného redukčního procesu; ^b Půlmlnový 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. Elektrochemická data pro viologen byla převzata z publikace.^[57]

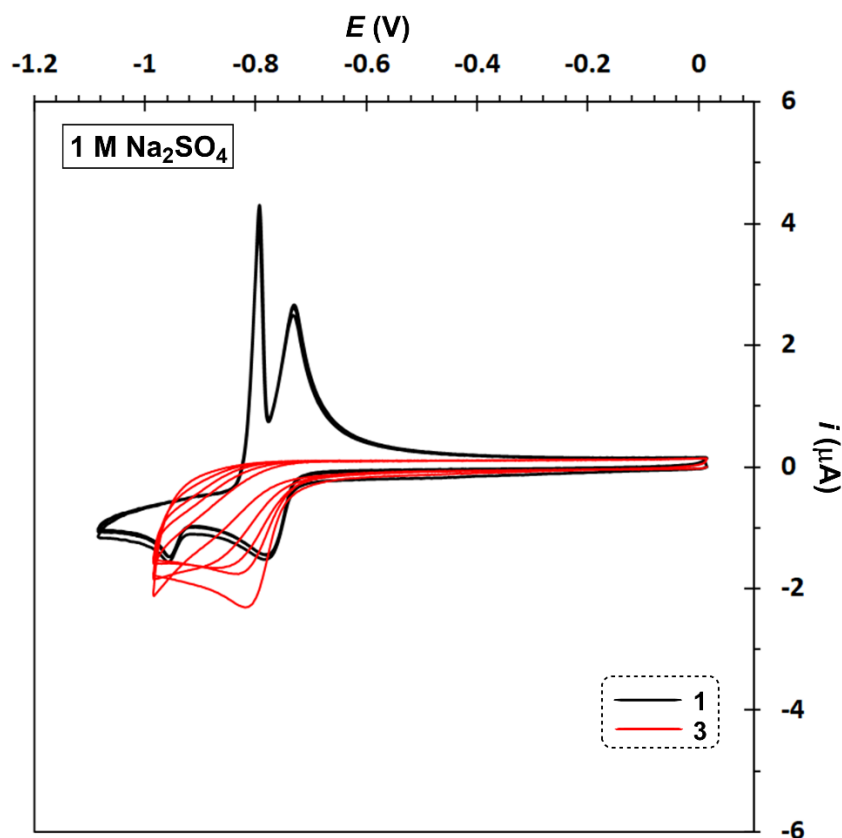


Obrázek 16. Cyklické voltamogramy zachycující první redukční proces pro sloučeniny **1** a **3** v kyselém elektrolytu při skenovací rychlosti 100 mVs⁻¹.

Mateřská molekula sultonovaného viologenu (Obrázek 10) podstupuje v kyselém elektrolytu (1 M H₂SO₄) dvoukrokovou jednoelektronovou redukci. První redukční stupeň poskytující radikál-kation je reverzibilní s hodnotou $E_{1/2} = -635$ mV, naopak druhá redukce je již za těchto podmínek zcela nevratná ($E_p^c = -860$ mV).^[57] Zavedení donorního substituentu do π -systému viologenového skeletu vede k navýšení elektronové hustoty elektronově deficitního pyridinia, čímž dochází k posunu prvního redukčního potenciálu k zápornějším

hodnotám. Tento posun je pro analyt zcela žádoucí. Tato skutečnost je jasně pozorována při začlenění elektronově bohatého thiofenového můstku do viologenu, jako je tomu u cílových molekul **1** a **3**. K první redukci těchto molekul v 1 M H₂SO₄ dochází až při $E_p^c < -850$ mV, tedy o více než 200 mV zápornějším potenciálu než v případě samotného viologenu. Nicméně první redukční proces sloučenin **1** a **3** v kyselém elektrolytu byl zachycen jako zcela ireverzibilní proces, což svědčí o chemické nestabilitě elektrochemicky generovaných redukováných forem v tomto prostředí (*Obrázek 16*). Tyto generované částice zůstávají dále rozpustné, nedochází k jejich adsorpci na povrchu pracovní elektrody, což se projevuje stabilním redukčním průběhem i při opakovaných cyklech. Dle hodnot maxim katodických proudů lze usoudit na jednoelektronovou první redukci sloučeniny **1**, naopak molekula **3** s vloženými acetylenovými můstky podstupovala za daných podmínek dvouelektronovou první redukci. V potenciálovém okně 1 M H₂SO₄ do -1.1 V vs. SSCE nebyly pozorovány u obou látek žádné další redukční procesy. Molekuly **1** a **3** tedy v kyselém vodném elektrolytu nevykazovaly vratný redukční děj, což je vylučuje jako vhodné kandidáty pro potenciální využití v RPB v tomto prostředí.

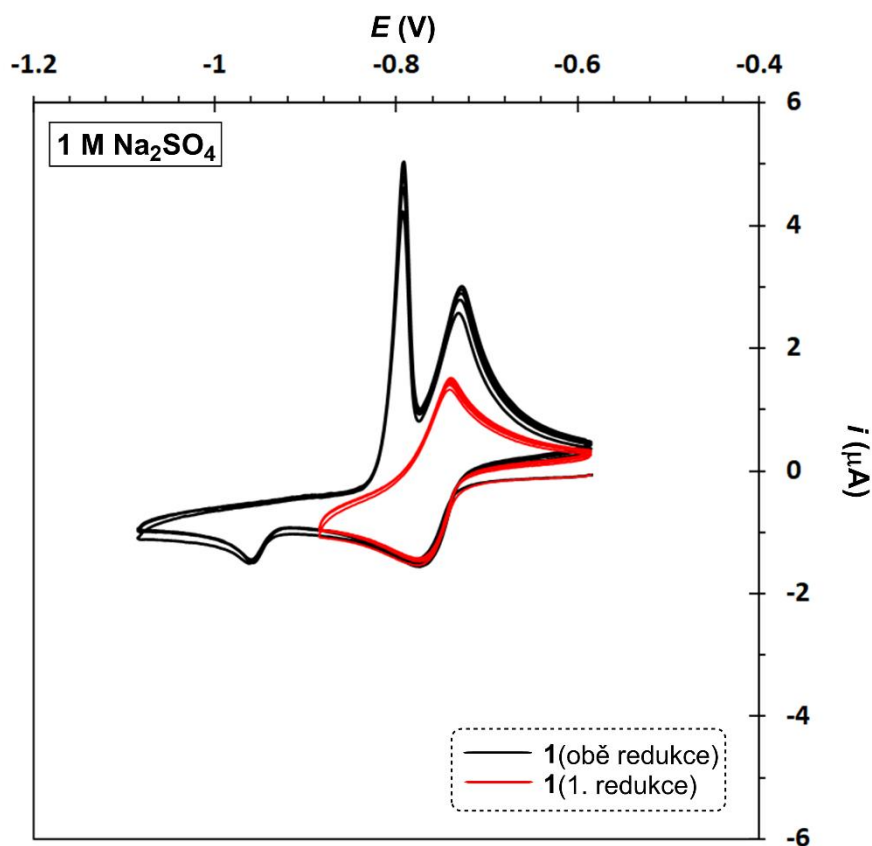
V neutrálním elektrolytu (1 M Na₂SO₄) podléhá mateřský viologen dvoukrokové, jednoelektronové zcela vratné redukci obou pyridiniových jader, čímž je oprávněně řazen mezi nadějně organické analyty pro vodné RPB.^[46] Jeho první redukční stupeň leží u $E_{1/2} = -600$ mV, hodnota půlvolného potenciálu druhé redukce je -960 mV.^[57] Zaměříme-li se pak na průběh redukcí cílových sloučenin **1** a **3** v neutrálním prostředí, zjistíme, že se obě látky výrazně liší svým elektrochemickým chováním, jak je jasně dokumentováno jejich cyklickými voltamogramy na *Obrázku 17*.



Obrázek 17. Cyklické voltamogramy zachycující první redukční procesy u sloučenin **1** a **3** v neutrálním elektrolytu při skenovací rychlosti 100 mVs^{-1} .

Sloučenina **1** podstupuje v daném potenciálovém okně víceelektronovou dvoukrokovou redukci s reverzibilním charakterem. Naopak cílová pyridiniová sůl **3** podléhá zcela nevratné víceelektronové redukci s hodnotou $E_p^c = -830 \text{ mV}$. Je tedy zřejmé, že přítomnost thiofenového můstku posouvá hodnotu první redukce opět k negativnějším potenciálům o více než 200 mV . Navíc je v rámci příslušného potenciálového okna zaznamenám pouze jeden redukční pík, což svědčí o tom, že obě redukce pyridiniových jader u sloučeniny **3** probíhají v jednom kroku. Vyšší hodnoty limitního katodického proudu oproti molekule **1** dále naznačují, že dochází k výměně většího počtu elektronů (~ 3) pravděpodobně díky zapojení acetylenových spojek do redukčního procesu. Důsledkem je i zřejmý posun potenciálu první redukce k negativnějším hodnotám ($E_p^c = -790/-830 \text{ mV}$ pro **1/3**). Navíc z opakovaného cyklení jasně vyplývá, že produkty následných reakcí, které pocházejí z generovaných redukovaných forem **3**, se adsorbují na povrchu elektrody. To se projevuje postupným vymizením původního redukčního píku za tvorby nových redukčních procesů při negativnějších potenciálech. Za úplnou ztrátu (elektro)chemické reverzibility kvarterní soli **3** oproti analogu **1** tedy jasně zodpovídá rozšíření π -systému o acetylenové spojky. Díky nim dochází ke změně rozložení

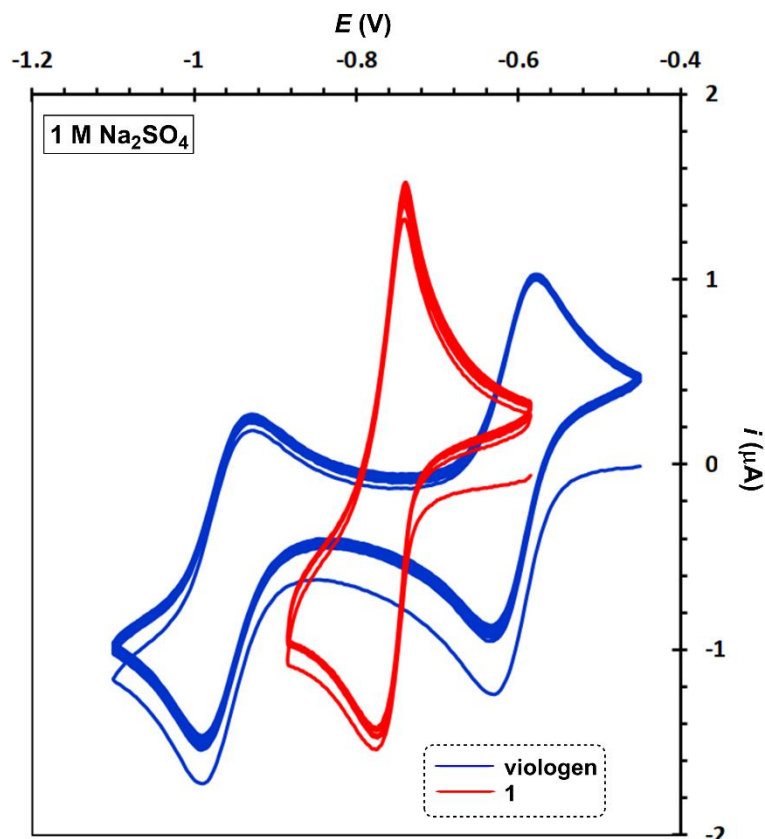
elektronové hustoty uvnitř π -systému, jeho částečné planarizaci a navýšením nerozpustnosti molekuly. Tyto efekty se z pohledu elektrochemické reverzibility jeví jako nežádoucí.



Obrázek 18. Opakované cyklení sloučeniny **1** v rámci první a druhé redukce v neutrálním elektrolytu při skenovací rychlosti 100 mVs^{-1} .

Pokud se blíže zaměříme na redukční procesy molekuly **1** v neutrálním prostředí, odhalíme, že první redukční proces je zcela elektrochemicky reverzibilní při skenovacích rychlostech $25\text{--}200 \text{ mVs}^{-1}$ a generovaná redukovaná forma je v daném prostředí dostatečně chemicky stabilní, viz *Obrázek 18*. Půlvalnový potenciál této redukce ($E_{1/2} = -775 \text{ mV}$) je opět z pohledu analytu posunut k žádoucím zápornějším potenciálům oproti mateřskému viologenu. Nicméně poloviční hodnota „peak-to-peak“ separace ($\Delta E = 30 \text{ mV}$) oproti viologenu naznačuje, že první redukce probíhá jako dvouelektronový proces. U sloučeniny **1** tedy dochází k redukci obou pyridiniových jader v rámci jednoho elektrodového děje, což je významná změna oproti dvoukrokové redukci viologenu (*Obrázek 19*). Díky terminálním propansulfátovým řetězcům je stále zaručena rozpustnost redukované formy ve vodě, což umožňuje reverzibilní průběh této dvouelektronové redukce. Při potenciálu $E_p^c = -890 \text{ mV}$ podstupuje molekula **1** další jednoelektronovou redukci. Touto redukci je generována stabilní, nicméně již nerozpustná částice, která se adsorbuje k povrchu pracovní elektrody. Zpětná re-oxidace této částice pak probíhá při značném přepětí ($\Delta E = 160 \text{ mV}$) přímo u povrchu

elektrody, což se projevuje ostrým, tzv. „stripping“ píkem ve voltamografickém záznamu (Obrázek 17). Tuto druhou redukci můžeme považovat tedy za kvazi-reverzibilní, avšak z pohledu nerozpustnosti redukované formy jako nevhodnou pro další elektrochemické testy.



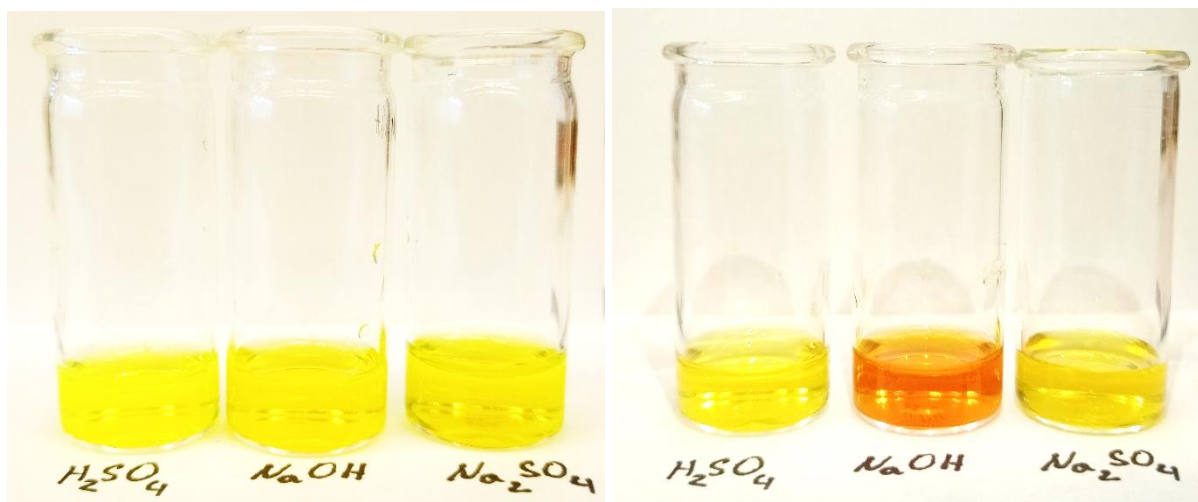
Obrázek 19. Srovnání CV diagramů sloučeniny **1** a mateřského *N*-sulfatopropylviologenu.

V rámci potenciálního využití sloučeniny **1** jako analytu ve vodných RPB je tedy vhodný pouze první redukční stupeň v 1 M Na₂SO₄, nicméně pyridiniová sůl **1** bude muset být podrobena řadě dalších elektrochemických testů v poloprůtočných systémech. V porovnání s mateřským viologem jsou zásadními výhodami navrženého analytu **1** (i) posun jeho prvního redukčního potenciálu k zápornějším hodnotám a (ii) dvouelektronový reverzibilní proces.

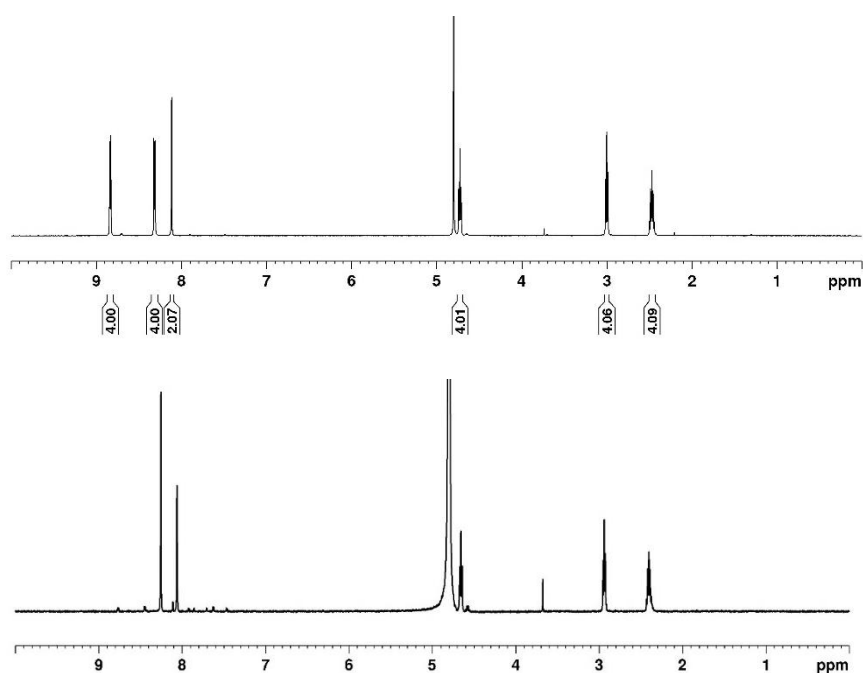
3.5 Stabilita sloučenin **1** a **3** v elektrolytech o různém pH

Organické elektrolyty využitelné pro redoxní průtočné baterie musí být chemicky stabilní a nesmí podléhat rozkladným reakcím. Náš pracovní kolektiv zjistil, že pyridiniové deriváty obecně podléhají rozkladným reakcím v bazickém prostředí.^[57] Stabilita obou připravených derivátů **1** a **3** tak byla testována v kyselém, alkalickém a neutrálním prostředí 1 M roztoků H₂SO₄, NaOH a Na₂SO₄. Vizuálně vykazují oba deriváty **1** a **3** stabilitu v kyselém a neutrálním

prostředí, v alkalickém prostředí dochází prakticky k okamžitému rozkladu derivátu **3** (Obrázek 19).

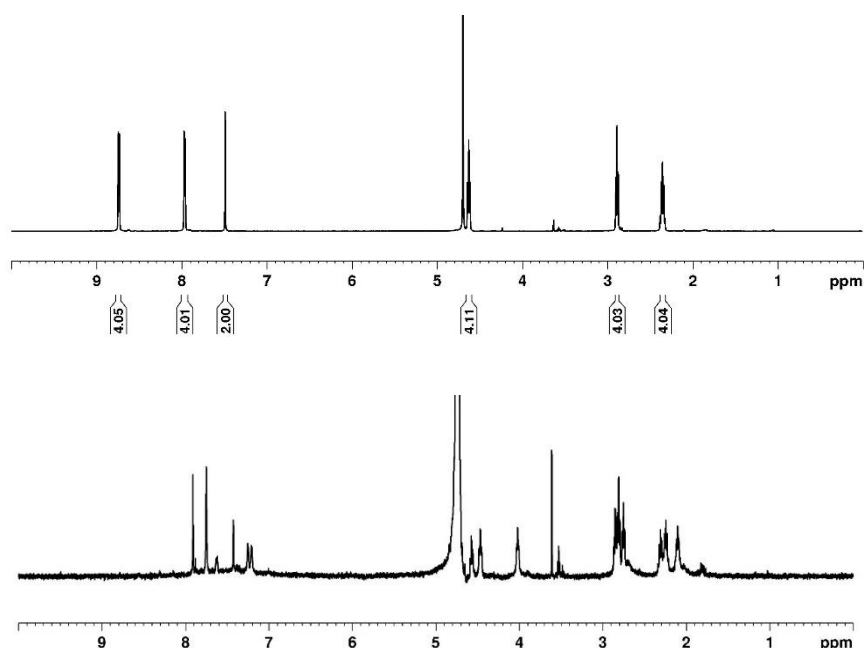


Obrázek 20. Stabilita sloučeniny **1** (vlevo) a **3** (vpravo) v elektrolytech o různém pH.



Obrázek 21. $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, D_2O , 25 °C) spektrum sloučeniny **1** v D_2O (nahore) a 1 M NaOH (dole).

Stabilita derivátů **1** a **3** byla monitorována rovněž $^1\text{H-NMR}$ spektra, v kyselém a neutrálním prostředí nebyla zaznamenána žádná změna. Přestože není rozklad sloučeniny **1** v alkalickém prostředí vizuálně patrný (Obrázek 20 vlevo), z $^1\text{H-NMR}$ spektra jej lze jasně identifikovat (Obrázek 21). Derivát **3** se v alkalickém prostředí rozkládal prakticky okamžitě (Obrázek 22).



Obrázek 22. $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, D_2O , 25 °C) spektrum sloučeniny **3** v D_2O (nahore) a 1 M NaOH (dole).

3.6 Rozpustnost sloučenin **1** a **3** ve vodných roztocích

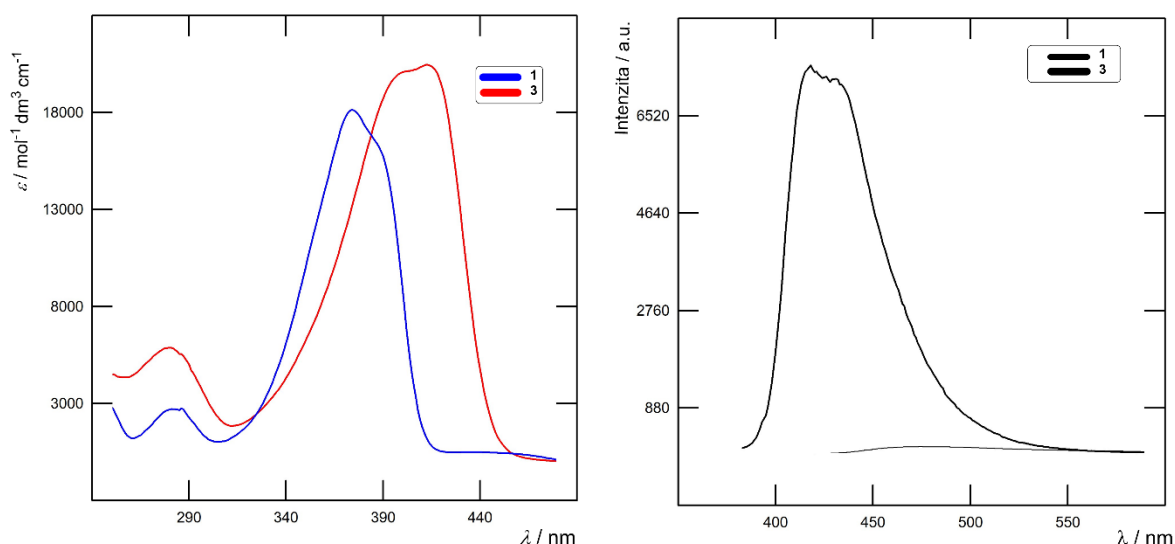
Z pohledu kapacity RPB je dalším nezbytným předpokladem organických elektrolytů jejich vysoká rozpustnost ve vodě. Z tohoto důvodu byla měřena rozpustnost derivátů **1** a **3** v jednoduché aparatuře s přesně odměřeným objemem 0,5 ml kyselého (1 M H_2SO_4) a neutrálního (Na_2SO_4) elektrolytu. Tato aparatura byla vložena do ultrazvukové vany a za současné sonifikace byla do roztoku přidávána malá množství sloučeniny **1** nebo **3**. Měření bylo ukončeno ve chvíli, kdy se přidaná sůl nerozpustila ani po 15 minutách sonifikace. Měření bylo opakováno pro každou látku třikrát. Rozpustnost uvedená v *Tabulce 4* je průměrem. Jak je vidět, deriváty **1** a **3** jsou 2–4 krát lépe rozpustné v kyselém prostředí než v neutrálním Na_2SO_4 . Nicméně ve srovnání s mateřským viologenem, prodloužení molekuly o thiofenový můstek výrazně negativně ovlivňuje rozpustnost, která je 8–14 krát nižší.

Tabulka 4. Rozpustnost sloučenin **1** a **3** v daných elektrolytech.

Sloučenina	Rozpustnost v 1 M Na_2SO_4 [g·l ⁻¹ /mol·l ⁻¹]	Rozpustnost v 1 M H_2SO_4 [g·l ⁻¹ /mol·l ⁻¹]
1	37/0,08	103/0,21
3	28/0,04	86/0,16
viologen ^[57]	519/1,3	870/2,2

3.7 Optické vlastnosti

Oba cílové deriváty **1** a **3** představují quadrupolární A- π -D- π -A systémy, které obecně vykazují zajímavé optické vlastnosti.^[58,59] Obě sloučeniny jsou oranžové krystalické látky a jejich absorpční spektra byla měřena v destilované vodě při koncentracích 2×10^{-5} M. *Obrázek 23* je uvádí jako závislost molárního absorpčního koeficientu (ϵ) na vlnové délce (λ). Pozice CT-pásů (λ_{max}) a odpovídající molární absorpční koeficienty jsou uvedeny v *Tabulce 5*.



Obrázek 23. UV-VIS absorpční (vlevo) a emisní (vpravo) spektra sloučenin **1** a **3** v H₂O.

Tabulka 5. Optické vlastnosti cílových sloučenin (H₂O).

Sloučenina	λ_{max}^A [nm/eV]	ϵ [mol ⁻¹ dm ⁻³ cm ⁻¹]	λ_{max}^F [nm/eV]	Stokesův posun [cm ⁻¹]
1	374/3,32	18 100	418/2,97	2800
3	413/3,00	20 500	474/2,62	3116

Nejdouhovlnější absorpční maxima obou cílových derivátů **1** a **3** byla identifikována při 374 a 413 nm. Srovnáním je patrný bathochromní posun CT-páso derivátu **3** o 39 nm, který je způsoben prodloužením a planarizací π -systému dvěma trojnými vazbami. Zároveň je vidět i nárůst molárního absorpčního koeficientu z 18 100 (**1**) na 20 500 mol⁻¹dm⁻³cm⁻¹ (**3**).

Především derivát **1** se ukázal pod běžnou UV lampou výrazně emisivní a proto byla emisní spektra měřena v destilované vodě s excitací v absorpčních maximech (*Obrázek 23*). Intenzita fluorescence obou derivátů byla řádově odlišná, což se odrazilo i v rozdílných koncentracích, při kterých byly oba deriváty měřeny (3×10^{-6} vs. 1×10^{-4} M). Méně koncentrovaný roztok sloučeniny **1** dosahoval intenzity 7 000, kdežto intenzita koncentrovanějšího roztoku sloučeniny **3** je jen 120. Neplanární derivát **1** tedy vykazoval velice výraznou fluorescenci, naopak planarizovaný derivát **3** vykazoval emisi velice slabou. Pozorovaná emisní spektra jsou tvořena jedním píkem s emisním maximem při 418 (**1**)

resp. 474 (3) nm. Analogicky absorpčním spektrům byl pozorován bathochromní posun pro derivát **3**. Stokesovy posuny jsou pro oba deriváty kolem 3000 cm^{-1} . Především derivát **1** je velice zajímavý z pohledu jeho výrazné fluorescence ve vodném (protickém) prostředí.

4. ZÁVĚR

Tato diplomová práce se zabývala problematikou skladování energie prostřednictvím redoxně-průtočných baterií na bázi organických redoxně aktivních materiálů. V literární části bylo identifikováno několik typových organických sloučenin, které jsou pro vodné RPB vhodné. Vedle anthrachinonu jsou nejvýznamnější deriváty pyridiniové soli, ve kterých azinium slouží jako aktivní redoxní centrum. Z tohoto důvodu a v návaznosti na předchozí výzkum na našem pracovišti byla v experimentální části věnována pozornost derivátům se dvěma pyridiniovými jádry. Struktura navržených solí vycházela z modelového methylviologenu, který je komerčně využíván jako elektrolyt pro RPB. Zamýšlené byly tři nové elektrolyty **1–3** s můstkem na bázi 2,5-thienylu v kombinaci s dvojnými a trojnými vazbami oddělujícími obě pyridiniová jádra. Syntéza derivátů **1** a **3** s pyridiniovými jádry připojenými přímo a prostřednictvím dodatečných ethynylových můstků se zdařila. Příprava analogického olefinického derivátu **2** nikoliv. Byla zkoušena řada syntetických strategií pro konstrukci C=C vazby (coupling, Heckova olefinace, hydroborace, Knoevenagelova reakce), cílový produkt **2** však nejspíše podléhá spontánní polymeraci. Analogický derivát s N=N vazbou je synteticky rovněž neschůdný. Cílové deriváty byly připraveny *N*-kvarternizací prostřednictvím CH₃I, DMS nebo propansultonem. Posledně zmíněný sice snižuje rozpustnost pyridiniové soli, ale naopak zvyšuje rozpustnost redukovaných forem, je tak jakýmsi kompromisem. Struktura a čistota připravených derivátů **1** a **3** byla ověřena dostupnými analytickými technikami.

Oba deriváty **1** a **3**, především jejich rozpustnost, stabilita a reverzibilita redoxního procesu, byly testovány jako potenciální anolyty pro RPB. V porovnání s originálním viologenu je rozpustnost nižší, což je způsobeno prodloužením molekuly. Chemická stabilita byla testována pomocí ¹H-NMR v 1 M elektrolytu H₂SO₄ a Na₂SO₄, kde oba deriváty vykazaly dostatečnou stabilitu. V alkalickém prostředí dochází k rozkladu, nelze ho tak využít jako prostředí RPB. Elektrochemické vlastnosti byly testovány pomocí cyklické voltametrie. Redox procesy derivátu **3** jsou bohužel nevratné. Na druhou stranu derivát **1** vykazuje reverzibilitu v prvním redox stupni. Na rozdíl od mateřského viologenu, je první redukce posunuta k zápornějším hodnotám potenciálu (požadováno pro anolyt) a probíhá jako dvouelektronový proces (podstatné z pohledu kapacity RPB). Derivát **1** je tak velice slibný anolyt pro RPB, nicméně jeho další elektrochemické chování je nutné ověřit sérií experimentů v (polo)průtočné cele.

U derivátu **1** jedna byla navíc identifikována výrazné emisivní vlastnosti ve vodném prostředí, což je neobvyklé. Tyto budou v naší pracovní skupině dále studovány.

5. ZDROJE

- [1] Liang, Q., Chen, F., Wang, S., Ru, Q., He, Q., Hou, X., Su, C. yuan, Shi, Y., *Energy Storage Mater.* **2019**, *20*, 203–207.
- [2] Lai, Y. Y., Li, X., Liu, K., Tung, W. Y., Cheng, C. F., Zhu, Y., *ACS Appl. Energy Mater.* **2020**, *3*, 2290–2295.
- [3] Rosenberg, D., Pansegrau, S., Wachholz, M., Rehling, A., Busker, M., Jansen, W., *Chemkon* **2017**, *24*, 325–330.
- [4] Grygarová, M., Burešová, Z., Bureš, F., Pyridiniové deriváty a jejich (bio)chemický význam, University of Pardubice, Institute of Organic Chemistry and Technology, Faculty of Chemical Technology, **2020**.
- [5] Kangro, W., Patent: *Verfahren zur Speicherung von elektrischer Energie*, **1949**, DEP47135A.
- [6] Zhang, C., Zhang, L., Ding, Y., Peng, S., Guo, X., Zhao, Y., He, G., Yu, G., *Energy Storage Mater.* **2018**, *15*, 324–350.
- [7] Noack, J., Roznyatovskaya, N., Herr, T., Fischer, P., *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2015**, *54*, 9776–9809.
- [8] Winsberg, J., Stolze, C., Muench, S., Liedl, F., Hager, M. D., Schubert, U. S., *ACS Energy Lett.* **2016**, 976–980.
- [9] Lai, Y. Y., Li, X., Zhu, Y., *ACS Appl. Polym. Mater.* **2020**, *2*, 113–128.
- [10] Liu, Y., Chen, Q., Sun, P., Li, Y., Yang, Z., Xu, T., *Mater. Today Energy* **2021**, *20*, DOI 10.1016/j.mtener.2020.100634.
- [11] Chen, Q., Lv, Y., Yuan, Z., Li, X., Yu, G., Yang, Z., Xu, T., *Adv. Funct. Mater.* **2021**, 2108777.
- [12] Winsberg, J., Hagemann, T., Janoschka, T., Hager, M. D., Schubert, U. S., *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2017**, *56*, 686–711.
- [13] Liang, Z., Attanayake, N. H., Greco, K. V., Neyhouse, B. J., Barton, J. L., Kaur, A. P., Eubanks, W. L., Brushett, F. R., Landon, J., Odom, S. A., *ACS Appl. Energy Mater.* **2021**, *4*, 5443–5451.
- [14] Hagemann, T., Winsberg, J., Grube, M., Nischang, I., Janoschka, T., Martin, N., Hager, M. D., Schubert, U. S., *J. Power Sources* **2018**, *378*, 546–554.
- [15] Pan, F., Wang, Q., *Molecules* **2015**, *20*, 20499–20517.
- [16] Pan, X., Sun, H., Wang, Z., Huang, H., Chang, Q., Li, J., Gao, J., Wang, S., Xu, H., Li, Y., Zhou, W., *Adv. Energy Mater.* **2020**, *10*, 1–11.

- [17] Liu, S., Zhou, M., Ma, T., Liu, J., Zhang, Q., Tao, Z., Liang, J., *Chinese Chem. Lett.* **2020**, *31*, 1690–1693.
- [18] Izutsu, K., *V knize: Polarography and Voltammetry in Nonaqueous Solutions*, **2009**.
- [19] Rhodes, Z., Cabrera-Pardo, J. R., Li, M., Minter, S. D., *Isr. J. Chem.* **2021**, *61*, 101–112.
- [20] Gentil, S., Reynard, D., Girault, H. H., *Curr. Opin. Electrochem.* **2020**, *21*, 7–13.
- [21] Xu, D., Zhang, C., Zhen, Y., Zhao, Y., Li, Y., *J. Power Sources* **2021**, *495*, 229819.
- [22] Wei, X., Pan, W., Duan, W., Hollas, A., Yang, Z., Li, B., Nie, Z., Liu, J., Reed, D., Wang, W., Sprenkle, V., *ACS Energy Lett.* **2017**, *2*, 2187–2204.
- [23] Wei, X., Xu, W., Vijayakumar, M., Cosimbescu, L., Liu, T., Sprenkle, V., Wang, W., *Adv. Mater.* **2014**, *26*, 7649–7653.
- [24] Liu, B., Tang, C. W., Jiang, H., Jia, G., Zhao, T., *ACS Sustain. Chem. Eng.* **2021**, *9*, 6258–6265.
- [25] Tsierkezos, N. G., *J. Solution Chem.* **2007**, *36*, 289–302.
- [26] Hu, B., DeBruler, C., Rhodes, Z., Liu, T. L., *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 1207–1214.
- [27] Zhao, Y., Ding, Y., Song, J., Li, G., Dong, G., Goodenough, J. B., Yu, G., *Angew. Chemie* **2014**, *126*, 11216–11220.
- [28] Singh, V., Kim, S., Kang, J., Byon, H. R., *Nano Res.* **2019**, *12*, 1988–2001.
- [29] Leung, P., Shah, A. A., Sanz, L., Flox, C., Morante, J. R., Xu, Q., Mohamed, M. R., Ponce de León, C., Walsh, F. C., *J. Power Sources* **2017**, *360*, 243–283.
- [30] Wedege, K., Dražević, E., Konya, D., Bientien, A., *Sci. Rep.* **2016**, *6*, 1–13.
- [31] Kim, J., Kim, J. H., Ariga, K., *Joule* **2017**, *1*, 739–768.
- [32] Liu, Y., Chen, Q., Zhang, X., Ran, J., Han, X., Yang, Z., Xu, T., *Curr. Opin. Electrochem.* **2022**, *32*, 100895.
- [33] Liu, Y., Goulet, M. A., Tong, L., Liu, Y., Ji, Y., Wu, L., Gordon, R. G., Aziz, M. J., Yang, Z., Xu, T., *Chem* **2019**, *5*, 1861–1870.
- [34] Janoschka, T., Martin, N., Hager, M. D., Schubert, U. S., *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2016**, *55*, 14427–14430.
- [35] Tong, L., Chen, Q., Wong, A. A., Gómez-Bombarelli, R., Aspuru-Guzik, A., Gordon, R. G., Aziz, M. J., *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2017**, *19*, 31684–31691.
- [36] Permatasari, A., Lee, W., Kwon, Y., *Chem. Eng. J.* **2020**, *383*, 123085.
- [37] Chen, Q., Eisenach, L., Aziz, M. J., *J. Electrochem. Soc.* **2016**, *163*, A5057–A5063.
- [38] Lin, K., Chen, Q., Gerhardt, M. R., Tong, L., Kim, S. B., Eisenach, L., Valle, A. W., Hardee, D., Gordon, R. G., Aziz, M. J., Marshak, M. P., *Science (80-)*. **2015**, *349*, 1529–

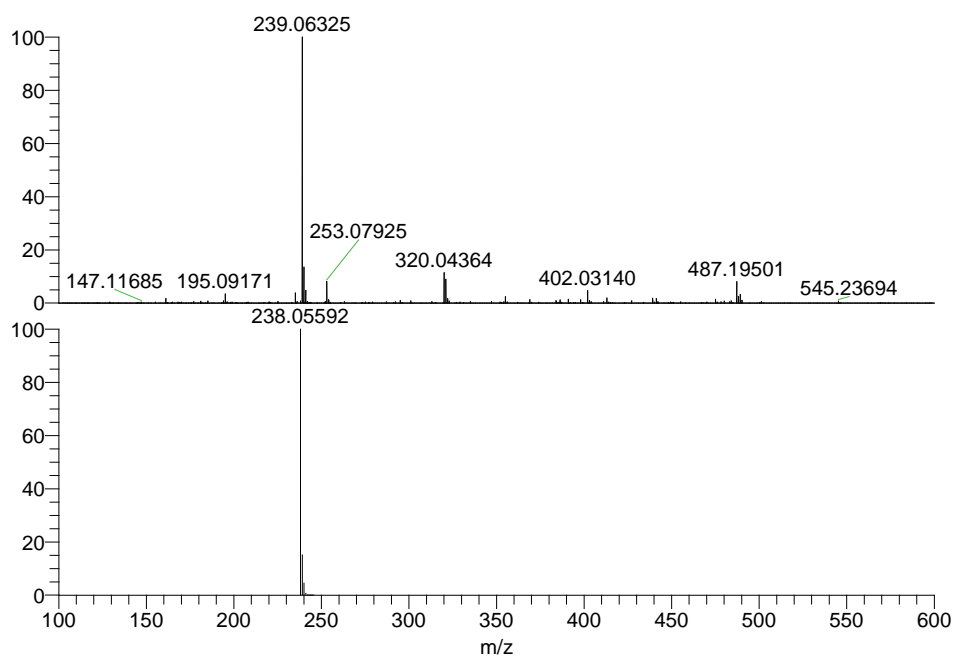
1532.

- [39] Kwabi, D. G., Lin, K., Ji, Y., Kerr, E. F., Goulet, M. A., De Porcellinis, D., Tabor, D. P., Pollack, D. A., Aspuru-Guzik, A., Gordon, R. G., Aziz, M. J., *Joule* **2018**, *2*, 1894–1906.
- [40] Shah, K. W., Wang, S. X., Soo, D. X. Y., Xu, J., *Polymers (Basel)*. **2019**, *11*.
- [41] Adamczyk, M., Rege, S., *Tetrahedron Lett.* **1998**, *39*, 9587–9588.
- [42] DeBruler, C., Hu, B., Moss, J., Liu, X., Luo, J., Sun, Y., Liu, T. L., *Chem* **2017**, *3*, 961–978.
- [43] Beh, E. S., De Porcellinis, D., Gracia, R. L., Xia, K. T., Gordon, R. G., Aziz, M. J., *ACS Energy Lett.* **2017**, *2*, 639–644.
- [44] Debruler, C., Hu, B., Moss, J., Luo, J., Liu, T. L., *ACS Energy Lett.* **2018**, *3*, 663–668.
- [45] Luo, J., Hu, B., Debruler, C., Liu, T. L., *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2018**, *57*, 231–235.
- [46] Rak, K., Klikar, M., Burešová, Z., Mazúr, P., Mikešová, M., Kvíčala, J., Bureš, F., *Org. Biomol. Chem.* **2021**, *19*, 8830–8839.
- [47] Burešová, Z., Klikar, M., Mazúr, P., Mikešová, M., Kvíčala, J., Bystron, T., Bureš, F., *Front. Chem.* **2021**, *8*, 1–9.
- [48] Urselmann, D., Antovic, D., Müller, T. J. J., *Beilstein J. Org. Chem.* **2011**, *7*, 1499–1503.
- [49] Liu, Z., Wei, W., Xiong, L., Feng, Q., Shi, Y., Wang, N., Yu, L., **2017**, *2*, 3172–3176.
- [50] Pena, M. A., Pérez Sestelo, J., Sarandeses, L. A., *Synthesis (Stuttg.)*. **2005**, 485–492.
- [51] Yan, N., Zhang, S., Li, G., Rao, B., Wei, J., Wei, Z., Xu, L., He, G., *Dye. Pigment.* **2020**, *178*, 108338.
- [52] Sokolov, A. N., Friščić, T., MacGillivray, L. R., *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 2806–2807.
- [53] Liu, W. X., Yan, F., Qian, S. L., Ye, J. Y., Liu, X., Yu, M. X., Wu, X. H., Le, M. L., Zhou, Z. Y., Liu, S. H., Low, P. J., Jin, S., *Eur. J. Inorg. Chem.* **2017**, *2017*, 5015–5026.
- [54] Roy, S. S., Chowdhury, S. R., Mishra, S., Patra, S. K., *Chem. - An Asian J.* **2020**, *15*, 3304–3313.
- [55] Naidek, K. P., Hoffmeister, D. M., Pazinato, J., Westphal, E., Gallardo, H., Nakamura, M., Araki, K., Toma, H. E., Winnischofer, H., *Eur. J. Inorg. Chem.* **2014**, 1150–1157.
- [56] Jones, R. A., Civcir, P. U., *Tetrahedron* **1997**, *53*, 11529–11540.
- [57] Rak, K., Klikar, M., Bureš, F., Viologen and its structural analogues as active redox systems for organic flow batteries, University of Pardubice, Institute of Organic Chemistry and Technology, Faculty of Chemical Technology, **2020**.
- [58] Kournoutas, F., Fihey, A., Malval, J. P., Spangenberg, A., Fecková, M., Le Poul, P., Katan, C., Robin-Le Guen, F., Bureš, F., Achelle, S., Fakis, M., *Phys. Chem. Chem.*

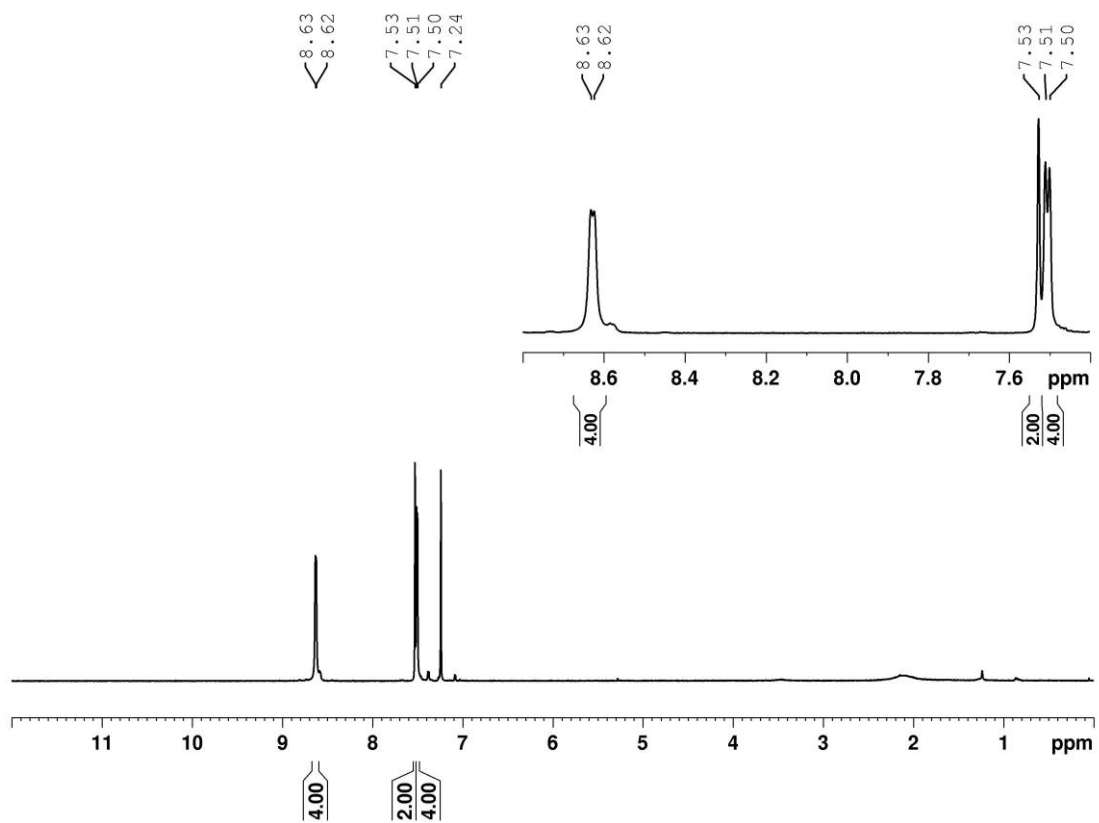
Phys. **2020**, *22*, 4165–4176.

[59] Klikar, M., Georgiou, D., Polyzos, I., Fakis, M., Růžičková, Z., Pytela, O., Bureš, F.,
Dye. Pigment. **2022**, *201*, DOI 10.1016/j.dyepig.2022.110230.

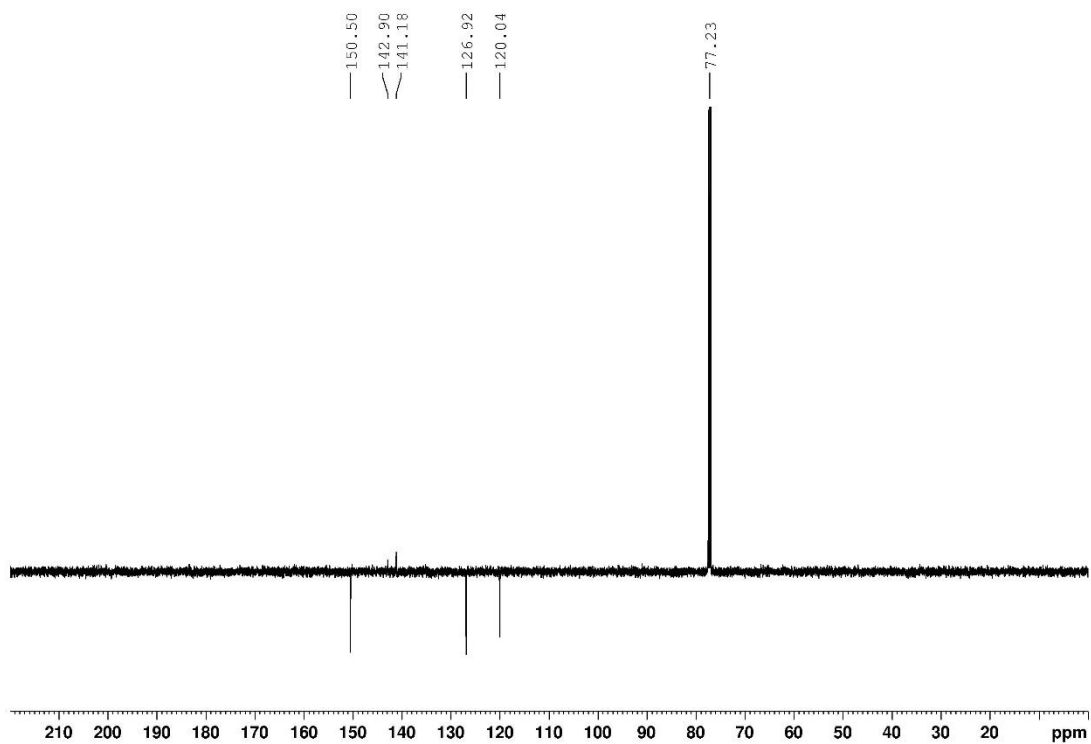
6. PŘÍLOHY



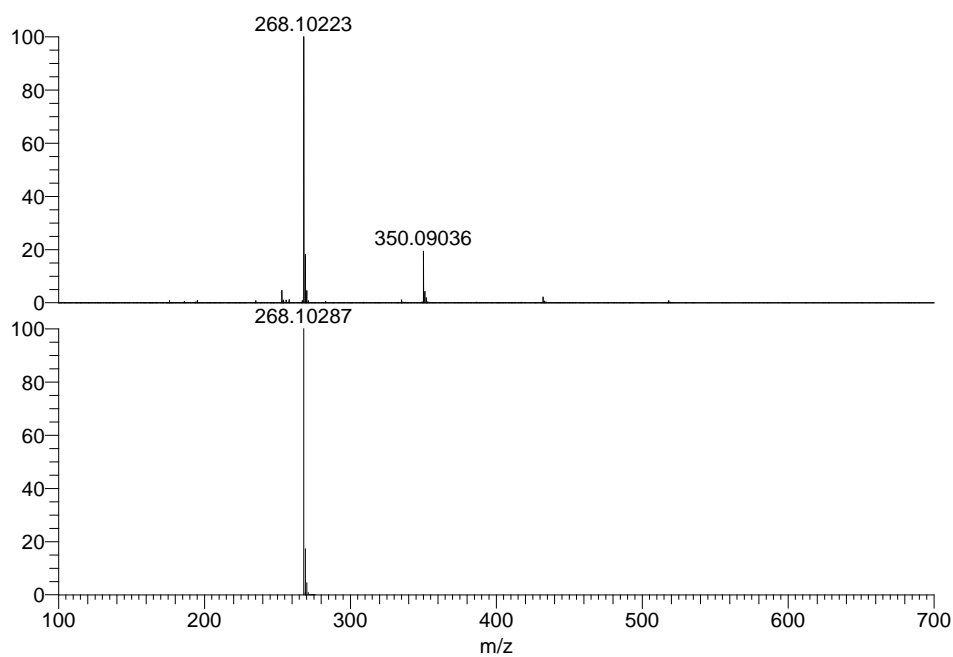
Obrázek 24. Experimentální (nahore) a simulované (dole) HR-FT-MALDI-MS spektrum sloučeniny **22**.



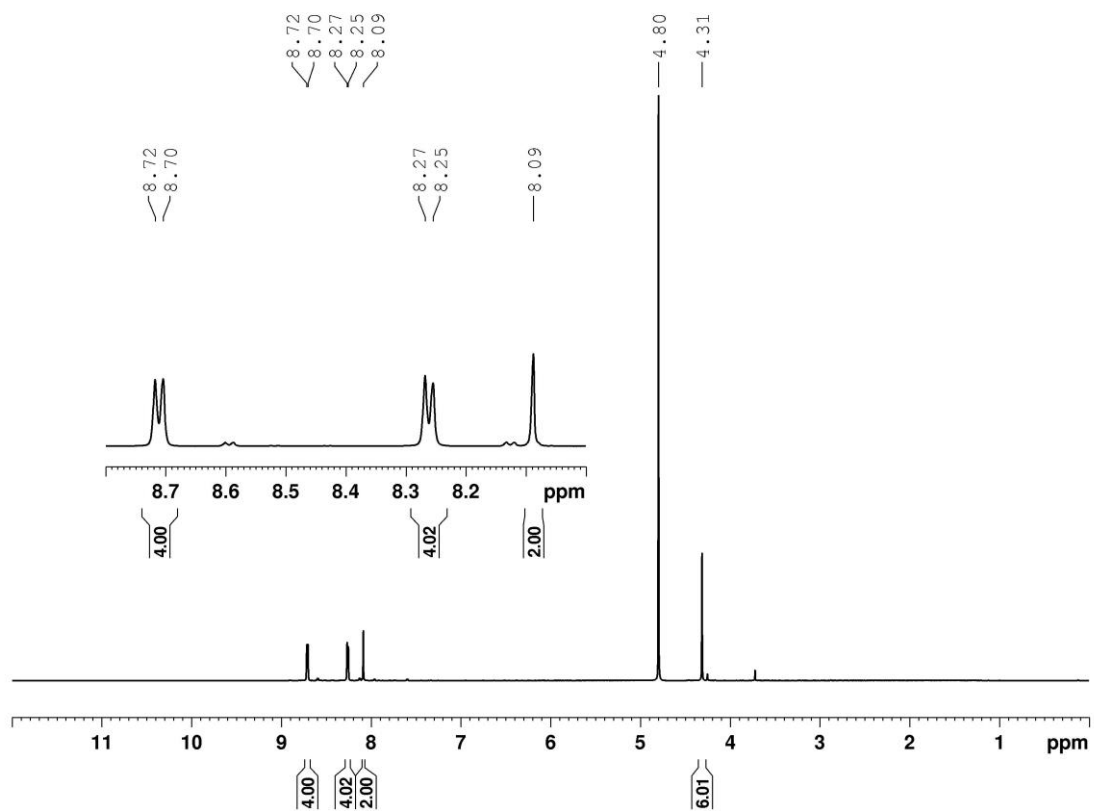
Obrázek 25. $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3 , 25 °C) spektrum sloučeniny 22.



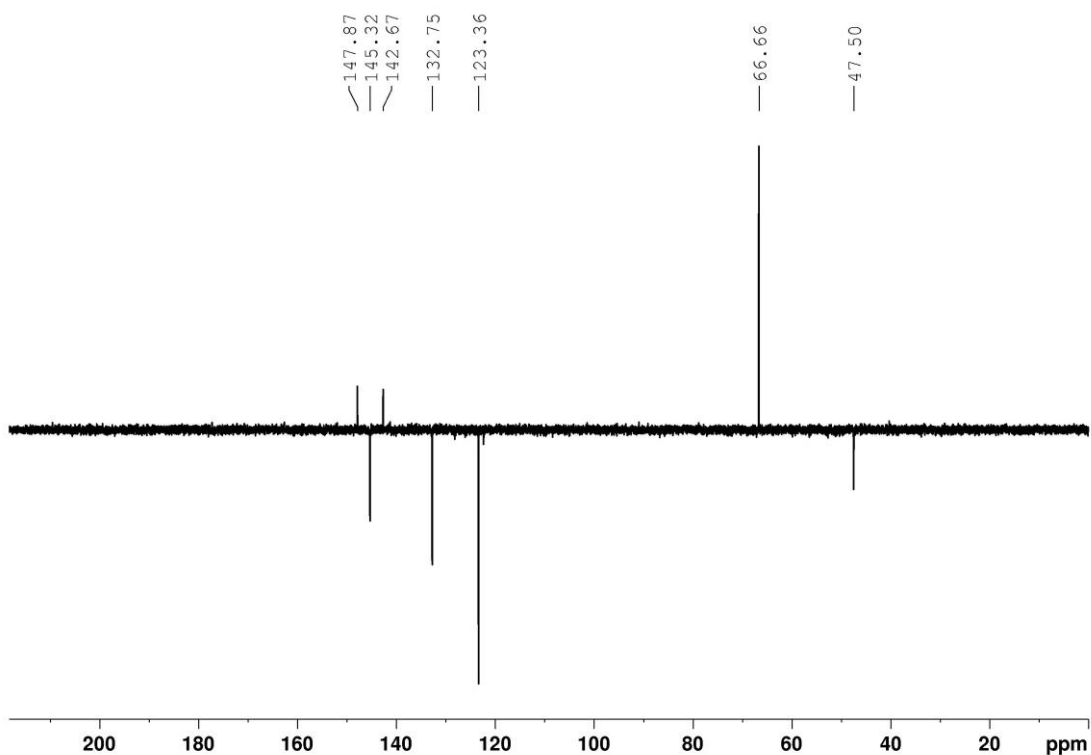
Obrázek 26. $^{13}\text{C-APT NMR}$ (125 MHz, CDCl_3 , 25 °C) spektrum sloučeniny 22.



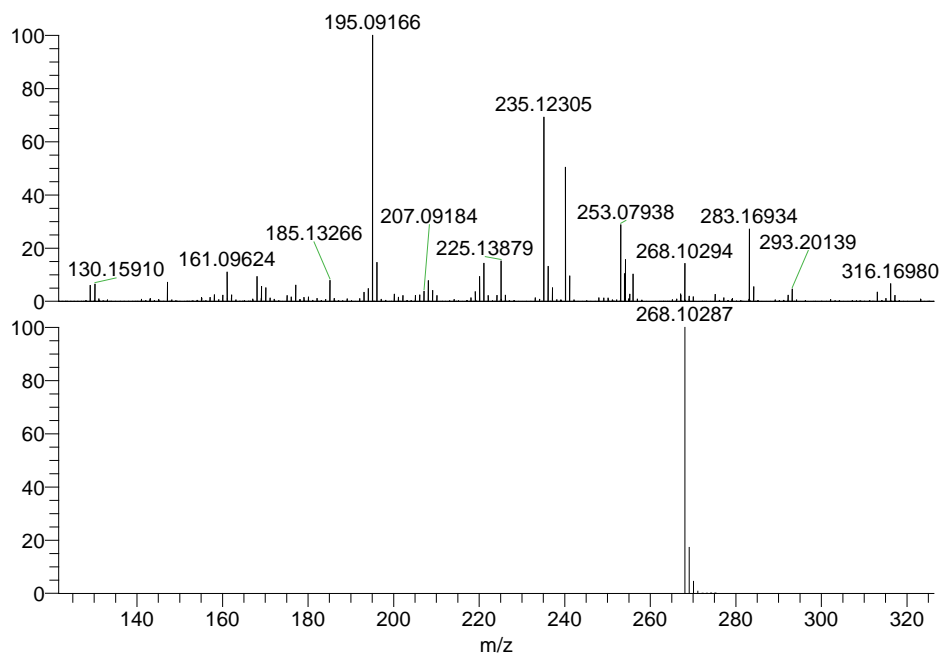
Obrázek 27. Experimentální (nahore) a simulované HR-FT-MALDI-MS spektrum sloučeniny **23**.



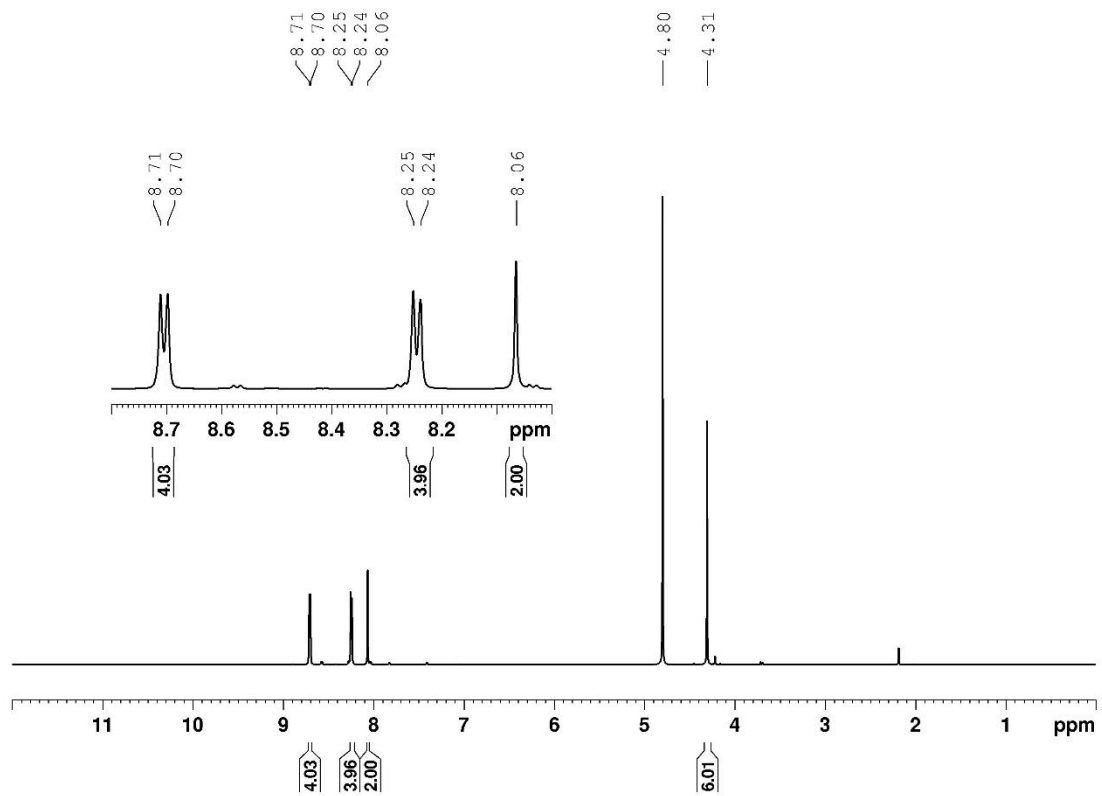
Obrázek 28. $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, D_2O , 25 °C) spektrum sloučeniny **23**.



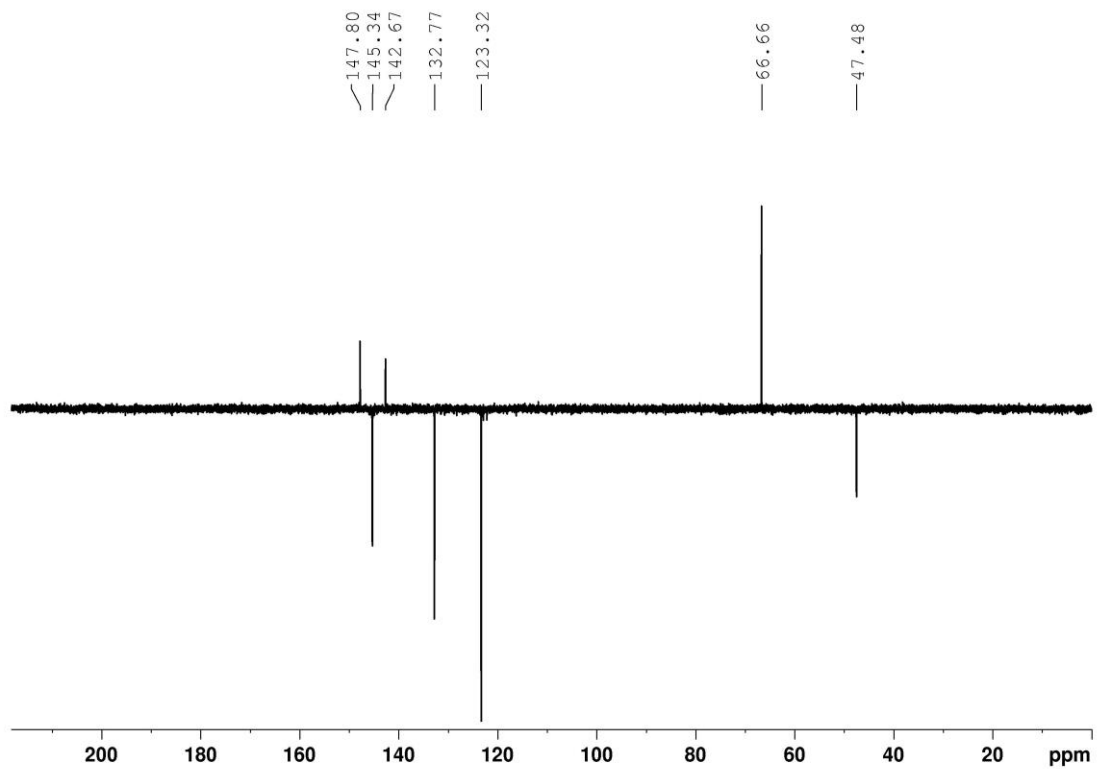
Obrázek 29. ^{13}C -APT NMR (125 MHz, D_2O , 25 °C) spektrum sloučeniny **23**.



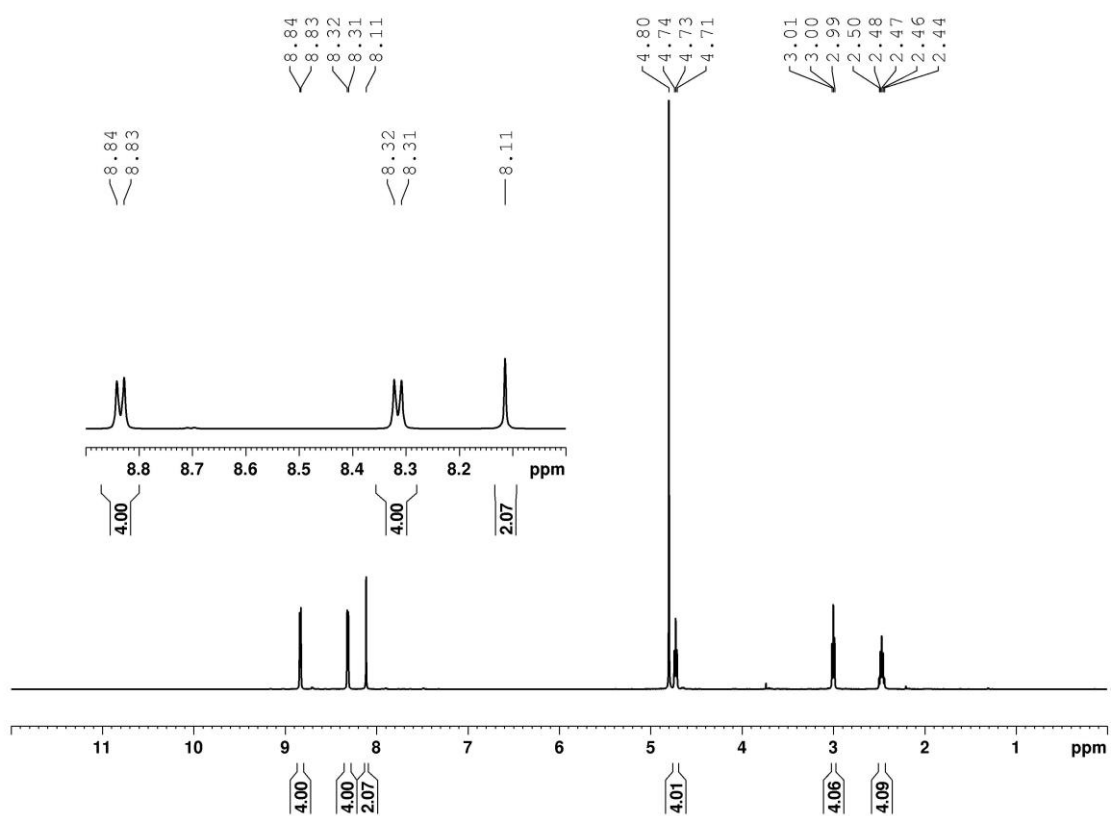
Obrázek 30. Experimentální (nahore) a simulované HR-FT-MALDI-MS spektrum sloučeniny **24**.



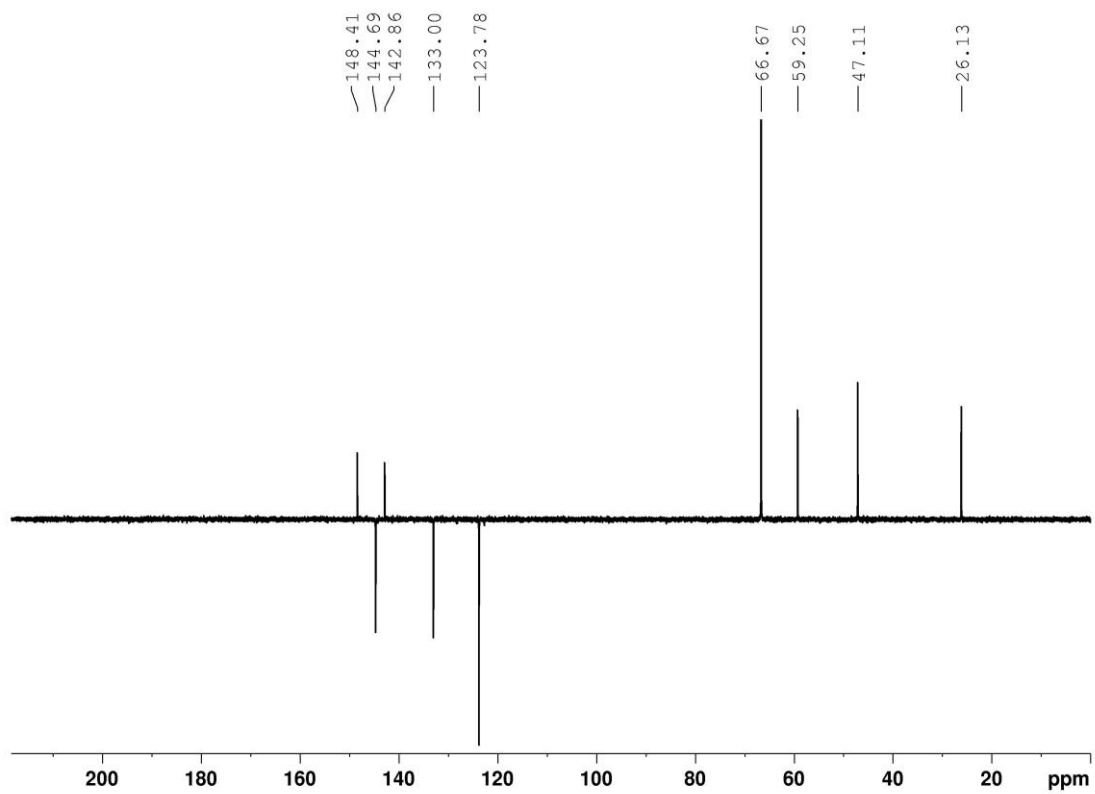
Obrázek 31. $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, D_2O , 25 °C) spektrum sloučeniny 24.



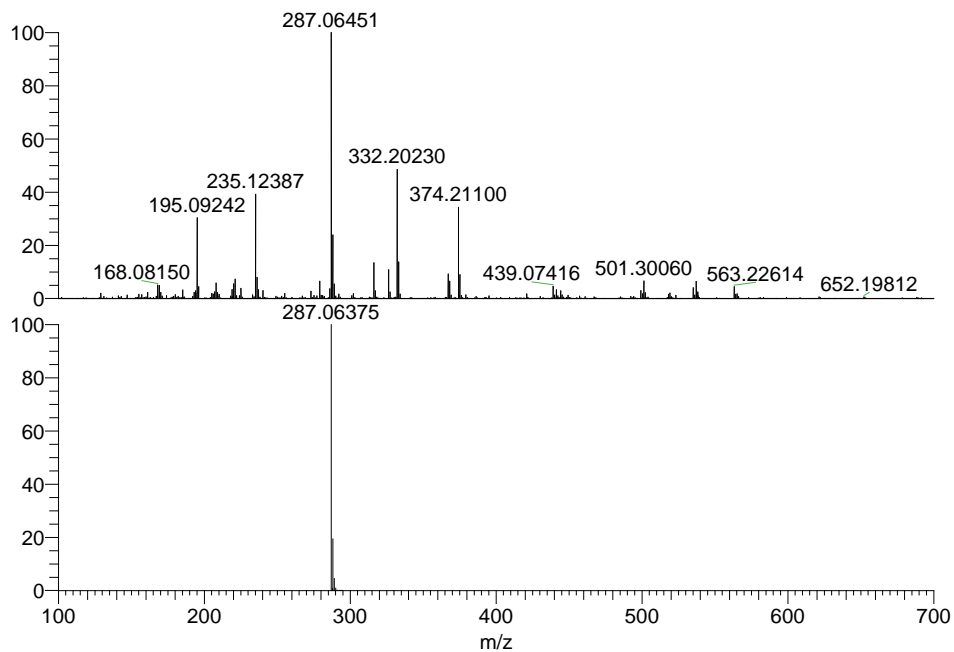
Obrázek 32. $^{13}\text{C-APT NMR}$ (125 MHz, D_2O , 25 °C) spektrum sloučeniny 24.



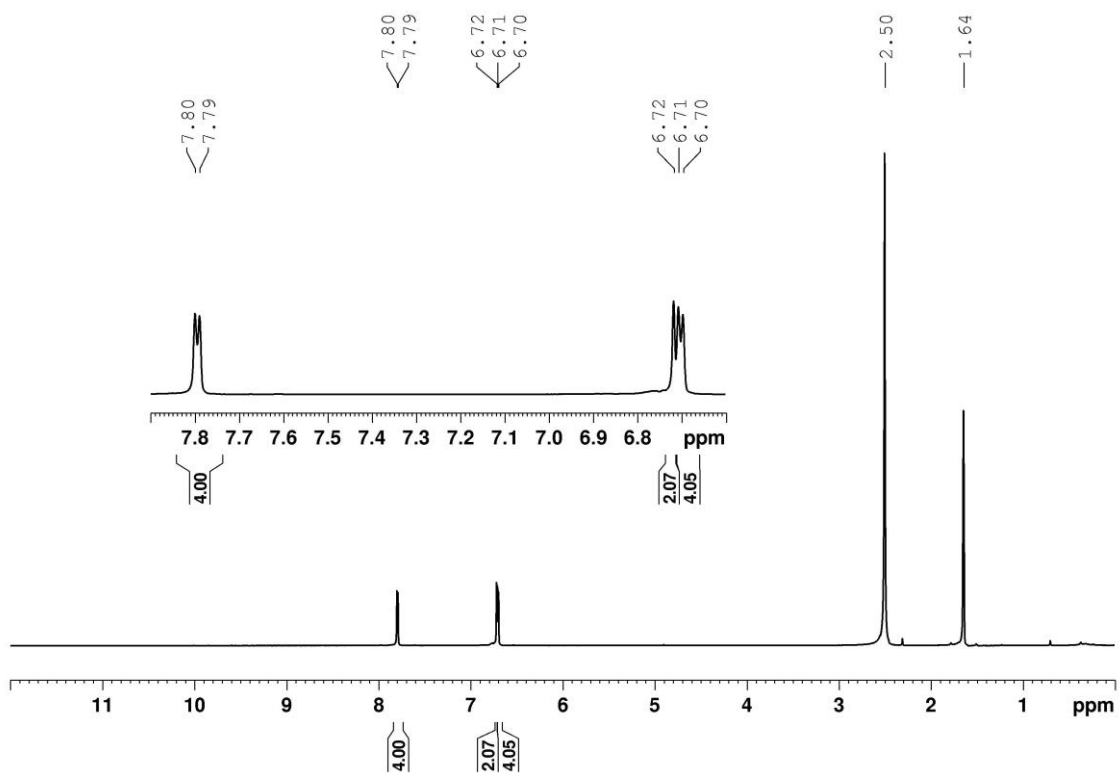
Obrázek 33. $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, D_2O , 25 °C) spektrum sloučeniny **1**.



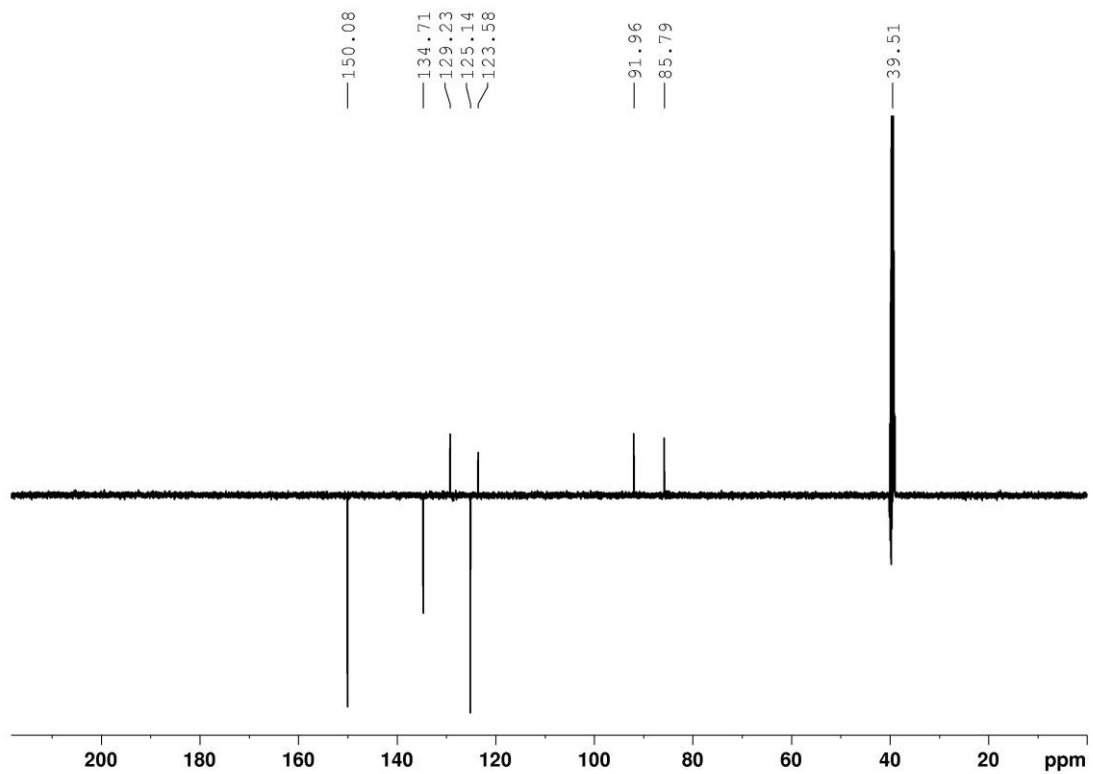
Obrázek 34. $^{13}\text{C-APT NMR}$ (125 MHz, D_2O , 25 °C) spektrum sloučeniny **1**.



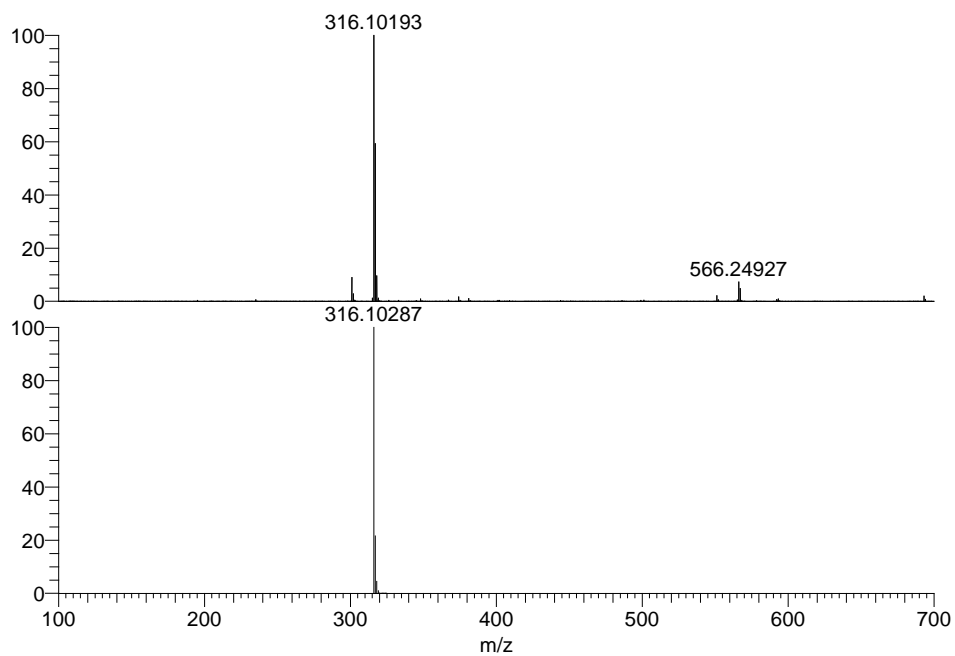
Obrázek 35. Experimentální (nahore) a simulované HR-FT-MALDI-MS spektrum sloučeniny **26**.



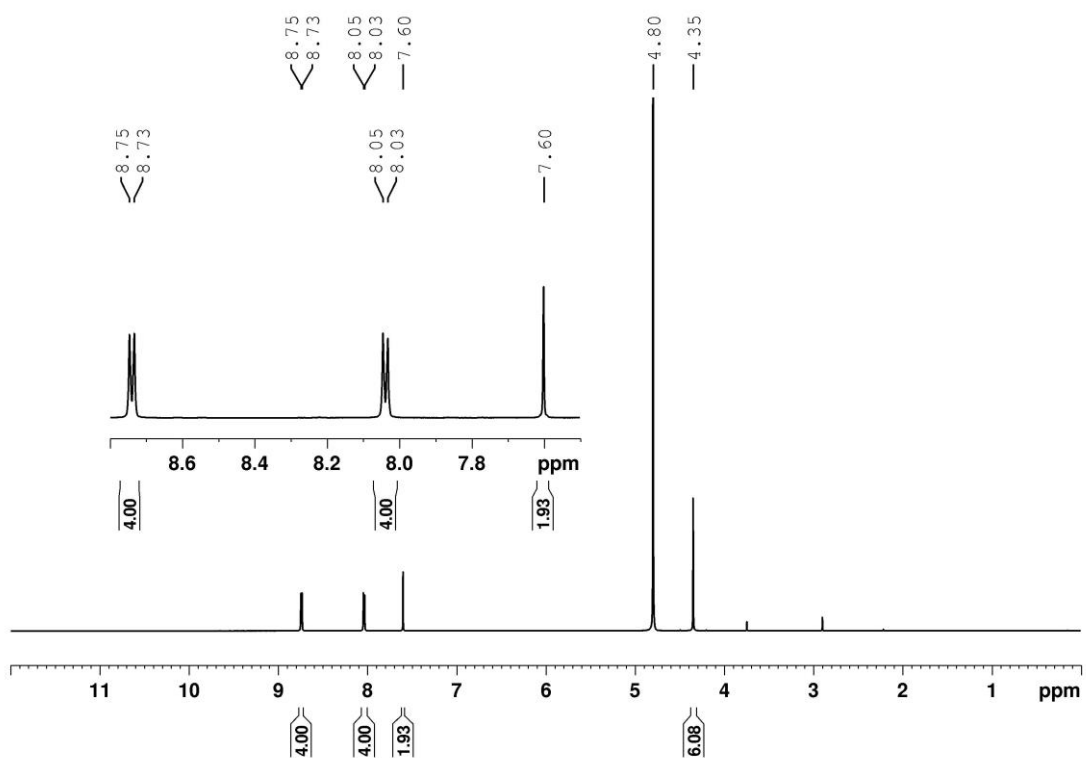
Obrázek 36. $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, $\text{DMSO-}d_6$, 25 °C) spektrum sloučeniny **26**.



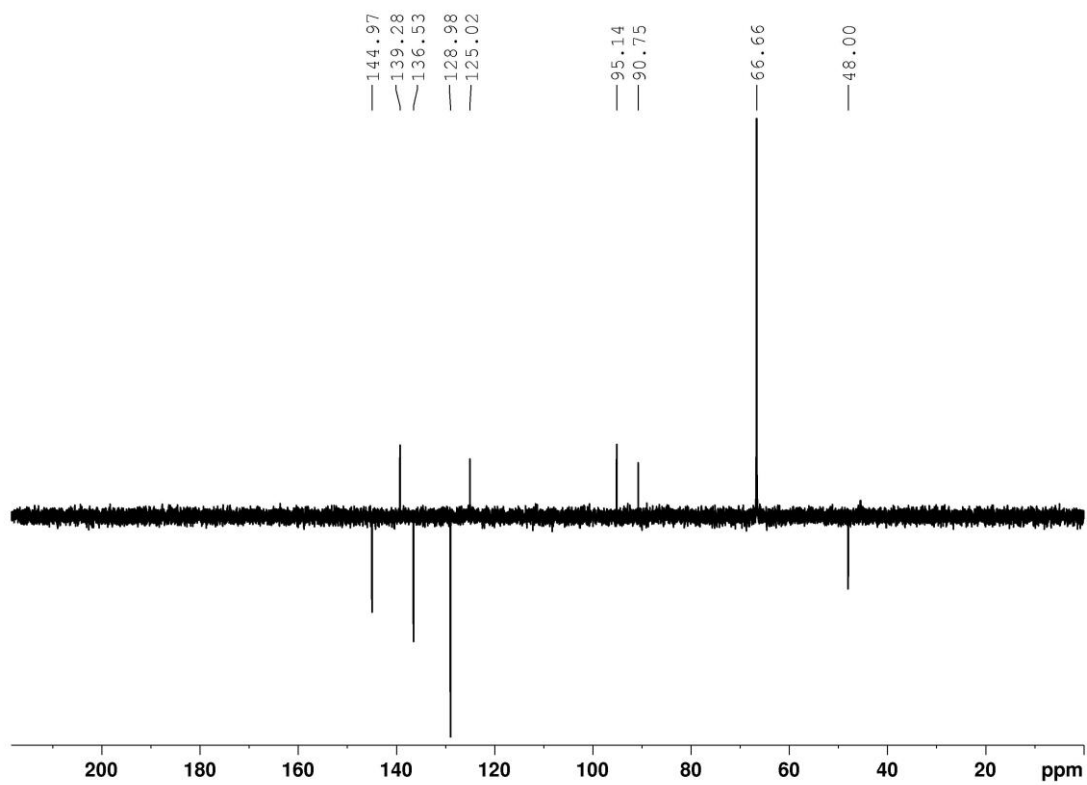
Obrázek 37. ^{13}C -APT NMR (125 MHz, $\text{DMSO-}d_6$, 25 °C) spektrum sloučeniny **26**.



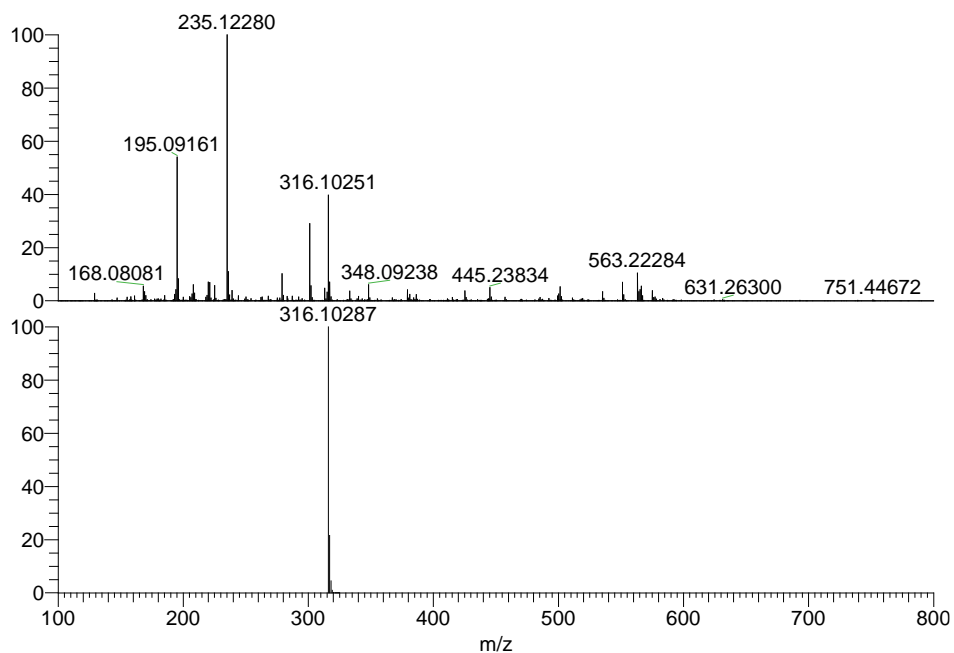
Obrázek 38. Experimentální (nahore) a simulované HR-FT-MALDI-MS spektrum sloučeniny **27**.



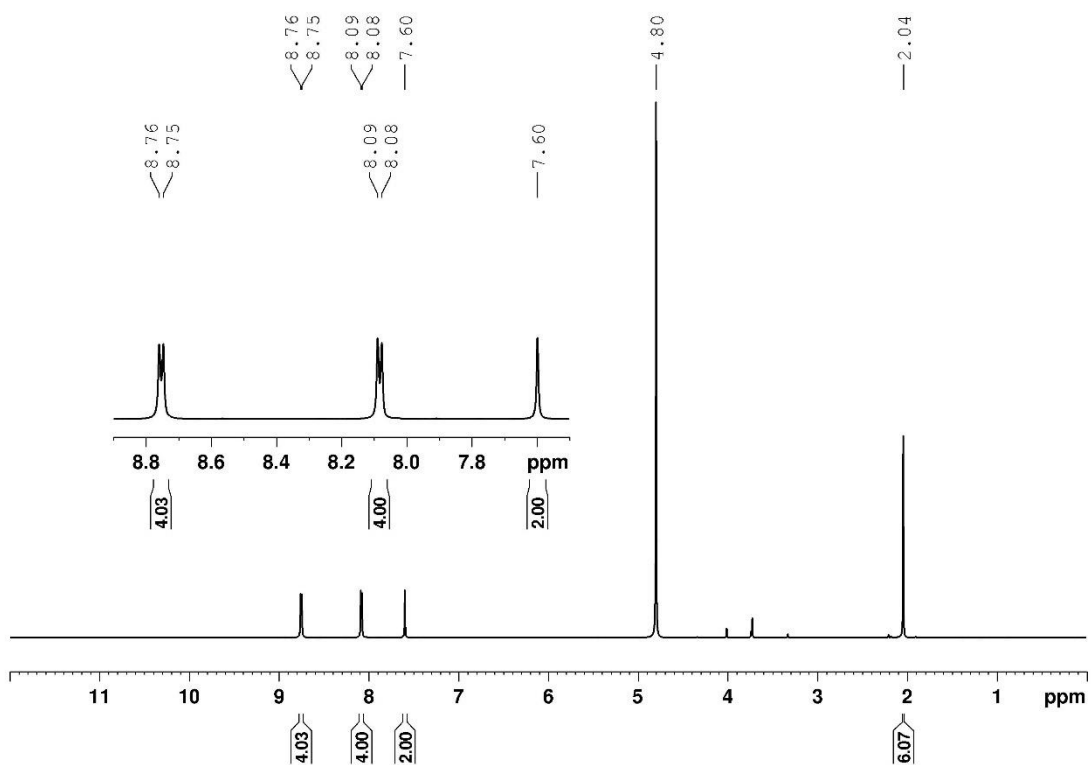
Obrázek 39. $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, D_2O , 25 °C) spektrum sloučeniny **27**.



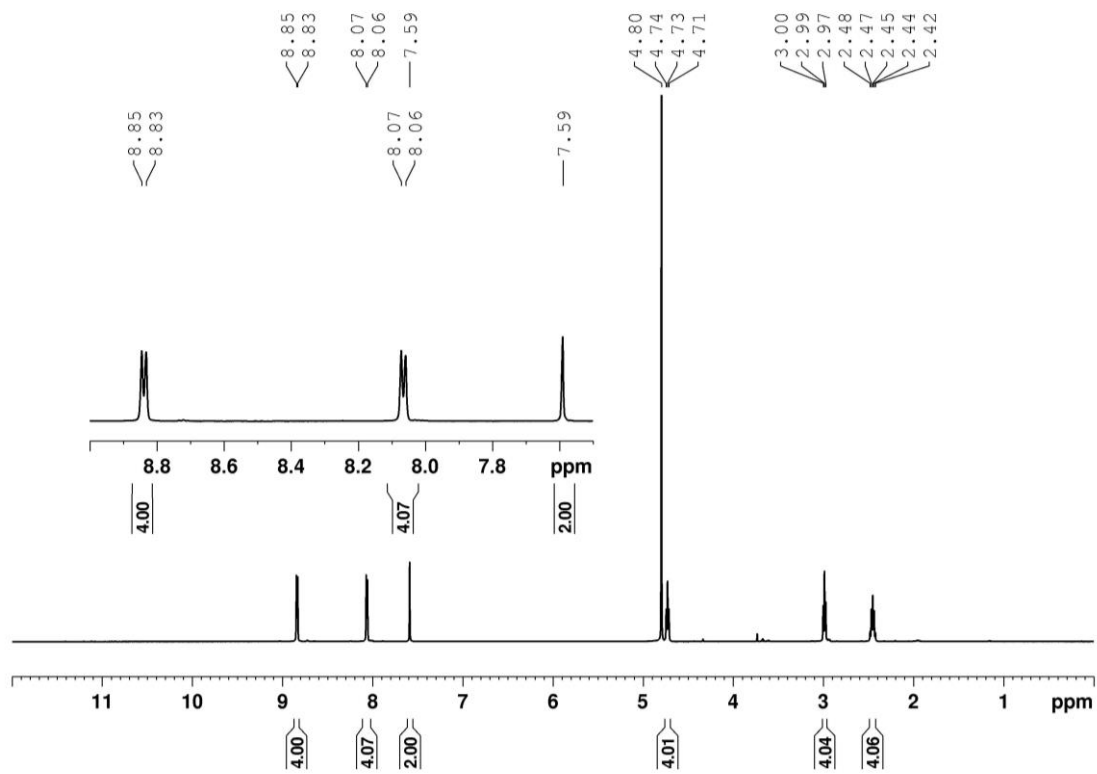
Obrázek 40. $^{13}\text{C-APT NMR}$ (125 MHz, D_2O , 25 °C) spektrum sloučeniny **27**.



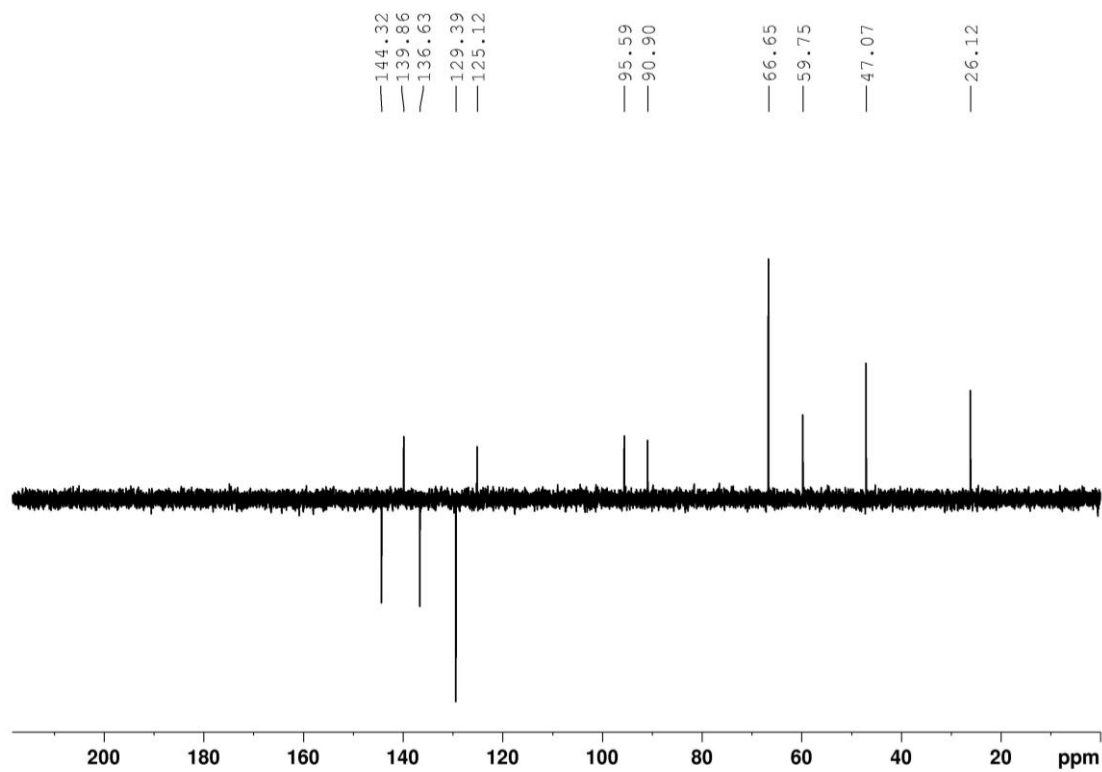
Obrázek 41. Experimentální (nahore) a simulované HR-FT-MALDI-MS spektrum sloučeniny **28**.



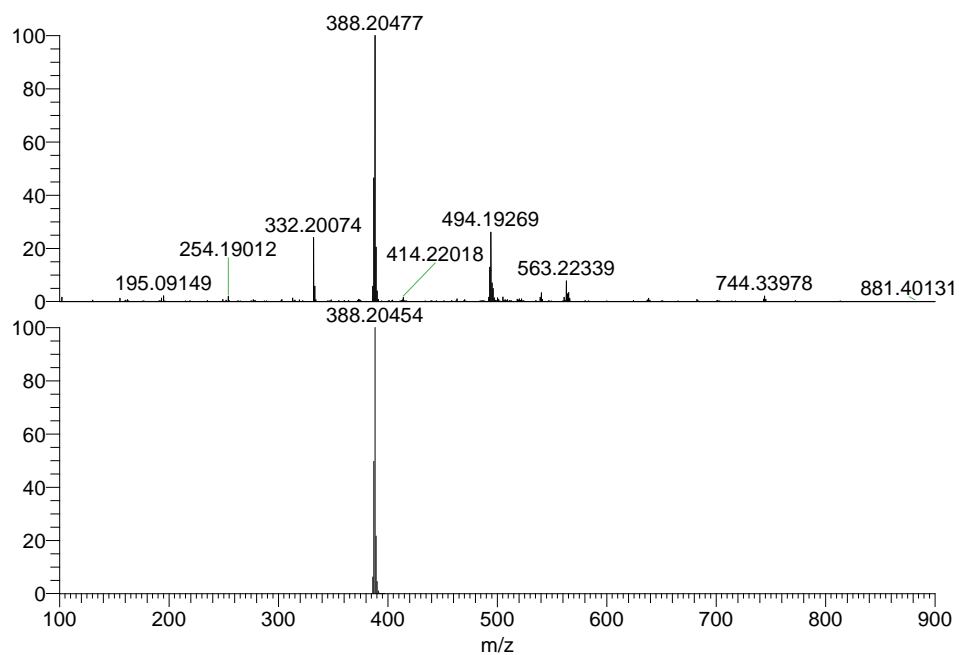
Obrázek 42. $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, D_2O , 25 °C) spektrum sloučeniny **28**.



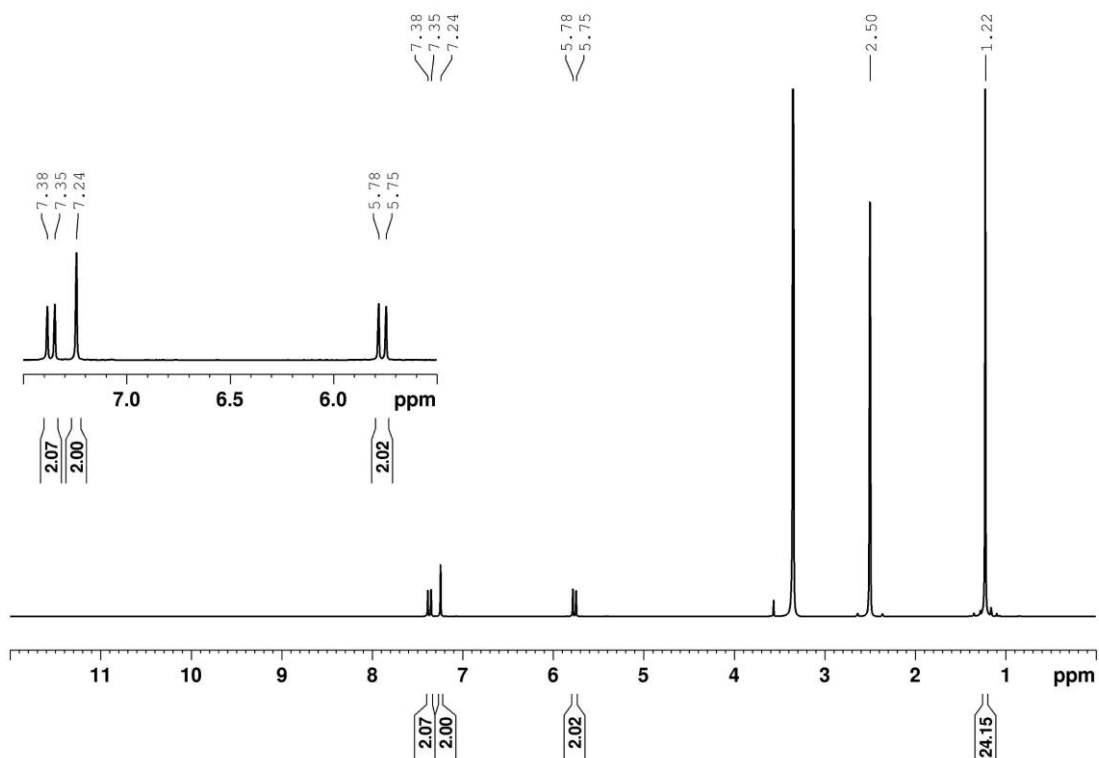
Obrázek 43. $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, D_2O , 25 °C) spektrum sloučeniny 3.



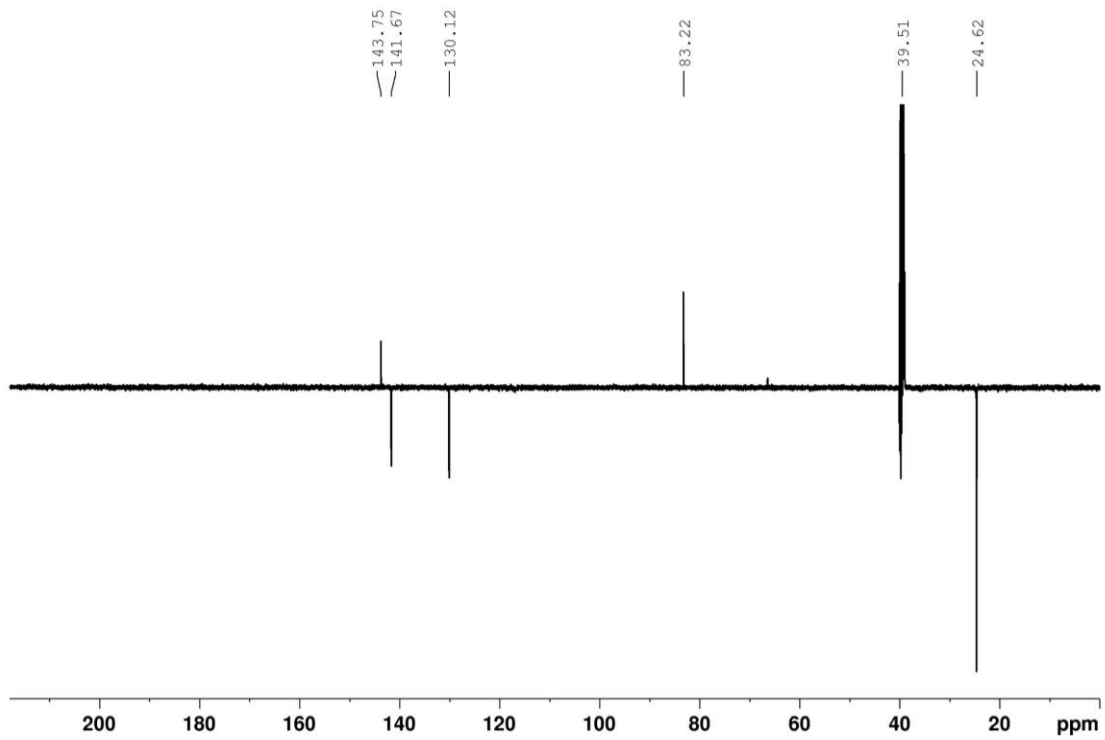
Obrázek 44. $^{13}\text{C-APT NMR}$ (125 MHz, D_2O , 25 °C) spektrum sloučeniny 3.



Obrázek 45. Experimentální (nahore) a simulované HR-FT-MALDI-MS spektrum sloučeniny **30**.



Obrázek 46. $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, $\text{DMSO-}d_6$, 25 °C) spektrum sloučeniny **30**.



Obrázek 47. ^{13}C -APT NMR (125 MHz, $\text{DMSO-}d_6$, 25 °C) spektrum sloučeniny **30**.

ÚDAJE PRO KNIHOVNICKOU DATABÁZI

Název práce	Heterocyklické elektrolyty pro redoxní průtočné baterie
Autor práce	Bc. Monika Grygarová
Obor	Organická chemie
Rok obhajoby	2022
Vedoucí práce	Prof. Ing. Filip Bureš Ph.D.
Anotace	<p>Pro vyrovnání kolísavé produkce energie z obnovitelných zdrojů jsou v posledních letech velmi diskutovány možnosti ukládání energie ve velkokapacitních bateriích. Díky své nízké ceně a nízkým dopadům na životní prostředí jsou organické redoxní průtočné baterie lákavou moderní alternativou. V návaznosti na úspěšný organický elektrolyt na bázi methylviologenu byla navržena struktura a ověřena syntéza dvou nových elektrolytů s 2,5-thenilenovou jednotkou a dvěma periferními pyridinii. Oba deriváty jsou rozpustné ve vodných elektrolytech a z primárních elektrochemických testů byla zjištěna reverzibilita redoxního procesu jednoho z nich. Tento derivát vykazuje dostatečnou stabilitu v kyselém a neutrálním prostředí a jeví se jako slibný anolyt redoxních průtočných baterií. Rovněž byla identifikována jeho nezvykle výrazná fluorescence ve vodném prostředí.</p>
Klíčová slova	Redoxní průtočná baterie, elektrolyt, pyridinium, thiofen, methylviologen, cyklická voltametrie