

Univerzita Pardubice

Fakulta chemicko-technologická

**Pyridinium funkcionalizované karbonylové sloučeniny jako
elektrolyty pro redoxní průtočné baterie**

Bc. Eliška Nečasová

Diplomová práce

2019

University of Pardubice
Faculty of Chemical Technology

**Pyridinium Functionalized Carbonyl Compounds for Redox Flow
Batteries**

Bc. Eliška Nečasová

Diploma thesis

2019

Univerzita Pardubice
Fakulta chemicko-technologická
Akademický rok: 2018/2019

ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE

(PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

Jméno a příjmení: **Bc. Eliška Nečasová**
Osobní číslo: **C16563**
Studijní program: **N1407 Chemie**
Studijní obor: **Organická chemie**
Název tématu: **Pyridinium funkcionalizované karbonylové sloučeniny jako elektrolyty pro redoxní průtočné baterie**
Zadávající katedra: **Ústav organické chemie a technologie**

Z á s a d y p r o v y p r a c o v á n í :

1. Provedte literární rešerši organických elektrolytů pro redoxní průtočné baterie se zaměřením na syntézu konjugovaných karbonylových sloučenin nesoucí pyridiniový zbytek.
2. Vhodným syntetickým postupem připravte alespoň pět vybraných karbonylových derivátů s pyridylovým resp. pyridiniovým zbytkem.
3. Sepište závěrečnou zprávu.

Rozsah grafických prací:

Rozsah pracovní zprávy:

Forma zpracování diplomové práce: **tištěná**

Seznam odborné literatury:

Všechna dostupná chemická literatura.

Vedoucí diplomové práce:

prof. Ing. Filip Bureš, Ph.D.

Ústav organické chemie a technologie

Konzultant diplomové práce:

Ing. Milan Klikar, Ph.D.

Ústav organické chemie a technologie

Datum zadání diplomové práce: **28. února 2019**

Termín odevzdání diplomové práce: **10. května 2019**



prof. Ing. Petr Kalenda, CSc.
děkan

L.S.



prof. Ing. Miloš Sedlák, DrSc.
vedoucí katedry

V Pardubicích dne 28. února 2019

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

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

V Pardubicích dne 2. 5. 2019

Eliška Nečasová

Poděkování:

V první řadě bych chtěla poděkovat svému vedoucímu prof. Ing. Filipu Burešovi, Ph.D. za odborné vedení, cenné rady a čas strávený při konzultování této práce. Dále bych ráda poděkovala celému kolektivu Ústavu organické chemie a technologie za všestrannou pomoc a přátelské prostředí. Konkrétně Ing. Milanu Klikarovi, Ph.D. za jeho nekonečnou trpělivost a ochotu, kterou mi v průběhu zpracování věnoval, zejména pak při měření a zpracování elektrochemické charakterizace. Obrovské díky patří samozřejmě mé rodině a příteli za veškerou podporu během mého vysokoškolského studia.

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

Byla provedena literární rešerše zaměřená na přípravu organických elektrolytů pro redoxní průtočné baterie, která byla soustředěna především na konjugované karbonylové sloučeniny nesoucí pyridylový resp. pyridiniový zbytek. Diskutovány byly základní parametry redoxních průtočných baterií, jednotlivé třídy elektrolytů a rovněž možnost jejich solubilizace ve vodném prostředí. V experimentální části bylo co nejjednodušší cestou, která zahrnovala adici organokovové sloučeniny a/nebo bazicky či kysele katalyzovanou aldolovou kondenzací, připraveno šest derivátů pyridinu se systematicky měněnou strukturou. Ty byly následně *N*-methylovány na cílové pyridiniové soli. Základní redoxní vlastnosti všech cílových sloučenin byly studovány prostřednictvím cyklické voltametrie a byly vyvozeny vztahy typu struktura-vlastnosti. Byla rovněž studována rozpustnost pyridiniových solí ve vodě. Struktura a čistota připravených sloučenin a meziproductů byla potvrzena pomocí všech dostupných analytických metod, strukturální analýza byla demonstrována na vybraných derivátech.

KLÍČOVÁ SLOVA

redoxní průtočná baterie; organický elektrolyt; karbonylová sloučenina; pyridin; cyklická voltametrie

TITLE

Pyridinium Functionalized Carbonyl Compounds for Redox Flow Batteries.

ANNOTATION

A literature search focusing on the synthesis of organic electrolytes for redox-flow batteries, especially conjugated carbonyl compounds bearing pyridyl or pyridine moieties, has been carried out. Fundamental parameters of redox-flow batteries were discussed jointly with the particular classes of organic electrolytes and their possible solubilization in aqueous media. In the Experimental part, six pyridine derivatives with systematically altered structure were prepared via facile procedures involving addition of organometallic agents and/or base- or acid-catalyzed aldol addition. These were subsequently *N*-methylated affording target pyridinium salts. Redox properties of all target molecules were studied by cyclic voltammetry

and fundamental structure-property relationships were elucidated. A solubility of pyridinium salts in water was also preliminarily investigated. The structure and purity of target compounds and intermediates has been verified by all available analytical methods, the structural analysis has been demonstrated on selected examples.

KEYWORDS

redox-flow battery; organic electrolyte; carbonyl compound; pyridine; cyclic voltammetry

CÍLE PRÁCE

- Provést literární rešerši organických elektrolytů pro redoxní průtočné baterie se zaměřením na syntézu konjugovaných karbonylových sloučenin nesoucí pyridiniový zbytek.
- Vhodným syntetickým postupem připravit alespoň pět vybraných karbonylových derivátů s pyridylovým resp. pyridiniovým zbytkem.
- Sepsat závěrečnou zprávu.

OBSAH

1	ÚVOD	18
2	TEORETICKÁ ČÁST	21
2.1	Obecná charakteristika redoxních průtočných baterií	21
2.1.1	Fyzikální charakteristiky RPB.....	22
2.1.2	Redoxně-aktivní materiály pro RPB.....	23
2.1.3	Separátory	24
2.1.4	Elektrody	24
2.1.5	Výhody a nevýhody RPB.....	25
2.1.6	Nevodné a vodné RPB	26
2.2	Organické elektrolyty pro RPB	26
2.2.1	Redoxně-aktivní karbonylové sloučeniny na bázi chinonů	26
2.2.2	Redoxně-aktivní materiály na bázi heteroaromátů.....	28
2.2.3	Redoxně-aktivní heterocyklické karbonylové sloučeniny pro RPB.....	30
2.2.4	Redoxně-aktivní materiály na bázi TEMPO	32
2.2.5	Redoxně-aktivní materiály na bázi alkoxybenzenu.....	33
2.2.6	Redoxně-aktivní materiály na bázi metallocenů	34
2.2.7	Redoxně-aktivní materiály na bázi polymerů	35
2.3	Ve vodě rozpustné elektrolyty.....	37
2.4	Syntetické možnosti vedoucí k cílovým sloučeninám.....	40
2.4.1	Retrosyntetická analýza sloučeniny 8	40
2.4.2	Retrosyntetická analýza sloučenin 10–13	42
2.4.3	Retrosyntetická analýza sloučeniny 14	43
3	EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST.....	44
3.1	Obecné metody.....	44
3.1.1	Obecná metoda pro aldolovou kondenzaci	45
3.1.2	Obecná metoda kvarternizace	46
3.1.3	Způsob krystalizace sloučenin 3 a 5	46
3.2	Příprava sloučeniny 1	46
3.3	Příprava meziprojektu 55	47
3.4	Příprava sloučeniny 3	47
3.5	Příprava meziprojektu 59	48

3.6	Příprava sloučeniny 4	48
3.7	Příprava meziprojektu 61	49
3.8	Příprava sloučeniny 5	49
3.9	Příprava sloučeniny 6	50
3.10	Příprava sloučeniny 7	51
3.11	Příprava cílové sloučeniny 8	51
3.12	Příprava cílové sloučeniny 10	52
3.13	Příprava cílové sloučeniny 11	52
3.14	Příprava cílové sloučeniny 12	53
3.15	Příprava cílové sloučeniny 13	53
3.16	Příprava cílové sloučeniny 14	54
3.17	Pokus o přípravu sloučeniny 2	54
4	VÝSLEDKY A DISKUZE.....	55
4.1	Syntéza cílových sloučenin.....	55
4.2	Strukturní analýza.....	59
4.3	Elektrochemická charakterizace pomocí cyklické voltametrie.....	63
4.4	Rozpustnost cílových sloučenin ve vodě.....	69
5	ZÁVĚR.....	71
6	LITERATURA.....	73

SEZNAM ZKRATEK A ZNAČEK

AQ	anthrachinon
AQDS	9,10-anthrachinon-2,7-disulfonová kyselina
AQS	anthrachinon-2-sulfonová kyselina
BV	4,4'-dibenzyl bipyridinium dichlorid
BQ	benzochinon
BQC	2,2'-bischinolin-4,4'-dikarboxylát didraselný
BQDS	1,2-benzochinon-3,5-disulfonová kyselina
CC	cross-coupling
CV	cyklická voltametrie
DBBB	2,5-di(<i>terc</i> -butyl)-1,4-bis(2-methoxyethoxy)benzen
DCM	dichlormethan
DCTB	<i>trans</i> -2-[3-(4- <i>terc</i> -butylfenyl)-2-methyl-2-propenyliden]malononitril
DDQ	2,3-dichlor-5,6-dikyan-1,4-benzochinon
DHB	2,5-dihydroxybenzoová kyselina
DMI	1,3-dimethyl-2-imidazolidinon
DMSO	dimethylsulfoxid
EI	elektronová ionizace
Et ₂ O	diethylether
EtOAc	ethylacetát
EV	4,4'-diethyl bipyridinium diodid
FcNCl	(ferrocenylmethyl)trimethylamonium chlorid
FMN	flavin mononukleotid
GC	plynová chromatografie
HEX	hexan
MV	methylviologen dichlorid
NHE	normální vodíková elektroda

NMR	nukleární magnetická rezonance
NQ	naftochinon
MS	hmotnostní spektrometrie
PANI	polyanilin
PC	propylenkarbonát
PE	polyethylen
Ph	fenyl
PP	polypropylen
Py	pyridin
R_f	retenční faktor
RPB	redoxní průtočná baterie
SHE	standardní vodíková elektroda
SCE	nasycená kalomelová elektroda
SSCE	argentschloridová elektroda
TBAC	tetrabutylamonium chlorid
TBHP	<i>tert</i> -butylhydroperoxid
TBN	<i>tert</i> -butylnitrit
TEA	triethylamin
TEABF ₄	tetraethylamonium tetrafluoroborát
TeCa	1,1,2,2-tetrachlorethan
TEMPO	2,2,6,6-tetramethylpiperidin-1-oxyl
THF	tetrahydrofuran
TKEN	tetrahydroxyethylamonium
TKMP	tetrahydroxymethylfosfonium
VRPB	vanadová redoxní průtočná baterie

SEZNAM OBRÁZKŮ

Obrázek 1. Cílové pyridin(ium) funkcionalizované karbonylové sloučeniny 1–14 .	20
Obrázek 2. Schematické znázornění redoxní průtočné baterie.	21
Obrázek 3. Deriváty benzo/nafto/anthrachinonů studované pro použití v RPB.	27
Obrázek 4. Deriváty viologenu 21a–c studované pro použití v RPB.	29
Obrázek 5. Deriváty pyridinu 22a–e studované pro použití v RPB.	29
Obrázek 6. Deriváty pyridinia 23a–c a 24a–c studované pro použití v RPB.	30
Obrázek 7. Derivát flavin mononukleotidu 27 studovaný pro použití v RPB.	31
Obrázek 8. Deriváty alloxazinu 26a–e studované pro použití v RPB.	31
Obrázek 9. Deriváty indiga 28a–d studované pro použití v RPB.	32
Obrázek 10. Deriváty TEMPO 29a–d studované pro použití v RPB.	32
Obrázek 11. Deriváty alkoxybenzenu 32a–d studované pro použití v RPB.	34
Obrázek 12. Deriváty dimethoxybenzenu 33a–b studované pro použití v RPB.	34
Obrázek 13. Deriváty metallocenů na bázi ferrocenu 34–40 studované pro použití v nevodných (nahore) a vodných (dole) RPB.	35
Obrázek 14. Derivát polymeru na bázi viologenu 43 studovaného pro použití v nevodných RPB.	36
Obrázek 15. Přehled solubilizujících/ionizujících skupin pro organické redoxní sloučeniny.	37
Obrázek 16. 9,10-Anthrachinon-2,7-disulfonová kyselina 17b .	37
Obrázek 17. Methylviologen dichlorid 21a .	38
Obrázek 18. Alloxazine7/8-karboxylová kyselina 26d .	38
Obrázek 19. 4-OH-TEMPO 29d .	38
Obrázek 20. FcNCl 38 .	39
Obrázek 21. Polyanilin 41 .	39
Obrázek 22. Obecná retrosyntetická analýza molekul 10–13 .	42
Obrázek 23. Retrosyntetická analýza sloučeniny 14 .	43
Obrázek 24. Kombinace anthrachinonu a viologenu.	55

Obrázek 25. Struktura modelového derivátu 12 a jeho zjednodušené číslování pro strukturální analýzu.	60
Obrázek 26. $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, d_6 -DMSO, 25 °C) spektrum sloučeniny 12	60
Obrázek 27. $^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, d_6 -DMSO, 25 °C) spektrum sloučeniny 12	61
Obrázek 28. Srovnání $^1\text{H-NMR}$ spekter (ne)symetrických derivátů 12 a 13	62
Obrázek 29. Experimentální (nahore) a simulované (dole) HR-MALDI-MS spektrum sloučeniny 12	63
Obrázek 30. Cyklické voltamogramy zachycující redukce (vlevo), celé potenciálové okno (uprostřed) a reverzibilní oxidaci I^-/I_3^- (vpravo) sloučeniny 13 při skenovací rychlosti $100/50 \text{ m} \times \text{V} \times \text{s}^{-1}$ v 1 M H_2SO_4 (nahore) a v 1 M Na_2SO_4 (dole) jako pracovních elektrolytech.	65
Obrázek 31. Cyklické voltamogramy zachycující redukce sloučeniny 8 získané při skenovací rychlosti $100 \text{ m} \times \text{V} \times \text{s}^{-1}$ v pracovních elektrolytech o různém pH.	66
Obrázek 32. CV diagramy KI při skenovací rychlosti $100 \text{ m} \times \text{V} \times \text{s}^{-1}$ v 1 M H_2SO_4 a 1 M Na_2SO_4 jako pracovním elektrolytu.	67
Obrázek 33. Měrná cela s rozpuštěným derivátem 13 umístěna v temperované nádobě a ultrazvuku.	70

SEZNAM SCHÉMÁT

Schéma 1. Struktura a redoxní děj v chinonových derivátech.....	19
Schéma 2. Struktura a redoxní děj ve viologen derivátech.	19
Schéma 3. Redoxní děj systému AQDS/Br ₂ pro redoxní průtočnou baterii.....	27
Schéma 4. Redoxní děj systému BQDS/AQS pro redoxní průtočnou baterii.	28
Schéma 5. Oxidační stavy obecné molekuly viologenu 21	28
Schéma 6. Redoxní děj systému <i>N</i> -methylftalimidu/TEMPO pro redoxní průtočnou baterii.	30
Schéma 7. Redoxní děj systému TEMPO/Li pro redoxní průtočnou baterii.	33
Schéma 8. Redoxní děj systému PANI/Zn pro redoxní průtočnou baterii.	36
Schéma 9. Retrosyntetická analýza molekuly 8	40
Schéma 10. Příprava pyridiniové soli 8 <i>N</i> -methylací.....	40
Schéma 11. Nukleofilní adice GČ 44 na aldehyd 45 s následnou oxidací vzniklého alkoholu 46	41
Schéma 12. Reakce nitrilu 47 s boronovou kyselinou 48	41
Schéma 13. Oxidace 4-benzylpyridinu 53 pomocí DDQ/TBN systému.....	41
Schéma 14. Vybrané cross-coupling reakce vedoucí k meziprojektu 53	42
Schéma 15. Návrh tříkrokové syntézy cílové sloučeniny 10	42
Schéma 16. Aldolová kondenzace a <i>N</i> -methylace za vzniku cílové sloučeniny 14 . .	43
Schéma 17. Syntéza finální sloučeniny 8	56
Schéma 18. Příprava meziprojektu 55 a syntéza finální sloučeniny 10	56
Schéma 19. Příprava meziprojektu 59 a syntéza finální sloučeniny 11	57
Schéma 20. Příprava meziprojektu 61 a syntéza finální sloučeniny 12	57
Schéma 21. Syntéza finální sloučeniny 13	58
Schéma 22. Syntéza finální sloučeniny 14	58
Schéma 23. Pokusy o přípravu sloučeniny 2	59
Schéma 24. Předpokládané redoxní děje u cílové sloučeniny 8	64

SEZNAM TABULEK

Tabulka 1. Srovnání kalkulovaných a nalezených m/z hodnot pro cílové sloučeniny 8–14	63
Tabulka 2. $E_{p(\text{red})}$ potenciály píku pozorovaného redukčního procesu pro cílové sloučeniny 8 a 10–13	65
Tabulka 3. Elektrochemická charakterizace oxidace I^-/I_3^- pro cílové sloučeniny 8 a 10–14	68

1 ÚVOD

Od počátku průmyslové revoluce byly využívány fosilní paliva jako hlavní a obecný zdroj energie, díky nimž byla rovněž uspokojena celosvětově rostoucí poptávka po elektřině. Konvenční elektrárny fungují velice dobře, ale jejich obrovskou nevýhodou je nepříznivý dopad na životní prostředí. Nejen že uhelné elektrárny emitují skleníkové plyny, ale navíc produkují i toxické těžké kovy, jemný polévatý prach a mají výrazný vliv na změnu klimatu. Od začátku využívání fosilních paliv, koncentrace oxidu uhličitého v atmosféře rapidně vzrostla z 280 na 410 ppm k lednu 2019.^[1] Alternativou s nižší emisí CO₂ jsou jaderné elektrárny, jejich nevýhodou je však omezená zásoba jaderného paliva a problematické zpracování odpadu. Z těchto důvodů se v dnešní době společnost zaměřuje na využití energie z obnovitelných respektive „nevyčerpatelných zdrojů“ bez výrazného dopadu na životní prostředí. Do této skupiny patří zejména solární a větrná energie, která se jeví pro budoucnost energetiky velice příznivě. Dále lze energii získávat z geotermálních a vodních zdrojů, které jsou však omezené na určité geografické území. V posledních letech přibýlo po celém světě velké množství nových solárních a větrných elektráren a do budoucna je projektován jejich další nárůst. Větrná či sluneční elektrická energie je generována diskontinuálně v závislosti na počasí a denním cyklu.^[2] Současné elektrické rozvodné sítě však nejsou pro tento typ výroby energie určeny a je tedy nutné spojit obnovitelné zdroje energie s vhodnými úložnými systémy, které jsou schopny uchovávat řádově až 10³ GWh/den elektrické energie. Dochází tím k překonání časových odchylek ve výrobě a spotřebě energie a to tak, že přebytek energie se akumuluje a následně se využívá podle nároků spotřebitelů. Z tohoto pohledu se jako velice atraktivní jeví nabíjecí baterie, které však musí být levné, dostatečně kapacitní, bezpečné a udržitelné. Jelikož současné komerční baterie tyto nároky nespĺňují, lze zaznamenat globální snahu o vývoj baterií nových.^[3] Jako ideální technologie pro jednoduché a bezpečné uchovávání energie vzniklé za větrných a slunečných dní se jeví redoxní průtočné baterie (RPB).^[4]

Hlavní komponentou těchto baterií jsou elektrolyty obsahující rozpuštěnou elektroaktivní redoxní látku, tj. katolyt a anolyt, které jsou od sebe odděleny polopropustnou membránou. Tyto elektrolyty cirkulují svazkem průtočných

elektrochemických článků a dochází ke konverzi chemické energie na elektrickou resp. naopak. RPB fungují na základě oxidačně-redukční reakce mezi elektrolyty, tj. oxidace katolytu/redukce anolytu. Reakce je vratná a umožňuje tak opakované nabíjení a vybíjení baterie.^[2,5] Dříve byly využívány anorganické elektrolyty na bázi iontů kovů (V, Ti, Zn, Fe a další) od kterých se pomalu ustupuje, protože kromě mnohých výhod skrývají i celou paletu nevýhod. Alternativou se tak stávají organické elektroaktivní látky, které jsou nejen ekonomicky přijatelnější, mají lepší technické parametry (životnost, hustota energie), ale mají i nižší dopad na životní prostředí. Tato práce se tedy zaměřuje na organické elektroaktivní materiály, které jsou rozpustné ve vodě a jejich vodivost iontů je tak vyšší než v aprotických organických rozpouštědlech. Voda představuje oproti organickým rozpouštědlům ideální prostředí – je nehořlavá, zdraví neškodná a dostupná. Mezi první organické substance využívané v průtočných bateriích patří chinony, obzvláště deriváty anthrachinonu.^[2] V roce 2013 výzkumný tým vedený M. J. Azizem^[6] jako první představil nekovový nosič náboje na bázi organické substance: 9,10-anthrachinon-2,7-disulfonové kyseliny (AQDS) jako anolytu ve spojení s Br₂/HBr katolytem. AQDS podléhá v kyselém prostředí na skleněné uhlíkové elektrodě velice rychlé, reverzibilní dvouelektronové redukci na odpovídající hydrochinon (*Schéma 1*).

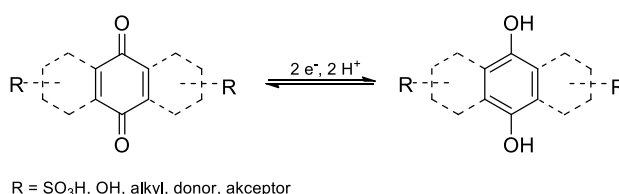


Schéma 1. Struktura a redoxní děj v chinonových derivátech.

Heteroaromáty představují další slibnou alternativu anorganickým elektrolytům.^[2] Jedním z hlavních zkoumaných zástupců pro RPB je 4,4'-bipyridinium (tzv. viologen), jehož redoxní proces je znázorněn na *Schématu 2*.^[7]

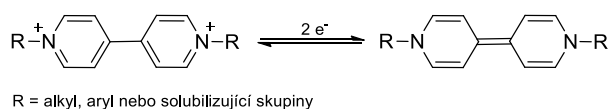
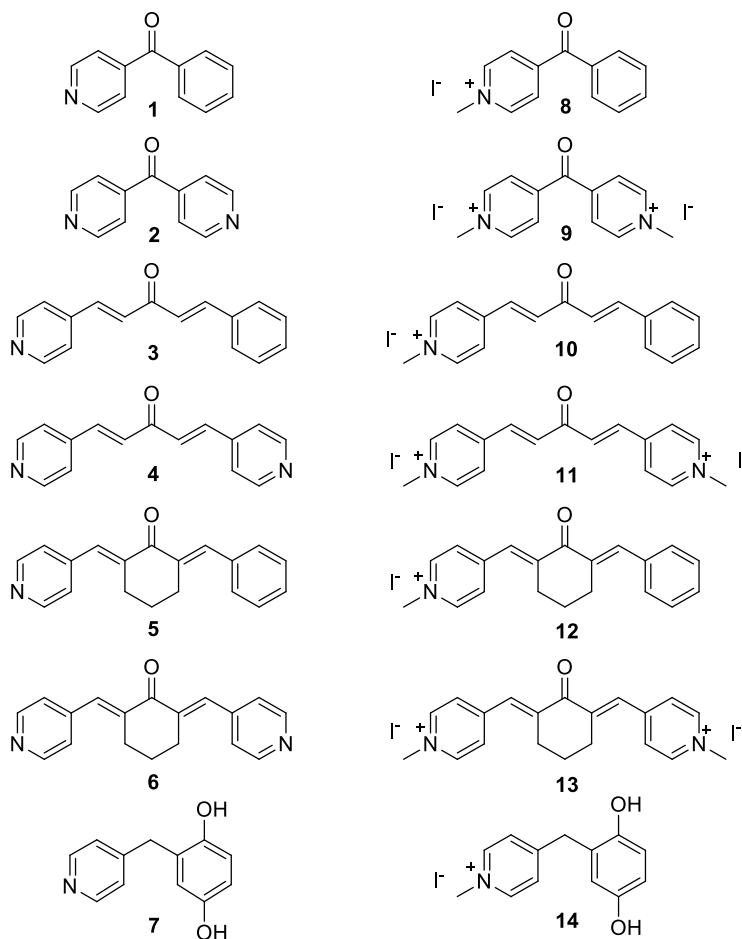


Schéma 2. Struktura a redoxní děj ve viologen derivátech.

Na základě současného stavu poznání v oblasti RPB a mého zapojení do projektu ORGBAT se tato diplomová práce zaměřuje na design a přípravu série organických redox aktivních sloučenin na bázi konjugovaných karbonylových sloučenin funkcionalizovaných pyridinem resp. pyridiniumem (*Obrázek 1*). Navržené deriváty **1** až **14** strukturně vycházejí a kombinují výše zmíněný AQDS a viologen.

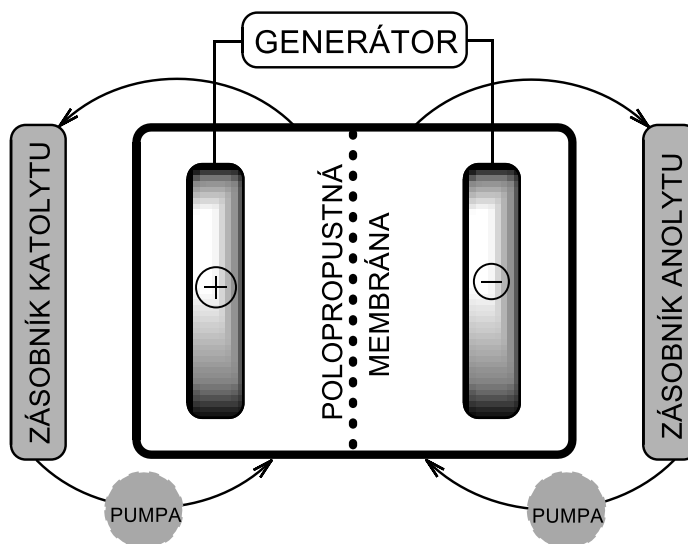


Obrázek 1. Cílové pyridin(ium) funkcionalizované karbonylové sloučeniny **1–14**.

2 TEORETICKÁ ČÁST

2.1 Obecná charakteristika redoxních průtočných baterií

Hlavní komponentou RPB je elektrochemický článek a dva zásobníky. V těchto externích zásobnících jsou uloženy redoxně-aktivní materiály rozpuštěné ve vhodném rozpouštědle, tedy elektrolyty, které jsou nazývány jako katolyt a anolyt. Elektrochemický článek je sestaven ze dvou elektrod a polopropustné membrány, která zabraňuje smíchání elektrolytů, ale umožňuje iontovou výměnu e^-/H^+ mezi nimi. Elektrolyty jsou čerpány do elektrochemického článku pomocí čerpadel (Obrázek 2).^[2] Při vložení vnějšího napětí na elektrody dochází v elektrochemickém článku k oxidaci katolytu, resp. redukci anolytu a elektrická energie se tak přeměňuje na energii chemickou, která se ukládá v externích zásobnících, tj. proces nabíjení baterie. V opačném případě, tedy vybíjení baterie, dochází skrze iontově selektivní membránu ke spontánní výměně e^-/H^+ mezi oběma elektrolyty.^[2] Průtočné baterie jsou schopné při maximální možné rychlosti vybíjení uvolňovat energii až po dobu 10 hodin.^[8]



Obrázek 2. Schematické znázornění redoxní průtočné baterie.

2.1.1 Fyzikální charakteristiky RPB

Elektrické vlastnosti redoxní průtočné baterie jsou ovlivňovány mnoha proměnnými veličinami. Mezi nejdůležitější ukazatele elektrochemického výkonu RPB patří objemová kapacita, elektrický výkon, hustota energie a Coulombická účinnost.

Objemová kapacita (C) elektrolytu určuje množství náboje, který lze uložit v daném množství elektrolytu. Je tedy závislá na množství redoxně-aktivního materiálu a na počtu elektronů, které se při redox procesu vymění (*Rovnice 1*). Nejpoužívanější jednotkou pro objemovou kapacitu je $A \times h \times I^{-1}$.^[2] Kapacita může být navýšena zvýšením objemu elektrolytů nebo koncentrací redoxně-aktivních látek.^[9]

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

Rovnice 1. Výpočet objemové kapacity RPB, kde m značí hmotnost, n počet elektronů, F je Faradayova konstanta, M je molární hmotnost a V značí objem.

Elektrický výkon (P) lze vypočítat snadno ze znalosti potenciálového rozdílu mezi katolytem a anolytem, tedy elektrického napětí U a elektrického proudu I (*Rovnice 2*). Jednotkou elektrického výkonu je W . Zvětšením aktivního povrchu elektrod nebo jejich počtem v zásobníku lze zvýšit výkon RPB.^[9]

$$P = U \cdot I$$

Rovnice 2. Výpočet elektrického výkonu RPB.

Hustota energie (E) je přímo úměrná volumetrické kapacitě a napětí RPB (*Rovnice 3*). Je závislá jak na počtu vyměněných elektronů, rozpustnosti redoxních materiálů, tak i na rozdílu potenciálů katolytu a anolytu. Při výběru redoxně-aktivních párů pro RPB by měl pár vykazovat co nejvyšší rozpustnost a potenciál katolytu a anolytu by měl být blízko krajní hodnotě provozního potenciálu rozpouštědla pro dosažení co nejvyššího výstupního potenciálu. Podstatnou roli hraje i molekulová hmotnost redoxních materiálů, neboť menší molekuly mají větší pravděpodobnost, že dosáhnou vysokých hustot energie.^[7] Jednotka hustoty energie E je $W \times h \times I^{-1}$.^[2]

$$E = C \cdot U$$

Rovnice 3. Výpočet hustoty energie RPB.

Coulombická (proudová) účinnost (CE) je také velice důležitým parametrem pro posouzení výkonu baterie. Lze ji spočítat stanovením poměru množství náboje odevzdaného v procesu vybíjení Q_D ku množství náboje dodaného v procesu nabíjení Q_C (Rovnice 4). Po vynásobení 100 se udává v %. Za normálních okolností je účinnost $< 100 \%$, což je dáno buď ireverzibilitou redoxní reakce, nebo přechodem redoxních materiálů přes polopropustnou membránu. Je žádoucí, aby hodnota CE byla co nejvyšší, proto se používají drahé a vysoce selektivní membrány, které zaručují separaci obou redoxně-aktivních složek RPB.^[7]

$$CE = \frac{Q_D}{Q_C}$$

Rovnice 4. Výpočet Coulombické účinnosti RPB.

2.1.2 Redoxně-aktivní materiály pro RPB

Redoxně-aktivní materiál má zásadní vliv na elektrochemické chování a výkon RPB. Dříve používané aktivní látky na bázi kovů rozpuštěných ve vodě jsou z mnoha již zmíněných důvodů na ústupu a postupně je nahrazují organické elektroaktivní látky. Ty musí splňovat jisté předpoklady, aby mohly být v elektrolytech RPB uplatnitelné. První podmínkou je, aby organický materiál obsahoval nejméně dva stabilní a elektrochemicky reverzibilní redoxní stavy, tzn. aby byla splněna základní podmínka pro využití RPB. Chemická a elektrochemická reverzibilita redoxních párů ovlivňuje životnost baterie, resp. určuje počet možných cyklů nabití a vybití baterie. Druhým předpokladem je, aby byl organický materiál dobře rozpustný ve vodných roztocích. Organická rozpouštědla sice vykazují lepší elektrochemickou stabilitu a širší potenciálové okno než rozpouštědla protická, ale vodivost iontů je v organických aprotických rozpouštědlech mnohem nižší, což negativně ovlivňuje proudovou hustotu. S rozpustností úzce souvisí viskozita elektrolytu, která je ovlivňována jak použitým materiálem, tak jeho koncentrací. Se zvyšující se koncentrací elektroaktivní látky v příslušném rozpouštědle sice vzrůstá hustota energie RPB, ale na druhou stranu dochází ke snížení pohyblivosti nosičů náboje v elektrolytu, čímž se zvyšuje potřeba energie pro cirkulaci elektrolytu a dochází tak k celkovému poklesu výkonu RPB. Třetím požadavkem je co největší potenciálový rozdíl mezi katolytem a anolytem v potenciálovém okně příslušného rozpouštědla. Pro lepší výkon baterie mohou být organické molekuly modifikovány

zaváděním funkčních skupin, čímž je laděna rozpustnost, chemická reverzibilita i redoxní potenciál.^[2] Zavádění elektronakceptorních skupin (NO_2 , SO_3H) může zvýšit elektronovou afinitu molekuly, což vede ke zvýšení redox potenciálu. Naopak elektrondonorní skupiny (NH_2 , OH), které mohou elektrony uvolňovat do redoxních center, redoxní potenciál snižují. Proto se elektrondonorní substituenty zavádí na redoxní materiály na straně anody, zatímco elektronakceptorní skupiny na redoxní materiály na straně katody. Tímto strukturním laděním lze snadno dospět k žádoucímu vysokému potenciálovému rozdílu probíhajících redoxních dějů.^[7] Redoxní potenciál organických molekul s účastí protonu v redoxní reakci je ve vodných rozpouštědlech závislý i na hodnotách pH. Je možné aby katolyt a anolyt pracovali při různých hodnotách pH, ale pouze za předpokladu, že rozdíl pH zůstává stabilní. Organické radikály a organokovové komplex mají redoxní potenciál na pH nezávislý.^[10]

2.1.3 Separátory

Ideální separátory zabraňují vzájemné kontaminaci redoxně-aktivních elektrolytů, která snižuje účinnost baterie, a umožňují rychlou iontovou výměnu. Nejčastěji využívanými jsou (ne)perfluorované iontoměničové membrány. Typickým příkladem je sulfonový polymer tetrafluoroethylenu, tzv. Nafion, jehož hlavním handicapem je příliš složitá výroba, která jej omezuje v rozsáhlejší používání. Dalšími běžně používanými jsou porézní separátory (dialyzační membrány, mikroporézní PP/PE fólie). Třetím příkladem jsou keramické membrány, které jsou vodivé jen pro jeden určitý iont. Pro správný výkon RPB je nezbytné, aby membrána vykazovala mechanickou pevnost, chemickou inertnost a také vhodnou velikost pórů. Vliv na výkon průtočné baterie má i znečištění membrány hromaděním částic na jejím povrchu. Existují i průtočné baterie, které mohou pracovat bez separátoru, tj. baterie se dvěma pevnými elektrodami nebo baterie s difuzní elektrodou.^[2,7]

2.1.4 Elektrody

Elektrody průtočné baterie se neúčastní samotného redoxního procesu, pouze poskytují aktivní povrch pro reakce redoxních párů. Elektrody musí splňovat celou řadu požadavků:

- vynikající elektrickou vodivost

- velkou specifickou povrchovou plochu
- stabilitu v pracovním rozsahu potenciálu RPB
- chemickou inertnost vůči elektrolytu
- dobrou smáčivost v elektrolytu
- umožňovat rychlou reakční kinetiku redoxní reakce

Mezi nejčastěji používané elektrody patří grafitová plst' a uhlíkový papír. Vyspělejší elektrody jsou vyrobeny z uhlíkových nanotrubic. Dále se používají elektrody složené z kovové síťoviny, které jsou potažené slitinou Pt-Ti.^[2] Ideální elektroda ve vodných elektrolytech brání vývoji vodíku a kyslíku, příkladem je grafitová plstěná elektroda potažená nanočásticemi bismutu.^[11] Optimalizace elektrod byla doposud zkoumána pouze pro anorganické materiály, proto je třeba zaměřit výzkum i na optimalizaci elektrod pro aktivní organický materiál.^[2]

2.1.5 Výhody a nevýhody RPB

Největší výhodou RPB je jejich variabilní uspořádání, kdy lze jejich design na základě potřeb a aplikací snadno měnit. Například zvýšení kapacity je možné provést jednoduchou výměnou zásobníku elektrolytu za větší, nebo rychlejšího nabíjení lze docílit náhradou elektrolytu za jiný. Velikost článku ovlivňuje výkon baterie, proto v případě potřeby většího výkonu je možné použít baterii s více články nebo kombinovat několik menších. Elektrody během procesu nabíjení/vybíjení nepodstupují žádné chemické změny a elektrolyty podléhají pouze reverzibilním procesům, proto lze *teoreticky* říci, že baterie disponují nekonečnou odolností při cyklickém zatěžování.^[12] Spojením několika článků do série vzniká průtočná baterie, která je schopná přepínat mezi nabíjením a vybíjením ve zlomku vteřiny, proto jsou RPB schopny skladovat resp. uvolňovat elektrickou energii několik desítek hodin. Z tohoto důvodu jsou využitelné jako mobilní energetické zařízení, které mohou být transportovány do energeticky chudých regionů. Tato mobilní zařízení využívají pouze bezpečné, nehořlavé a netoxické vodné elektrolyty. Výhodami organických RPB je jejich snadná dostupnost, jednoduchá údržba s minimálními náklady a nižší dopad na životní klima. Dále lze organické redox materiály jednoduše modifikovat funkčními skupinami, čímž lze ovlivňovat elektrochemické chování RPB.^[2,12] V porovnání s běžnými anorganickými bateriemi jsou RPB poměrně náročné, neboť vyžadují pomocná zařízení, jako jsou čerpadla,

membrány, snímače a elektrolytické nádrže. Zatímco hustota energie u RPB dosahuje $1\text{--}10 \text{ W} \times \text{h} \times \text{l}^{-1}$, u vanadové baterie (VRPB) je to $25 \text{ W} \times \text{h} \times \text{l}^{-1}$. Li-ion či olověné baterie mají hustotu energie dokonce až $100 \text{ W} \times \text{h} \times \text{l}^{-1}$.

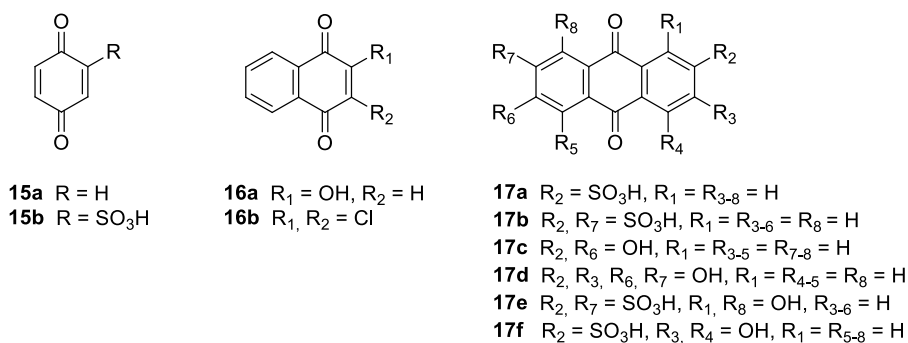
2.1.6 Nevodné a vodné RPB

Nevodné RPB využívající organických rozpouštědel jako elektrolytu vykazují oproti vodným RPB vyšší hodnoty hustot energie i vyšší napětí článku. Naopak iontová vodivost a tedy i měrný výkon je nižší. Další nevýhodou nevodných RPB je nízká proudová hustota ($< 0,5 \text{ mA} \times \text{cm}^{-2}$), která je dána používáním iontově-výměnných membrán, které zvyšují odpor a způsobují nežádoucí interakci mezi redoxním materiálem a membránou. Podstatným problémem rozvoje nevodných RPB je tedy nízký proud způsobený nízkou vodivostí elektrolytu a vysokou odolností membrán, a proto se do budoucna předpokládá využití spíše RPB na bázi vodných elektrolytů.^[13] Vodné RPB používají pro rozpuštění redoxních materiálů vodná media (kyselá, neutrální, bazická), ve kterých musí být látka dobře rozpustná jak v oxidované, tak i redukované formě. Vodné baterie jsou i z důvodu nízké ceny, vysoké bezpečnosti a netěkavosti vhodnějším typem průtočných baterií. Důležitá je i nízká viskozita vody, která snižuje náklady na čerpání a zvyšuje iontovou vodivost. Nevýhodou vodných RPB je omezení elektrochemického výkonu baterie vnitřními vlastnostmi vody, jako je úzké potenciálové okno (0–1,23 V) a omezený rozsah pracovních teplot (0–100 °C).^[7]

2.2 Organické elektrolyty pro RPB

2.2.1 Redoxně-aktivní karbonylové sloučeniny na bázi chinonů

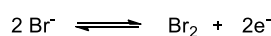
Chinony představují rozsáhlou rodinu organických molekul odvozených od aromatických sloučenin nesoucích redoxně-aktivní karbonylové skupiny. Chinony se hodí jak pro vodné tak i nevodné průtočné baterie. Lze je kombinovat s anorganickými sloučeninami na bázi Li, Pb, Cd. Základními deriváty (Obrázek 3) jsou benzochinon (BQ) **15a–b**, naftochinon (NQ) **16a–b** a anthrachinon (AQ) **17a–f**, které jsou jako takové velice omezeně rozpustné ve vodě.^[7] Dekorováním vhodnými solubilizujícími skupinami (OH, COOH, SO₃H) lze docílit zvýšení rozpustnosti a zaváděním elektrondonorních resp. elektronakceptorních skupin je možné ovlivňovat redoxní potenciály chinonů.



Obrázek 3. Deriváty benzo/nafto/anthrachinonů studované pro použití v RPB.

Chinony jsou jednoduché molekuly, které lze průmyslově snadno vyrábět z komerčně dostupných a levných chemikálií a které podléhají rychlé, reverzibilní dvouelektronové redukci. V lednu 2014 Aziz^[6] s jeho pracovní skupinou představili vodnou průtočnou baterii na bázi 9,10-anthrachinon-2,7-disulfonové kyseliny (AQDS) **17b** v H₂SO₄ jako anolytu a Br₂/2Br⁻ v HBr jako katolytu (*Schéma 3*). Jako separátor katolytu od anolytu byla použita membrána Nafion 212. Takováto RPB dosahuje při proudové hustotě 1,3 A × cm⁻² maximálního výkonu 0,6 W × cm⁻² a udržitelnost skladovací kapacity vykazuje vyšší než 99 % na 1 nabíjecí cyklus.

Strana katody:



Strana anody:

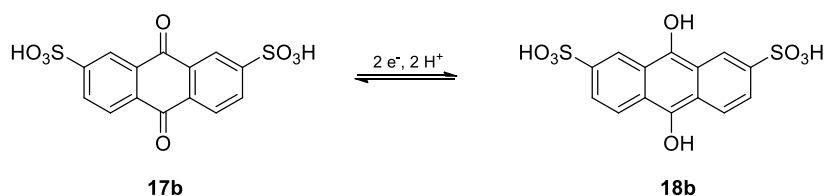


Schéma 3. Redoxní děj systému AQDS/Br₂ pro redoxní průtočnou baterii.

První čistě organická redoxní průtočná baterie byla představena v roce 2014 Yangem a spol.^[14] Redoxní pár byl složen z 1,2-benzochinon-3,5-disulfonové kyseliny (BQDS) **20** jako katolytu a anthrachinon-2-sulfonové kyseliny (AQS) **17a** jako anolytu. Redoxní proces, který probíhá v kyselině sírové je zobrazen na *Schématu 4*. Elektrolyty jsou odděleny Nafion membránou. V průběhu dvanácti nabíjecích a vybíjecích cyklů nedošlo k výrazné změně kapacity, lze tedy říci, že systém využívající roztoky BQDS/AQS jako katolyt/anolyt je v roztoku kyseliny chemicky stabilní a je vhodným kandidátem pro RPB. Kapacita při proudové hustotě

$10 \text{ mA} \times \text{cm}^{-2}$ dosahuje přes 90 %.^[9] Vypočtená hustota energie je $1,25 \text{ W} \times \text{h} \times \text{l}^{-1}$. I přesto, že je proudová hustota tohoto systému omezoována nízkou rozpustností, kapacita i elektrický výkon jsou v porovnání s předchozím AQDS/Br₂ systémem nižší, lze jej považovat za pokročilejší, neboť toxický bromový katolyt byl nahrazen BQDS.^[2]

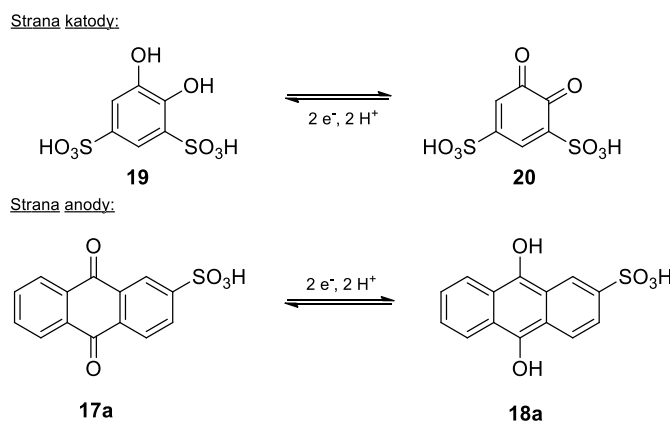


Schéma 4. Redoxní děj systému BQDS/AQS pro redoxní průtočnou baterii.

2.2.2 Redoxně-aktivní materiály na bázi heteroaromátů

Heteroaromatické sloučeniny obsahující dusík ve svém kruhu se jeví jako vhodné redoxní látky pro průtočné baterie. Hlavním představitelem derivátů pyridinu, resp. pyridinia, je 4,4'-bipyridin, tzv. viologen **21**. Molekula viologenu v základním stavu může přijmout buď jeden elektron za vzniku radikálkationtu a nebo dva elektrony vedoucí k tvorbě neutrálního stavu, tzn. že viologen existuje ve třech oxidačních stavech (Schéma 5). První redukční krok je značně reverzibilní a stabilita radikálového kationtu je dána delokalizací nepárového elektronu v rámci celého bipyridylového jádra.^[15] Následná redukce radikálového kationtu na plně redukovaný stav je již pouze částečně reverzibilní.

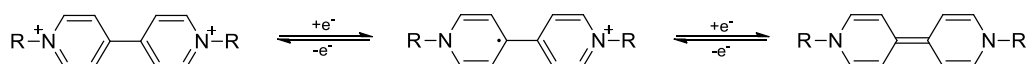
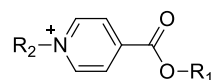


Schéma 5. Oxidační stavy obecné molekuly viologenu **21**.

Rozpustnost a redoxní potenciál viologenů lze ovlivňovat vhodnou substitucí do poloh 1 a 1'. Čím větší počet uhlíků má zaváděná alkylová skupina, tím víc se redoxní potenciál posunuje ke kladnějším hodnotám. Základní viologen má velmi nízkou rozpustnost ve vodě. V případě methylace viologenu na methylviologen



23a $R_1 = \text{CH}_3$, $R_2 = \text{BF}_3^-$

23b $R_1 = \text{CH}_2\text{CH}_3$, $R_2 = \text{BF}_3^-$

23c $R_1 = \text{CH}(\text{CH}_3)_2$, $R_2 = \text{BF}_3^-$

24a $R_1 = \text{CH}_3$, $R_2 = \text{O}^-$

24b $R_1 = \text{CH}_2\text{CH}_3$, $R_2 = \text{O}^-$

24c $R_1 = \text{CH}(\text{CH}_3)_2$, $R_2 = \text{O}^-$

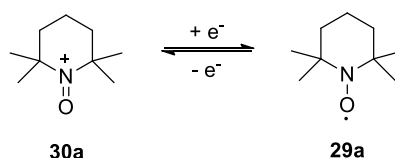
Obrázek 6. Deriváty pyridinia **23a–c** a **24a–c** studované pro použití v RPB.

2.2.3 Redoxně-aktivní heterocyklické karbonylové sloučeniny pro RPB

Redoxní látky na bázi heterocyklických karbonylových sloučenin jako jsou cyklické amidy či imidy tvoří další nadějnou skupinu organických elektroaktivních materiálů vhodných pro RPB. Základním strukturním skeletem je například ftalimid **25**, alloxazin **26a**, flavin **27** nebo indigo **28a**.

V roce 2011 Li^[19] se svým týmem prezentoval první redoxní průtočnou baterii se dvěma redoxně-aktivními organickými sloučeninami. RPB byla složena z *N*-methylftalimidu **25** jako anolytu a TEMPO **29a** jako katolytu (*Schéma 6*). K oddělení katolytu a anolytu byla použita katexová membrána Nepem 117. Cyklickou voltametrií bylo zjištěno, že tato baterie dosahuje při proudové hustotě $0,53 \text{ mA} \times \text{cm}^{-2}$ pracovního napětí cca 1,6 V. Během 20 nabíjecích/vybíjecích cyklů byl prokázán stabilní cyklický výkon s hodnotou *CE* 90 % a s hustotou energie $1,7 \text{ W} \times \text{h} \times \text{l}^{-1}$.

Strana katody:



Strana anody:

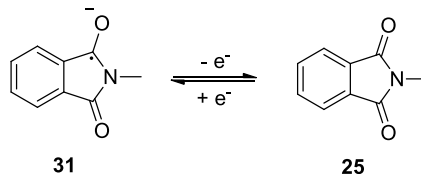
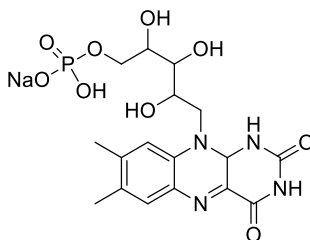


Schéma 6. Redoxní děj systému *N*-methylftalimidu/TEMPO pro redoxní průtočnou baterii.

Dalším nadějným organickým materiálem se stal biologicky elektroaktivní kofaktor, tzv. flavin obsahující strukturní kruh alloxazinu. Mengova^[20] pracovní skupina studovala především flavin mononukleotid (FMN-Na) **27** zobrazený

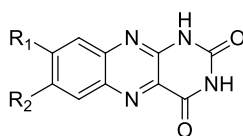
na *Obrázku 7*, jehož rozpustnost v 1 M roztoku KOH je $0,1 \text{ mol} \times \text{l}^{-1}$. Ta ale může být navýšena přítomností hydrotropního činidla - nikotinamidu, pak maximální koncentrace dosahuje $1,5 \text{ mol} \times \text{l}^{-1}$. Ve spojení s katolytem $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, dosahuje baterie $CE > 99 \%$.



27

Obrázek 7. Derivát flavin mononukleotidu **27** studovaný pro použití v RPB.

Lin a spol.^[21] zkoumali deriváty alloxazinu **26a–e**, viz *Obrázek 8*. Deriváty **26a–b** vykazovaly nízkou rozpustnost i v organických rozpouštědlech, a proto byly na základní strukturu zaváděny vhodné funkční substituenty (COOH , OH , OCH_3). Díky těmto solubilizujícím skupinám bylo možné deriváty alloxazinu **26c–e** využít i ve vodných RPB. Důkazem toho je derivát **26d** obsahující karboxylovou funkční skupinu, jehož rozpustnost v alkalickém roztoku KOH dosahuje až $2 \text{ mol} \times \text{l}^{-1}$. V kombinaci s roztokem ferrokyanidu draselného jako katolytu, může baterie dosahovat potenciálu cca 1,2 V. Tato RPB si po 400 cyklech udržela 95 % původní kapacity.

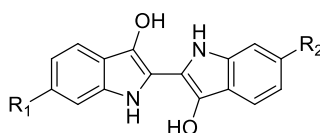


- 26a** $R_1 = R_2 = \text{H}$
26b $R_1 = R_2 = \text{CH}_3$
26c $R_1 = R_2 = \text{OCH}_3$
26d $R_1 = \text{H}, R_2 = \text{COOH}$
26e $R_1 = \text{H}, R_2 = \text{OH}$

Obrázek 8. Deriváty alloxazinu **26a–e** studované pro použití v RPB.

Posledním zmiňovaným potenciálně využitelným redoxním materiálem pro RPB se nedávno stalo přírodní barvivo - indigo **28a**. Struktura barviva je složena z aminové a karbonylové skupiny, které mohou být buď oxidovány, nebo reverzibilně redukovány, tzn., že jej lze využít jako katolyt, tak i jako anolyt

v symetrické RPB.^[7] Armandova^[22] pracovní skupina se v roce 2016 zabývala elektrochemickými vlastnostmi a rozpustností derivátů indiga **28a–d** (Obrázek 9). Indigo jako takové je velice špatně rozpustné ve vodě, proto se pro aplikaci ve vodných RPB nehodí. Řešením bylo zavádění solubilizujících sulfoskupin. Bylo zjištěno, že nejen nesubstituované indigo **28a**, ale i sulfonovaný derivát **28b** disponuje nízkou rozpustností ve vodném médiu. Proto byly protony sulfonové skupiny substituovány za velké hydrofilní kationty, tetrahydroxyethylamonium (TKEN) nebo tetrahydroxymethylfosfonium (TKMP), za vzniku derivátů **28c–d**, jejichž rozpustnost je významně lepší. Nejvyšší rozpustnosti až $1,6 \text{ mol} \times \Gamma^{-1}$ dosahují v 0,1 M roztoku HClO_4 .

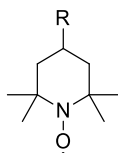


- 28a** $R_1 = R_2 = \text{H}$
28b $R_1 = R_2 = \text{SO}_3\text{H}$
28c $R_1 = R_2 = \text{SO}_3\text{TKEN}$
28d $R_1 = R_2 = \text{SO}_3\text{TKMP}$

Obrázek 9. Deriváty indiga **28a–d** studované pro použití v RPB.

2.2.4 Redoxně-aktivní materiály na bázi TEMPO

V roce 2014 se Wei a spol.^[23] zabývali nejdůležitějším zástupcem nitroxylových derivátů, který je chemicky stabilní, má vhodný redoxní potenciál a rychlou kinetiku. Jedná se o 2,2,6,6-tetramethylpiperidin-1-oxyl, tzv. TEMPO **29a**, nejstudovanější typ radikálu pro použití v RPB. Molekuly na bázi TEMPO jsou v závislosti na substituci (Obrázek 10) rozpustné jak v organických, tak i protických rozpouštědlech, což je činí vhodnými adepty jak pro nevodné tak i vodné RPB.



- 29a** $R = \text{H}$
29b $R = \text{NHCOCH}_3$
29c $R = \text{OCH}_3$
29d $R = \text{OH}$

Obrázek 10. Deriváty TEMPO **29a–d** studované pro použití V RPB.

Průběh redoxního procesu, tedy konverze mezi TEMPO **29a** a oxoamoniovým kationtem **30a**, je znázorněn na *Schématu 7*. Stabilita radikálu je dána delokalizací elektronů z dusíku na kyslík a sterickou ochranou čtyřmi methyl skupinami.^[7]

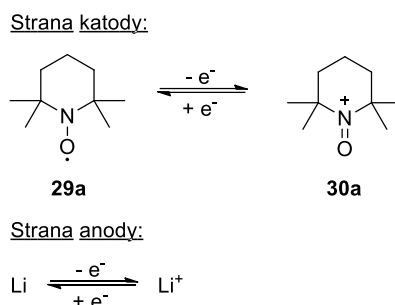


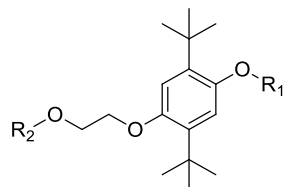
Schéma 7. Redoxní děj systému TEMPO/Li pro redoxní průtočnou baterii.

Jednou z testovaných hybridních redoxních průtočných baterií je baterie složená z Li/TEMPO jako anody/katody, jejíž napětí může dosahovat až 3,5 V. Takováto baterie vykazuje v praxi hustotu objemové energie $E = 126 \text{ W} \times \text{h} \times \Gamma^{-1}$ s energetickou účinností cca 70 %. Výměnou základního derivátu **29a** za 4-acetamid substituovaný TEMPO **29b** může být redoxní potenciál zvýšen z 3,5 na 3,63 V. Tato záměna se nicméně jeví jako nevýhodná, neboť rozpustnost AcNH-TEMPO **29b** ($0,5 \text{ mol} \times \Gamma^{-1}$) je v porovnání s TEMPO **29a** ($2 \text{ mol} \times \Gamma^{-1}$) nedostatečná.^[24] O rok později uvedl Takechi^[25] se svým týmem 4-methoxy substituovaný TEMPO **29c**, který se jeví jako ideální partner, neboť jeho maximální koncentrace v organických rozpouštědlech je vyšší než $2,5 \text{ mol} \times \Gamma^{-1}$ a dosahuje napětí 3,6 V. Zavedením protické OH skupiny za vzniku tzv. TEMPOLU **29d** lze získat redoxně-aktivní materiál potenciálně využitelný ve vodných RPB, protože rozpustnost ve vodě je $2,1 \text{ mol} \times \Gamma^{-1}$. Objemová kapacita po 100 cyklech dosahuje téměř 100% Coulombické účinnosti.^[17]

2.2.5 Redoxně-aktivní materiály na bázi alkoxybenzenu

V roce 2014 Huang^[26] a jeho tým představili 2,5-di(*tert*-butyl)-1,4-bis(2-methoxyethoxy)benzen (DBBB) **32a** jako redoxně-aktivní katodový materiál vhodný pro nevodné RPB. Za elektrochemické vlastnosti a stabilitu je odpovědný základní dimethoxy-di(*tert*-butyl)benzen, viz *Obrázek 11*. Zavádění oligo resp. polyethylen oxidových řetězců na výchozí strukturu napomáhá nejen zvýšení rozpustnosti, ale také mění fyzikální vlastnosti molekul. DBBB **32a** je

pevná látka, kdežto **32d** má již polotekutou konzistenci. Deriváty **32b** a **32c** jsou kapaliny. Kapalně redoxní sloučeniny tak otevírají novou cestu k průtočným bateriím se zvýšenou hustotou energie.



32a $R_1 = \text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3$, $R_2 = \text{CH}_3$

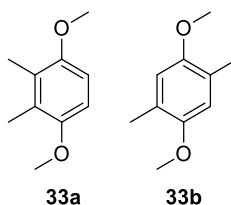
32b $R_1 = \text{CH}_3$, $R_2 = \text{CH}_3$

32c $R_1 = \text{CH}_3$, $R_2 = \text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3$

32d $R_1 = \text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3$, $R_2 = \text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3$

Obrázek 11. Deriváty alkoxybenzenu **32a–d** studované pro použití v RPB.

Dalšími testovanými redoxně-aktivními materiály byly 1,4-dimethoxybenzenové deriváty **33a–b** substituované methyl skupinami v různých pozicích. Bylo zjištěno, že nahrazením objemných *tert*-butylových skupin methoxy skupinami, dojde ke zvýšení rozpustnosti sloučenin a že přítomnost CH_3 skupin na jádře je dostačující pro zajištění sterické ochrany před radikálovými reakcemi. Bohužel nevýhodou těchto derivátů je elektrochemická nestabilita. Pouze dva z nich, tj. **33a** a **33b** (*Obrázek 12*), vykazují reverzibilní redoxní reakci s přenosem jednoho elektronu.^[7,27]



Obrázek 12. Deriváty dimethoxybenzenu **33a–b** studované pro použití v RPB.

2.2.6 Redoxně-aktivní materiály na bázi metallocenů

Metalloceny jsou typickým představitelem organokovových redoxních materiálů. Jsou složeny ze dvou cyklopentadienylových kruhů, které jsou navázány na kov v oxidačním stavu II. Největší pozornost si získávají deriváty na bázi ferrocenu, jejichž kovové centrum je reprezentováno Fe^{2+} iontem. Podstatnou vlastností, kterou se metalloceny odlišují od anorganických komplexů, je schopnost vyskytovat se v několika oxidačních stavech s různým počtem *d*-elektronů. Metalloceny lze využít jak v nevodných, tak i ve vodných redoxních průtočných

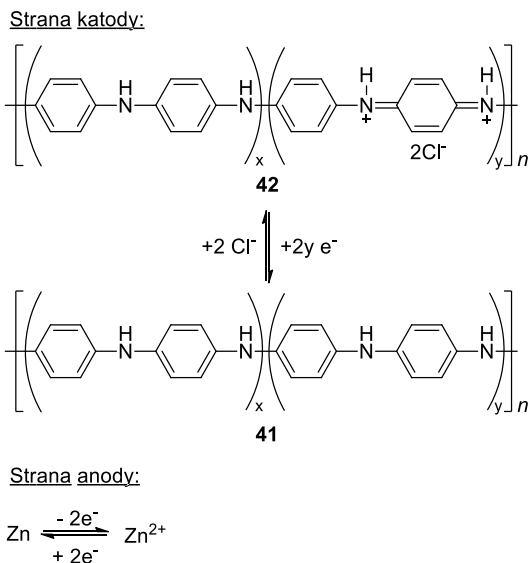
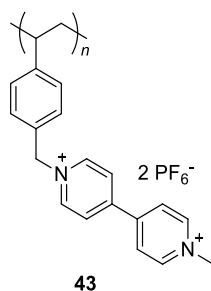


Schéma 8. Redoxní děj systému PANI/Zn pro redoxní průtočnou baterii.

Další typ na bázi konjugovaného polymeru prezentoval Oh^[30] a jeho tým. Systém vykazující stabilitu při nabíjecím/vybíjecím procesu s energetickou účinností 60,9 % byl založen na polythiofenových mikročásticích dispergovaných v roztoku TEABF₄/propylenkarbonát (PC). Využití této bipolární redox aktivní látky je omezeno špatnou vodivostí, kterou je ale možné v budoucnu optimalizovat laděním molekulové hmotnosti molekuly nebo struktury baterie.

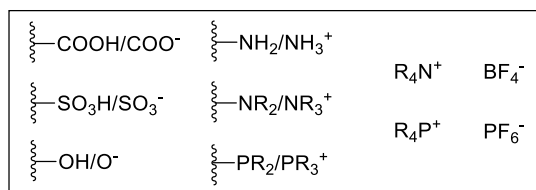
Pracovní skupina pod vedením Rodríguez-Lópeze^[31] syntetizovala redoxně-aktivní nekonjugované polymery na bázi viologenů, které se od sebe lišily molekulovou hmotností. Studovali elektrochemické vlastnosti, rozpustnost, viskozitu a transportní vlastnosti právě v závislosti na jejich molekulové hmotnosti. Například redoxně-aktivní poly(vinylbenzylethylviologen) **43** zobrazený na *Obrázku 14* vykazuje vysokou rozpustnost v CH₃CN či PC a chemicky reverzibilní redoxní děj. Právě vysoká rozpustnost, elektrochemická reverzibilita a selektivita činí tyto redoxně-aktivní polymery atraktivními pro využití v nevodných RPB.



Obrázek 14. Derivát polymeru na bázi viologenu **43** studovaného pro použití v nevodných RPB.

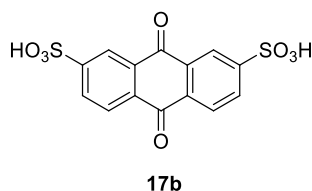
2.3 Ve vodě rozpustné elektrolyty

Důležitým předpokladem použití organických substancí ve vodných redoxních průtočných bateriích je jak přítomnost redoxního centra, tak především jejich dobrá rozpustnost ve vodě. Obecně jsou organické molekuly ve vodě nerozpustné, ale vhodnou substitucí solubilizujícími resp. ionizujícími skupinami (Obrázek 15) je lze ve vodném médiu bez problému rozpouštět. Bohužel zavádění některých z nich skrývá řadu nevýhod. Například zavádění sulfonové kyseliny na anthrachinon je neselektivní a při redox procesu může docházet k nežádoucí desulfonaci. Další možností je OH či NH₂ skupina, která ale v zásaditém resp. kyselém prostředí (de)protonuje na odpovídající O⁻ resp. NH₃⁺ iont. Dále je možné sestavit i objemné kationty na bázi dusíku (R₄N⁺) či fosforu (R₄P⁺), anebo lze využít objemných aniontů typu BF₄⁻ nebo PF₆⁻, které se normálně používají jako pomocné elektrolyty při elektrochemickém ději.



Obrázek 15. Přehled solubilizujících/ionizujících skupin pro organické redoxní sloučeniny.

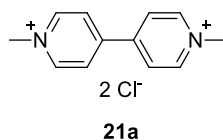
Hlavním představitelem karbonylových sloučenin na bázi chinonů je anthrachinon, jehož rozpustnost ve vodě lze podpořit sulfonací nebo hydroxylací, viz Schéma 1. Nejvhodnějším adeptem pro použití ve vodných průtočných bateriích se díky hydrofilním účinkům sulfoskupin jeví AQDS **17b** (Obrázek 16). Jeho rozpustnost je 1 mol × l⁻¹ v 1 M roztoku kyseliny sírové a redoxní potenciál je 0,22 V (vs. SHE).^[6]



Obrázek 16. 9,10-Anthrachinon-2,7-disulfonová kyselina **17b**.

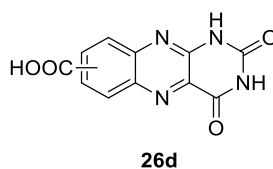
Další neméně důležitou skupinou jsou materiály na bázi heteroaromátů. *N,N'*-Disubstituovaný 4,4'-bipyridin **21**, jehož redoxní potenciál i rozpustnost lze

upravovat právě vhodnou *N*-substitucí je typickým zástupcem. Bipyridin jako takový se ve vodě rozpouští velice neochotně, ale jeho *N*-methylocí lze dosáhnout rozpustnosti až $3 \text{ mol} \times \Gamma^{-1}$. Redoxní potenciál MV **21a**, jehož struktura je zobrazena na *Obrázku 17*, je $-0,446 \text{ V}$ (vs. NHE).^[16]



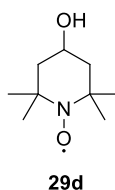
Obrázek 17. Methylviologen dichlorid **21a**.

Alloxazinové deriváty jakožto redoxně-aktivní materiály na bázi heterocyklických karbonylových sloučenin jsou jednou z dalších významných sloučenin aplikovatelných ve vodných RPB. Jak již bylo zmíněno, nesubstituovaný alloxazin **26a** je obtížně rozpustný i v organických rozpouštědlech, proto byl jeho základní skelet substituován solubilizující methoxy, karboxylovou nebo hydroxylovou skupinou (*Obrázek 8*). Přítomnost karboxylové skupiny zvyšuje rozpustnost alloxazinového derivátu **26d** (*Obrázek 18*) v roztoku KOH při pH 14 až na $2 \text{ mol} \times \Gamma^{-1}$. Jeho redoxní potenciál dosahuje $-0,62 \text{ V}$ (vs. SHE).^[20]



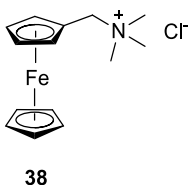
Obrázek 18. Alloxazine7/8-karboxylová kyselina **26d**.

Redoxní materiály na bázi heterocyklického nitroxidového radikálu jsou chemicky stabilní, mají výhodný redoxní potenciál a rychlou kinetiku redoxní reakce. Hlavním zástupcem této skupiny pro použití ve vodných RPB je 4-hydroxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-1-oxyl **29d**, znázorněný na *Obrázku 19*. Rozpustnost tohoto derivátu **29d** ve vodě je $2,1 \text{ mol} \times \Gamma^{-1}$ a redoxní potenciál je $0,8 \text{ V}$ (vs. NHE).^[17]



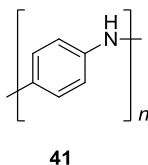
Obrázek 19. 4-OH-TEMPO **29d**.

Předposlední uvedenou skupinou redoxních materiálů vhodných pro použití ve vodných redoxních průtočných bateriích jsou vhodně substituované deriváty na bázi ferrocenu. Nejlépe rozpustným derivátem této skupiny se jeví (ferrocenylmethyl)trimethylamonium chlorid (FcNCl) **38** (Obrázek 20), jehož maximální koncentrace ve vodě dosahuje až $4 \text{ mol} \times \text{l}^{-1}$ a redoxní potenciál je 0,61 V (vs. SHE).^[7]



Obrázek 20. FcNCl **38**.

V neposlední řadě je nutno zmínit i redoxní materiály na bázi polymerů, kde hlavním ve vodě rozpustným představitelem je polyanilin **41**, viz Obrázek 21, jehož rozpustnost ve 2 M roztoku $\text{NH}_4\text{Cl}/\text{H}_2\text{O}$ je 150 g/l a redoxní potenciál 0,27 V (vs. SCE).^[28]



Obrázek 21. Polyanilin **41**.

2.4 Syntetické možnosti vedoucí k cílovým sloučeninám

2.4.1 Retrosyntetická analýza sloučeniny 8

Retrosyntetická analýza molekuly **8**, která vede na čtyři možné diskonekce je uvedena na *Schématu 9*. Dle dostupné literatury lze cílovou sloučeninu **8** připravit několika způsoby. Jedná se především o metylaci, nukleofilní adici a cross-coupling reakci následovanou oxidací.

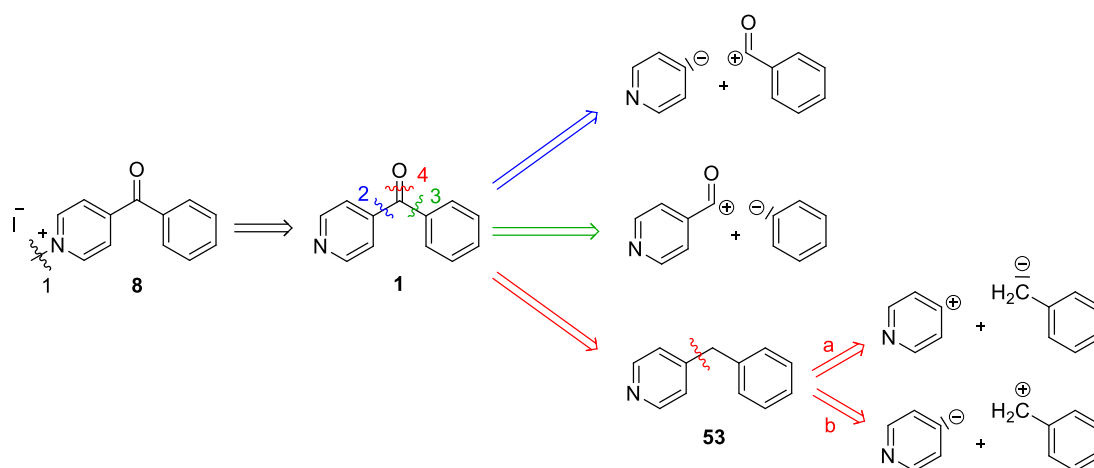


Schéma 9. Retrosyntetická analýza molekuly **8**.

První diskonekce vede na jednoduchou metylaci pyridinového derivátu pomocí alkylačního činidla, kterým je v tomto případě jodmethan. Alkylace probíhá například dle lit.^[32] podle *Schématu 10* s 96% výtěžkem. Analogickou kvarternizaci lze pak využít u všech ostatních derivátů.

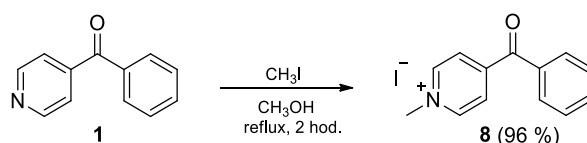


Schéma 10. Příprava pyridiniové soli **8** N-methylací.

Diskonekce č. 2 vazby mezi uhlíkem karbonylové skupiny a pyridinem vede k reakci Grignardova činidla **44** s benzaldehydem **45** ve smyslu nukleofilní adice za vzniku sekundárního heteroarylkoholu **46**.^[33] Převodění alkoholu **46** na odpovídající heteroaromatický keton **1** lze se 100% výtěžkem provést oxidací

vodným *tert*-butylhydroperoxidem (TBHP).^[34] Návrh této dvoukrokové reakční sekvence je znázorněn na *Schématu 11*.

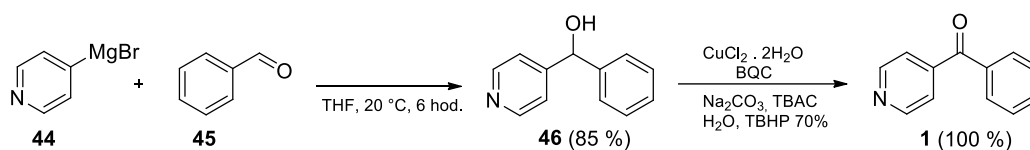


Schéma 11. Nukleofilní adice GČ 44 na aldehyd 45 s následnou oxidací vzniklého alkoholu 46.

Třetí diskonekce je obdoba předešlé, kdy dochází k rozštěpení vazby mezi uhlíkem karbonylové skupiny a fenylem. Toto C-C spojení lze provést řadou činidel a způsobů. Např. reakce pyridin-4-karbonitrilu 47 s fenylboronovou kyselinou 48 poskytovala dle literatury výtěžek až 92 % (*Schéma 12*).^[35]

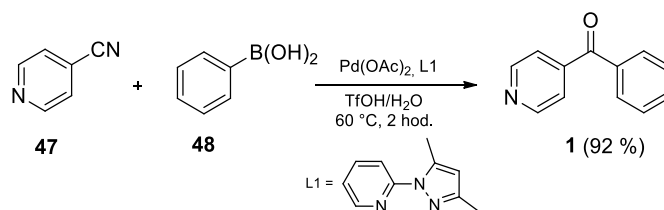


Schéma 12. Reakce nitrilu 47 s boronovou kyselinou 48.

Poslední čtvrtá varianta je možnost rozdělení vazby mezi uhlíkem a kyslíkem. Tato diskonekce vede na oxidaci 4-benzylpyridinu 53, kterou lze provést řadou činidel. Např. oxidační systém 2,3-dichlor-5,6-dikyan-1,4-benzochinonu (DDQ) ve směsi s *tert*-butylnitritem (TBN) poskytoval produkt 1 ve výtěžku 99 % (*Schéma 13*).^[36]

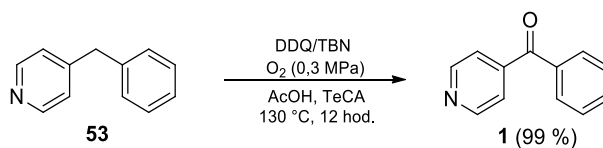


Schéma 13. Oxidace 4-benzylpyridinu 53 pomocí DDQ/TBN systému.

Meziprodukt 53 lze připravit například Kumada cross-coupling reakcí vycházející ze 4-brompyridinu 49 a benzylmagnesiumchloridu 50 v 90% výtěžku.^[37] Druhou možností je reakce pyridin-4-ylboronové kyseliny 51 s benzylchloridem 52 ve smyslu Suzuki-Miyaura cross-coupling reakce s výtěžkem 99 %.^[38] Obě syntézy 4-benzylpyridinu 53 jsou znázorněny na *Schématu 14*.

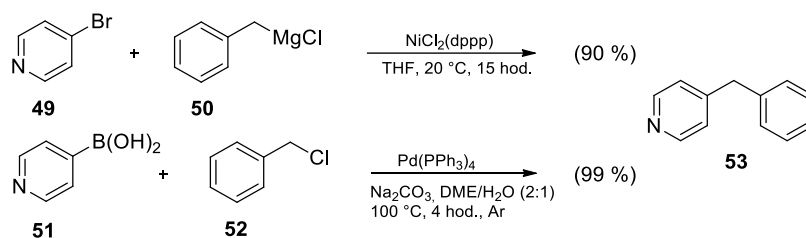
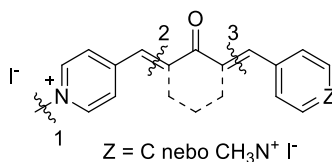


Schéma 14. Vybrané cross-coupling reakce vedoucí k meziprojektu 53.

2.4.2 Retrosyntetická analýza sloučenin 10–13

Retrosyntetická analýza molekul 10–13 vede k diskonekcím zobrazených na Obrázku 22. První diskonekce vede k výše zmiňované *N*-methylaci, druhé resp. třetí rozdělení molekuly vede ve všech případech k reakci ketonu s aldehydem ve smyslu aldolové kondenzace.



Obrázek 22. Obecná retrosyntetická analýza molekul 10–13.

Návrh syntézy (Schéma 15) je demonstrován na sloučenině 10. Reakcí benzaldehydu 45 s acetonem 54 v poměru 1:1 lze získat benzylidenaceton 55 v 95% výtěžku.^[39] Druhým krokem je kyselá katalyzovaná reakce připraveného meziprojektu 55 s pyridin-4-karboxaldehydem 56 za vzniku sloučeniny 3 a její finální *N*-methylací lze připravit derivát 10.

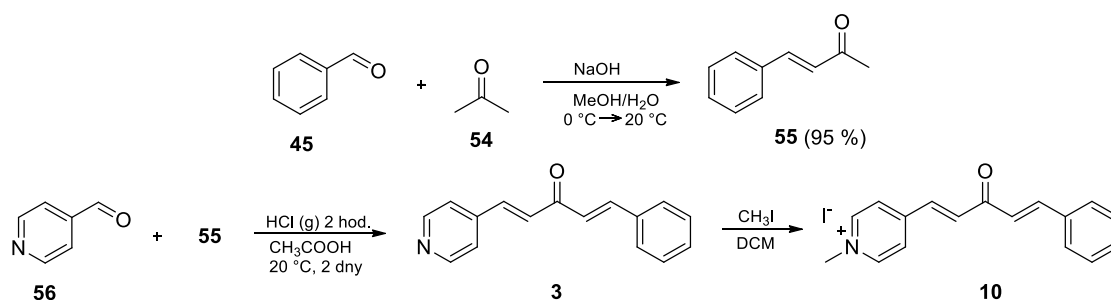
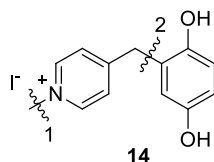


Schéma 15. Návrh tříkrokové syntézy cílové sloučeniny 10.

2.4.3 Retrosyntetická analýza sloučeniny 14

Retrosyntetická analýza sloučeniny **14** vede pouze na dvě diskonekce. První je již výše zmiňovaná *N*-methylace, druhá zahrnuje tvorbu vazby mezi uhlíkem methylenového můstku a aromatickým zbytkem (*Obrázek 23*).



Obrázek 23. Retrosyntetická analýza sloučeniny **14**.

Dle dostupné literatury lze derivát **14** připravit aldolovou kondenzací mezi cyklohexandionem **57** a aldehydem **56** za vzniku α,β -nenasyceného ketonu, který izomerizuje na stabilnější 1,4-diol **7** s výtěžkem 70 %.^[40] Ten v druhém kroku podléhá snadné *N*-methylaci za vzniku cílové sloučeniny **14** (*Schéma 16*).

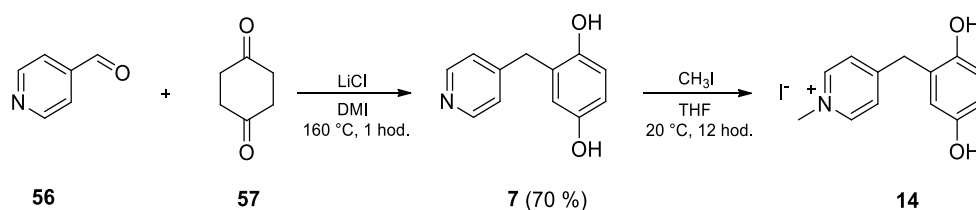


Schéma 16. Aldolová kondenzace a *N*-methylace za vzniku cílové sloučeniny **14**.

3 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

3.1 Obecné metody

Rozpouštědla a činidla použitá v experimentální části byla zakoupena od firem Sigma Aldrich, Fluka nebo Penta a pro jejich dostačující čistotu byla použita bez dalšího čištění. Suchý THF byl vždy čerstvě destilován pod inertní atmosférou argonu z Na/K slitiny a difenylmethanonu. Použitá rozpouštědla byla vakuově odpařována na odparce Heidolph Laborota 4001. Všechny cross-coupling reakce byly prováděny na vakuum-inertní lince ve vysekurovaných Schlenkových baňkách. Tenkovrstvá chromatografie byla prováděna na aluminiových destičkách potažených silikagemem SiO₂ 60 F₂₅₄ (Merck) s vizualizací pomocí UV lampy ($\lambda = 254$ nebo 360 nm). Sloupcová chromatografie byla prováděna na silikagelu (SiO₂ 60, velikost částic 0,040–0,063 mm, Merck) za použití komerčně dostupných rozpouštědel. Vzorek byl na kolonu nanášen buď přímo, nebo odpařením jeho roztoku s malým množstvím silikagelu. Body tání byly stanoveny v otevřených kapilárách na přístroji Büchi B-540. ¹H a ¹³C-NMR spektra byla měřena na přístroji *Bruker Avance III*, nebo *Bruker AscendTM* při 25 °C při frekvencích 400/500 MHz (¹H) a 100/125 MHz (¹³C) MHz. Chemické posuny jsou uváděny v jednotkách ppm relativně k signálu Me₄Si. Reziduální signály rozpouštědel byly použity jako vnitřní standard (CDCl₃ – 7,25 a 77,23; *d*₆-DMSO – 2,55 a 39,51; D₂O – 4,80 ppm pro ¹H- a ¹³C-NMR spektra). Interakční konstanty (*J*) jsou uvedeny v Hz. Pozorované signály jsou popsány jako s (singlet), d (dublet), t (triplet) a m (multiplet). IČ spektra byla měřena na FT-IR spektrometru Nicolet iS50 s diamantovým ATR nástavcem. 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) opatřeného hmotovým detektorem 5977B EI MSD Bundle (EI 70 eV, rozsah 50-550 Da). Hmotnostní spektra s vysokým rozlišením byla měřena metodou „dried droplet“ pomocí MALDI hmotnostního spektrometru *LTQ Orbitrap XL* (Thermo Fisher Scientific) opatřeného dusíkovým UV laserem (337 nm, 60 Hz), LTQ Orbitrap pastí operující v pozitivním módu v rozsahu hmotností *m/z* 50–1500 a následujícími parametry: rozlišení 100,000 při *m/z* = 400, energie laseru 17 mJ a počet laserových zásahů 5. Vyhledávací systém pozice krystalu (survey

CPS) byl nastaven na náhodný výběr s automatickou detekcí krystalu. Jako matrice byla použita 2,5-dihydroxybenzoová kyselina (DHB) nebo *trans*-2-[3-(4-*tert*-butylfenyl)-2-methyl-2-propenyliden]malononitril (DCTB). Elementární analýzy byly prováděny na přístroji EA 1108 Fisons. Voltametrická měření byla realizována za využití integrovaného potenciostatu ER466 (eDAQ) operujícího s EChem Electrochemistry softwarem. Všechny změřené voltamogramy byly vizualizovány pomocí softwaru OPChem.^[41] Před vlastním měřením byla vždy pracovní elektroda čištěna mechanicky (leštění aluminiovou suspenzí a sonifikací v demineralizované vodě) i elektrochemicky (aktivace povrchu elektrody ve 14 M NaOH). Vlastní elektrochemická charakterizace pomocí CV byla realizována v měrné cele o objemu 2,5 ml v tříelektrodovém uspořádání. Pracovní elektrodou byl disk ze skelného uhlíku o průměru 1 mm. Argentochloridová Ag/AgCl elektroda (SSCE) vyplněná 3,4 M roztokem KCl a titanová tyčka potažená tenkou vrstvou platiny byly využity jako elektrody referenční a pomocná.

3.1.1 Obecná metoda pro aldolovou kondenzaci

Kyselé katalýza (Metoda A)

Do baňky opatřené míchadlem byl předložen pyridin-4-karbaldehyd **56** (0,25 ml; 2,68 mmol) a příslušný keton **55/61** (2,68 mmol) nebo **62** (133 mg; 1,34 mmol). Směs látek byla rozpuštěna v kyselině octové (5 ml). Roztok byl sycen plynným chlorovodíkem po dobu 45 minut. HCl byl vyvíjen z NaCl reakcí s H₂SO₄. Následně byla reakční směs míchána 2 hodiny při 25 °C a poté 2 dny stála při laboratorní teplotě. Reakční směs byla poté neutralizována vodným roztokem amoniaku a dále zpracována.

Bazická katalýza (Metoda B)

Do baňky s míchadlem byl předložen pyridin-4-karbaldehyd **56** (0,25 ml; 2,68 mmol) a příslušný keton **55/61** (2,68 mmol) nebo **62** (133 mg; 1,34 mmol). Směs výchozích látek byla rozpuštěna v H₂O/EtOH (20:10 ml). Roztok byl ochlazen na 5 °C a za stálého míchání byl pomalu přidáván 10% roztok NaOH (0,3 ml). Reakční směs byla míchána 8–10 hodin při laboratorní teplotě, následně byla zneutralizována zř. HCl a dále zpracována.

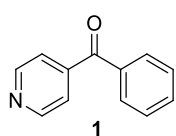
3.1.2 Obecná metoda kvarternizace

Ve 25 ml baňce byl rozpuštěn derivát pyridinu **1**, **3**, **5** nebo **6** (0,36 mmol) v dichlormethanu (10 ml), v případě derivátu **7** (0,36 mmol) v tetrahydrofuranu (10 ml), a následně byl do směsi přidán jodmethan (0,45 ml; 7,2 mmol). Reakční směs byla míchána při laboratorní teplotě po dobu 24 hodin. Vzniklá sraženina kvarterní pyridiniové soli byla odfiltrována a vysušena. Cílové sloučeniny **8**, **10** a **12–14** byly získány v dostatečné čistotě.

3.1.3 Způsob krystalizace sloučenin **3** a **5**

Surový produkt byl rozpuštěn ve směsi DCM:HEX (1:1) a následně byl DCM postupně odpařován na vakuové odparce do doby, dokud se na stěnách baňky tvořila hnědá olejovitá nečistota a z roztoku se nesrážely krystalky. Poté byl roztok hexanu převeden do čisté baňky, ve které se po ochlazení v ledové lázni vyloučil produkt, který byl zfiltrován. Proces čištění byl opakován až do získání čistého produktu.

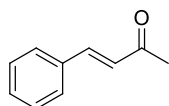
3.2 Příprava sloučeniny **1**



Do vysekurované 250 ml Schlenkovy baňky byl předložen brombenzen **58** (1,0 ml; 10 mmol) v suchém THF (50 ml). Roztok byl ochlazen na $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ a 10 minut probubláván argonem. Poté bylo po malých dávkách přidáno *n*BuLi (6,8 ml; 15 mmol). Po dvou hodinách chlazení byl za stálého míchání přidán roztok pyridin-4-karbonitrilu **47** (1,04 g; 10 mmol) v suchém THF (50 ml). Reakční směs byla ohřáta na laboratorní teplotu a byla ponechána reagovat 12 hodin. Poté byla naředěna vodou a extrahována CHCl_3 (3 \times 50 ml). Organická vrstva byla vysušena bezvodým Na_2SO_4 , zfiltrována a rozpouštědlo bylo odpařeno. Surový produkt byl čištěn sloupcovou chromatografií (SiO_2 ; EtOAc), následně (SiO_2 ; EtOAc:HEX; 1:1), po které bylo získáno 690 mg (38 %) světle žluté krystalické látky **1** s bodem tání $71,5\text{--}72,5\text{ }^{\circ}\text{C}$. (lit.^[42] $72\text{--}73\text{ }^{\circ}\text{C}$), $R_f(\text{SiO}_2; \text{EtOAc:HEX}; 1:1) = 0,5$. EI-MS (70 eV) m/z (rel.int.): 183,1 ($[\text{M}]^+$, 54), 105 (100), 77 (50), 51 (24). $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3 , $25\text{ }^{\circ}\text{C}$): $\delta = 7,48\text{--}7,52$ (m, 2H, Ph), $7,56\text{--}7,57$ (m, 2H, Py), $7,61\text{--}7,65$ (m, 1H, Ph), $7,79\text{--}7,81$ (m, 2H, Ph), $8,79\text{--}8,80$ (m, 2H, Py) ppm. $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3 , $25\text{ }^{\circ}\text{C}$): $\delta = 123,05$; $128,85$; $130,33$; $133,72$; $136,09$; $144,56$; $150,57$; $195,35$ ppm. HR-FT-MALDI-MS (DCTB) m/z : vypočteno pro $\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{NO}^+$ ($[\text{M}+\text{H}]^+$) $184,07569$; nalezeno $184,07570$.

Elementární analýza: vypočteno pro C₁₂H₉NO (183,21): C (78,67 %), H (4,95 %), N (7,65 %); nalezeno: C (79,39 %), H (5,02 %), N (7,35 %).

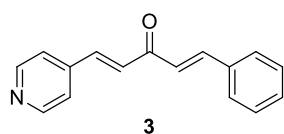
3.3 Příprava meziprojektu 55



55

Do 50 ml baňky s míchadlem byl předložen benzaldehyd **45** (6,73 ml; 66 mmol), který byl rozpuštěn ve směsi aceton:voda (20:2 ml). Za stálého míchání byl pomalu přidán 10% roztok NaOH (2 ml). Reakční směs byla míchána 6 hodin při laboratorní teplotě, následně okyselena zř. HCl na pH = 2 a extrahována DCM (3 × 100 ml). Organická vrstva byla promyta solankou, vysušena Na₂SO₄, zfiltrována a po odpaření rozpouštědla byl surový produkt čištěn sloupcovou chromatografií (SiO₂; DCM:EtOAc; 4:0,015). Bylo získáno 6,56 g (68 %) nažloutlé krystalické látky **55** s bodem tání 39,4–40,2 °C (lit.^[43] 40–41 °C). *R_f* (SiO₂; DCM:EtOAc; 4:0,015) = 0,6. EI-MS (70 eV) *m/z* (rel.int.): 146,1 ([M]⁺, 64), 131,1 (100), 103,1 (99), 77,1 (47), 51,1 (21). ¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃, 25 °C): δ = 2,37 (s, 3H, CH₃), 6,70 (d, *J* = 16 Hz, 1H, CH), 7,37–7,39 (m, 3H, Ph), 7,5 (d, *J* = 16 Hz, 1H, CH), 7,52–7,54 (m, 2H, Ph) ppm. ¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃, 25 °C): δ = 27,68; 127,28; 128,41; 129,13; 130,69; 134,53; 143,63; 198,63 ppm.

3.4 Příprava sloučeniny 3



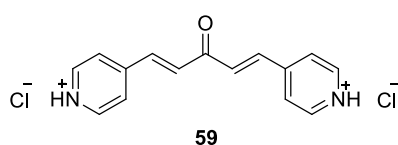
3

Sloučenina **3** byla syntetizována dle obecné metody pro aldolovou kondenzaci A i B z benzyldenacetone **55** (0,39 g; 2,68 mmol). V případě *Metody A* byla reakční směs po neutralizaci extrahována EtOAc (3 × 50 ml). Spojené organické vrstvy byly vysušeny Na₂SO₄, zfiltrovány a rozpouštědlo bylo odpařeno. Surový produkt byl čištěn nejprve filtrací přes plug (SiO₂; EtOAc:MeOH; 4:1), čímž bylo získáno 127 mg (20 %) světle hnědého olejovitého produktu, který byl následně čištěn krystalizací. Bylo připraveno 40 mg (6 %) světle žluté krystalické látky **3**.

V případě *Metody B* byl surový produkt po neutralizaci extrahován DCM (2 × 50 ml). Organická část byla vysušena Na₂SO₄, zfiltrována a veškeré rozpouštědlo bylo odpařeno. Po krystalizaci bylo získáno 206 mg (33 %) lehce nažloutlého krystalického produktu **3** s bodem tání 117,4–118,8 °C. *R_f*(SiO₂; EtOAc:MeOH; 4:1) = 0,7. EI-MS (70 eV) *m/z* (rel.int.): 235,1 ([M]⁺, 100), 206,1 (23), 131,1 (29), 103,1

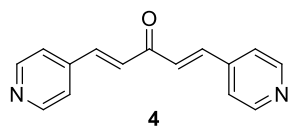
(40), 77,1 (44), 51 (21). $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, d_6 -DMSO, 25 °C): $\delta = 7,4$ (d, $J = 16$ Hz, 1H, CH), 7,52–7,53 (m, 3H, Ph), 7,65 (d, $J = 16,4$ Hz, 1H, CH), 7,77–7,80 (m, 3H, Py + CH), 7,85–7,87 (m, 2H, Ph), 7,91 (d, $J = 16$ Hz, 1H, CH), 8,72 (d, $J = 5,6$ Hz, 2H, Py) ppm. $^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, d_6 -DMSO, 25 °C): $\delta = 122,32$; 125,57; 128,69; 129,08; 129,37; 130,82; 134,59; 139,91; 141,96; 143,81; 150,45; 188,6 ppm. HR-FT-MALDI-MS (DCTB) m/z : vypočteno pro $\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{NO}^+$ ($[\text{M}+\text{H}]^+$) 236,10699; nalezeno 236,10688. Elementární analýza: vypočteno pro $\text{C}_{16}\text{H}_{13}\text{NO}$ (235,28): C (81,68 %), H (5,57 %), N (5,95 %); nalezeno: C (81,34 %), H (5,59 %), N (6,08 %).

3.5 Příprava meziprojektu 59



Ve 25 ml baňce s míchadlem byla rozpuštěna 3-oxopentandiová kyselina **60** (1,05 g; 7,2 mmol) v ethanolu (10 ml). Roztok byl míchán 15 minut při laboratorní teplotě. Následně byl po kapkách přidán pyridin-4-karbaldehyd **56** (1,37 ml; 14,4 mmol). Směs byla míchána 2 hodiny při laboratorní teplotě. Poté byla pomalu přidána HCl (5 ml) a směs byla míchána 1 hodinu při 80 °C. Výsledná sraženina byla zfiltrována a surový produkt byl čištěn rekrystalizací ze směsi voda/acetón (1:1). Bylo získáno 1,11 g (50 %) světle žlutého prášku **59** s bodem tání 256,8 °C s dekompozicí (lit.^[44] > 250 °C). $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, D_2O , 25 °C): $\delta = 7,67$ (d, $J = 16$ Hz, 2H, 2 \times CH), 7,90 (d, $J = 16$ Hz, 2H, 2 \times CH), 8,29 (d, $J = 6,8$ Hz, 4H, Py) 8,82 (d, $J = 6,8$ Hz, 4H, Py) ppm. $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, D_2O , 25 °C): $\delta = 126,95$; 134,9; 139,8; 143,06; 153,17; 190,97 ppm. HR-FT-MALDI-MS (DHB) m/z : vypočteno pro $\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}^+$ ($[\text{M}+\text{H}]^+$) 238,11006; nalezeno 238,10960.

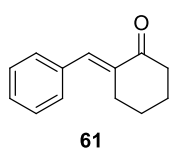
3.6 Příprava sloučeniny 4



Ve 25 ml baňce byla rozpuštěna sůl **59** (0,5 g; 1,62 mmol) ve vodě (10 ml). Do roztoku byl pomalu přikapáván roztok NaOH. Po dosažení hodnoty pH = 10 se vysrážela sraženina, která byla míchána s EtOAc do rozpuštění. Směs byla převedena do děličky, kde byla organická vrstva oddělena od vodné. Organická fáze byla vysušena Na_2SO_4 , zfiltrována a rozpouštědlo bylo odpařeno. Bylo získáno 230 mg (60 %) světle žlutého krystalického produktu **4** s bodem tání 146–147,3 °C (lit.^[44] 145–146 °C). R_f (SiO_2 ; EtOAc:MeOH; 4:1) = 0,5. EI-MS (70 eV) m/z (rel.int.): 236,1 ($[\text{M}]^+$, 100), 207,1

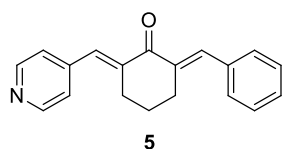
(46), 132,1 (64), 104,1 (30), 78 (28), 51 (32). $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3 , 25 °C): $\delta = 7,19$ (d, $J = 16$ Hz, 2H, $2 \times \text{CH}$), 7,43 (d, $J = 6$ Hz, 4H, Py), 7,63 (d, $J = 16$ Hz, 2H, $2 \times \text{CH}$), 8,68 (d, $J = 6$ Hz, 4H, Py) ppm. $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3 , 25 °C): $\delta = 122,19$; 128,86; 141,33; 141,87; 150,90; 187,96 ppm. HR-FT-MALDI-MS (DCTB) m/z : vypočteno pro $\text{C}_{15}\text{H}_{13}\text{N}_2\text{O}^+$ ($[\text{M}+\text{H}]^+$) 237,10224; nalezeno 237,10217. Elementární analýza: vypočteno pro $\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}$ (236,27): C (76,25 %), H (5,12 %), N 11,86 %; nalezeno: C (76,01 %), H (5,17 %), N (11,66 %).

3.7 Příprava meziprojektu 61



Do 100 ml baňky byl předložen cyklohexanon **62** (2,11 ml; 20,4 mmol), který byl rozpuštěn ve vodě (40 ml). Při pokojové teplotě byl za míchání přidán NaOH (0,41g; 10,2 mmol) rozpuštěný ve vodě (10 ml). Po pěti minutách byl přidán benzaldehyd **45** (0,72 ml; 7 mmol) a směs byla míchána 2 dny při laboratorní teplotě. Potom byla reakční směs zneutralizována kyselinou octovou a extrahována EtOAc (2×50 ml). Organická vrstva byla promyta solankou (1×50 ml), vysušena bezvodým Na_2SO_4 , zfiltrována a rozpouštědlo bylo odpařeno. Surový produkt byl čištěn sloupcovou chromatografií (SiO_2 ; DCM:HEX; 4:1). Bylo získáno 375 mg (30 %) světle žlutého krystalického meziprojektu **61** s bodem tání 38,5–39,5 °C (lit.^[45] 36–39 °C). R_f (SiO_2 ; DCM:HEX; 4:1) = 0,6. EI-MS (70 eV) m/z (rel.int.): 185,1 ($[\text{M}]^+$, 100), 129,1 (43), 115,1 (53), 91,1 (16), 67,1 (22). $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3 , 25 °C): $\delta = 1,73$ –1,78 (m, 2H, CH_2), 1,90–1,95 (m, 2H, CH_2), 2,53 (t, $J = 6,8$ Hz, 2H, CH_2), 2,82–2,85 (m, 2H, CH_2), 7,30–7,40 (m, 5H, Ph), 7,49 (m, 1H, CH) ppm. $^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CDCl_3 , 25 °C): $\delta = 23,6$; 24,09; 29,16; 40,56; 128,53; 128,73; 130,51; 135,79; 135,81; 136,87; 202,09 ppm.

3.8 Příprava sloučeniny 5

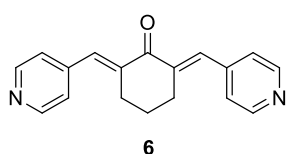


Sloučenina **5** byla syntetizována dle obecné metody pro aldolovou kondenzaci A i B z benzylidencyklohexanonu **61** (0,5 g; 2,68 mmol). V případě *Metody A* byla reakční směs nejprve nalita do vody (20 ml) a následně neutralizována vodným roztokem amoniaku. Vzniklá hnědá olejovitá sraženina byla extrahována EtOAc (3×30 ml), organická vrstva byla vysušena (Na_2SO_4), zfiltrována

a rozpouštědlo bylo odpařeno. Surový produkt byl čištěn krystalizací za vzniku 124 mg (17 %) světle oranžového krystalického produktu **5**.

V případě *Metody B* se po neutralizaci vysrážel produkt, který byl zfiltrován, promyt vodou a vysušen v pícce při 80 °C. Bylo získáno 375 mg (51 %) žluté krystalické látky **5** s bodem tání 114,9–116,2 °C. EI-MS (70 eV) m/z (rel.int.): 275,1 ($[M]^+$, 100), 246,1 (12), 218,1 (16), 115,1 (22). $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, d_6 -DMSO, 25 °C): δ = 1,77–1,79 (m, 2H, CH_2), 2,93–2,97 (m, 4H, $2 \times \text{CH}_2$), 7,44–7,47 (m, 1H, Ph), 7,50–7,53 (m, 4H, Py + Ph), 7,58–7,59 (m, 2H, Ph), 7,61 (s, 1H, CH), 7,70 (s, 1H, CH), 8,69 (d, J = 6 Hz, 2H, Py) ppm. $^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, d_6 -DMSO, 25 °C): δ = 22,16; 27,74; 27,80; 124,22; 128,64; 129,08; 130,48; 132,61; 135,18; 136,06; 136,49; 140,01; 142,62; 149,92; 188,87 ppm. HR-FT-MALDI-MS (DCTB) m/z : vypočteno pro $\text{C}_{19}\text{H}_{18}\text{NO}^+$ ($[M+H]^+$) 276,13829; nalezeno 276,13802. Elementární analýza: vypočteno pro $\text{C}_{19}\text{H}_{17}\text{NO}$ (275,34): C (82,88 %), H (6,22 %), N (5,09 %); nalezeno: C (83,09 %), H (6,46 %), N (5,02 %).

3.9 Příprava sloučeniny 6

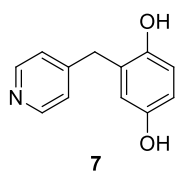


Sloučenina **6** byla syntetizována dle obecné metody pro aldolovou kondenzaci A i B z cyklohexanonu **62** (0,14 ml; 1,34 mmol). V případě *Metody A* byla surová směs po uplynutí reakční doby nalita do vody (10 ml), poté neutralizována vodným roztokem amoniaku na pH = 7. Vzniklá sraženina byla odfiltrována, promyta vodou a čištěna rekrystalizací z EtOH. Produkt **6** byl získán jako žlutá krystalická látka 74 mg (20 %).

V případě *Metody B* byly výchozí látky rozpuštěny pouze v H_2O (20 ml). Po neutralizaci vznikla sraženina, která byla odfiltrována, promyta vodou a vysušena v pícce na 80 °C. Bylo připraveno 325 mg (88 %) citronově žluté krystalické látky **6** s bodem tání 142,5–143,8 °C (lit.^[46] 150 °C). EI-MS (70 eV) m/z (rel.int.): 276,1 ($[M]^+$, 100), 247,2 (50), 219,1 (17), 170,1 (17), 130,1 (16), 89,1 (13). $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, d_6 -DMSO, 25 °C): δ = 1,73–1,79 (m, 2H, CH_2), 2,94 (m, 4H, $2 \times \text{CH}_2$), 7,52 (d, J = 5,6 Hz, 4H, Py), 7,59 (s, 2H, $2 \times \text{CH}$), 8,69 (d, J = 5,6 Hz, 4H, Py) ppm. $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, d_6 -DMSO, 25 °C): δ = 21,83; 27,59; 124,17; 133,22; 139,66; 142,39; 149,90; 188,72 ppm. HR-FT-MALDI-MS (DCTB) m/z : vypočteno pro $\text{C}_{18}\text{H}_{17}\text{N}_2\text{O}^+$ ($[M+H]^+$) 277,13354; nalezeno 277,13300. Elementární analýza:

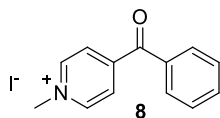
vypočteno pro $C_{18}H_{16}N_2O$ (276,33): C (78,24 %), H (5,84 %), N (10,14 %); nalezeno: C (78,68 %), H (5,87 %), N (10,06 %).

3.10 Příprava sloučeniny 7



Do vysekurované Schlenkovy baňky opatřené míchadlem byl předložen cyklohexan-1,4-dion **57** (300 mg; 2,68 mmol) a chlorid lithný (114 mg; 2,68 mmol). Poté byl přidán pyridin-4-karbaldehyd **56** (0,25 ml; 2,68 mmol) a pyridin (5 ml). Reakční směs byla probublána argonem a poté byla míchána 2 hodiny při 160 °C. Po uplynutí reakční doby byla směs ochlazena na laboratorní teplotu, nalita do vody (10 ml) a extrahována Et_2O (3 × 20 ml). Organická vrstva byla promyta solankou (1 × 20 ml), vysušena bezvodým Na_2SO_4 , zfiltrována a rozpouštědlo bylo odpařeno. Surový produkt byl čištěn sloupcovou chromatografií (SiO_2 ; EtOAc:MeOH; 6:1). Bylo získáno 191 mg (35 %) světle růžového krystalického produktu **7** s bodem tání 162,9–164,3 °C. R_f (SiO_2 ; EtOAc:MeOH; 6:1) = 0,6. EI-MS (70 eV) m/z (rel.int.): 201,1 ($[M]^+$, 100), 184,1 (12), 144,1 (10), 123,1 (17). 1H -NMR (400 MHz, d_6 -DMSO, 25 °C): δ = 3,84 (s, 2H, CH_2), 6,49–6,51 (m, 2H, 2 × $CH_{arom.}$), 6,67 (d, J = 7,2 Hz, 1H, $CH_{arom.}$), 7,24 (d, J = 4,4 Hz, 2H, Py), 8,47 (d, J = 4,4 Hz, 2H, Py), 8,69 (s, 1H, OH), 8,83 (s, 1H, OH) ppm. ^{13}C -NMR (100 MHz, d_6 -DMSO, 25 °C): δ = 34,78; 113,95; 115,76; 116,94; 124,12; 126,19; 147,47; 149,38; 149,82; 150,27 ppm. HR-FT-MALDI-MS (DCTB) m/z : vypočteno pro $C_{12}H_{12}NO_2^+$ ($[M+H]^+$) 202,08626; nalezeno 202,08615. Elementární analýza: vypočteno pro $C_{12}H_{11}NO_2$ (201,22): C (71,63 %), H (5,51 %), N (6,96 %); nalezeno: C (71,93 %), H (5,60 %), N (6,79 %).

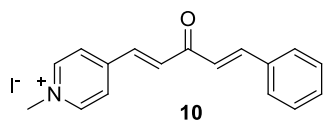
3.11 Příprava cílové sloučeniny 8



Připravena ze sloučeniny **1** (66 mg) dle obecné metody kvarternizace. Bylo připraveno 85 mg (73 %) citronově žluté cílové sloučeniny **8** s bodem tání 181,3–182 °C s dekompozicí. 1H -NMR (500 MHz, D_2O , 25 °C): δ = 4,48 (s, 1H, CH_3), 7,45 (t, J = 7,5 Hz, 2H, Ph), 7,78 (t, J = 7,5 Hz, 1H, Ph), 7,84 (d, J = 7,5 Hz, 2H, Ph), 8,27 (d, J = 6,5 Hz, 2H, Py), 9,0 (d, J = 6,5 Hz, 2H, Py) ppm. ^{13}C -NMR (125 MHz, D_2O , 25 °C): δ = 50,16; 129,10; 130,75; 132,18; 135,51; 136,97; 147,78; 152,95; 195,61 ppm. IR (HATR): ν = 3016, 1666, 1275, 692, 602, 460 cm^{-1} . HR-FT-MALDI-MS (DHB) m/z :

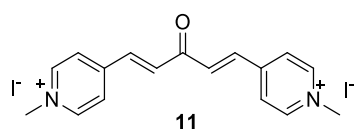
vypočteno pro $C_{13}H_{12}NO^+$ ($[M]^+$) 198,09134; nalezeno 198,09134. Elementární analýza: vypočteno pro $C_{13}H_{12}INO$ (325,15): C (48,02 %), H (3,72 %), N (4,31 %); nalezeno: C (48,12 %), H (3,69 %), N (4,07 %).

3.12 Příprava cílové sloučeniny 10



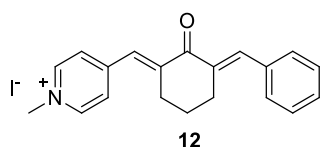
Připravena ze sloučeniny **3** (85 mg) dle obecné metody kvarternizace. Bylo připraveno 132 mg (97 %) světle hnědé cílové sloučeniny **10** s bodem tání 221,9–222,6 °C s dekompozicí. 1H -NMR (500 MHz, d_6 -DMSO, 25 °C): δ = 4,38 (s, 3H, CH₃), 7,37 (d, J = 16,5 Hz, 1H, CH), 7,54–7,55 (m, 3H, Ph), 7,87–7,91 (m, 3H, Ph + CH_{alif.}), 8,02–8,06 (m, 2H, 2 × CH), 8,53 (d, J = 6,5 Hz, 2H, Py), 9,10 (d, J = 6,5 Hz, 2H, Py) ppm. ^{13}C -NMR (125 MHz, d_6 -DMSO, 25 °C): δ = 47,63; 125,72; 125,83; 128,82; 129,17; 131,16; 134,17; 134,39; 136,02; 145,09; 145,86; 150,07; 188,32 ppm. IR (HATR): ν = 3034, 1641, 1590, 1343, 1189, 989, 814, 766, 696, 480 cm⁻¹. HR-FT-MALDI-MS (DHB) m/z : vypočteno pro $C_{17}H_{16}NO^+$ ($[M]^+$) 250,12264; nalezeno 250,12248. Elementární analýza: vypočteno pro $C_{17}H_{16}INO$ (377,22): C (54,13 %), H (4,28 %), N (3,71 %); nalezeno: C (53,05 %), H (4,19 %), N (3,62 %).

3.13 Příprava cílové sloučeniny 11



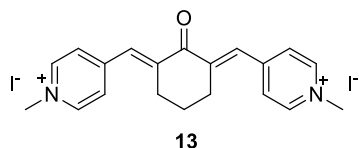
Sloučenina **4** (85 mg; 0,36 mmol) byla rozpuštěna v nadbytku jodmethanu (15 ml; 241 mmol) a reakční směs byla míchána při laboratorní teplotě 4 dny. Vzniklá sraženina byla odfiltrována a bez nutnosti dalšího čištění bylo připraveno 144 mg (77 %) cihlově červené sloučeniny **11** s bodem tání 273,9–274,8 °C s dekompozicí. 1H -NMR (400 MHz, d_6 -DMSO, 25 °C): δ = 4,40 (s, 6H, 2 × CH₃), 7,94 (d, J = 16,4 Hz, 2H, 2 × CH), 8,07 (d, J = 16,4 Hz, 2H, 2 × CH), 8,53 (d, J = 6,4 Hz, 4H, Py), 9,12 (d, J = 6,4 Hz, 4H, Py) ppm. ^{13}C -NMR (100 MHz, d_6 -DMSO, 25 °C): δ = 47,71; 125,77; 133,97; 137,63; 145,97; 149,58; 188,36 ppm. IR (HATR): ν = 3008, 1661, 1631, 1605, 1312, 1192, 986, 844, 490 cm⁻¹. HR-FT-MALDI-MS (DHB) m/z : vypočteno pro $C_{17}H_{19}N_2O^+$ ($[M+H]^+$) 267,14919; nalezeno 267,14884. Elementární analýza: vypočteno pro $C_{17}H_{18}I_2N_2O$ (520,15): C (39,25 %), H (3,49 %), N (5,39 %); nalezeno: C (38,77 %), H (3,41 %), N (5,03 %).

3.14 Příprava cílové sloučeniny 12



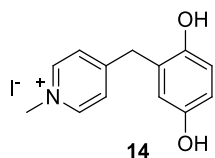
Připravena ze sloučeniny **5** (100 mg) dle obecné metody kvarternizace. Bylo připraveno 102 mg (68 %) tmavě žluté cílové sloučeniny **12** s bodem tání 198–199,2 °C. ¹H-NMR (500 MHz, *d*₆-DMSO, 25 °C): δ = 1,78–1,84 (m, 2H, CH₂), 3,0–3,01 (m, 4H, 2 × CH₂), 4,38 (s, 3H, CH₃), 7,46–7,49 (m, 1H, Ph), 7,53 (t, *J* = 7,5 Hz, 2H, Ph), 7,63 (d, *J* = 7,5 Hz, 2H, Ph), 7,71 (s, 1H, CH), 7,74 (s, 1H, CH), 8,25 (d, *J* = 6,5 Hz, 2H, Py), 9,03 (d, *J* = 6,5 Hz, 2H, Py) ppm. ¹³C-NMR (125 MHz, *d*₆-DMSO, 25 °C): δ = 21,80; 27,67; 27,80; 47,50; 127,68; 128,70; 129,35; 129,40; 130,61; 134,97; 135,71; 137,41; 144,63; 145,21; 150,98; 188,52 ppm. IR (HATR): ν = 3035, 1633, 1556, 1271, 1164, 1126, 834, 765, 690, 532 cm⁻¹. HR-FT-MALDI-MS (DHB) *m/z*: vypočteno pro C₂₀H₂₀NO⁺ ([M]⁺) 290,15394; nalezeno 290,15389. Elementární analýza: vypočteno pro C₂₀H₂₀INO (417,28): C (57,57 %), H (4,83 %), N (3,36 %); nalezeno: C (57,03 %), H (4,83 %), N (3,10 %).

3.15 Příprava cílové sloučeniny 13



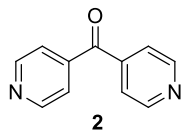
Připravena ze sloučeniny **6** (100 mg) dle obecné metody kvarternizace. Bylo připraveno 182 mg (90 %) oranžové cílové sloučeniny **13** s bodem tání 204,5–205,5 °C s dekompozicí. ¹H-NMR (500 MHz, *d*₆-DMSO, 25 °C): δ = 1,83–1,86 (m, 2H, CH₂), 3,03–3,04 (m, 4H, 2 × CH₂), 4,40 (s, 6H, 2 × CH₃), 7,76 (s, 2H, 2 × CH), 8,28 (d, *J* = 6,5 Hz, 4H, Py), 9,05 (d, *J* = 6,5 Hz, 4H, Py) ppm. ¹³C-NMR (125 MHz, *d*₆-DMSO, 25 °C): δ = 21,58; 28,0; 48,03; 128,21; 131,16; 144,20; 145,74; 150,95; 188,67 ppm. IR (HATR): ν = 2999, 1635, 1265, 1219, 1144, 837, 533 cm⁻¹. HR-FT-MALDI-MS (DHB) *m/z*: vypočteno pro C₂₀H₂₂N₂O⁺ ([M+H]⁺) 307,18049; nalezeno 307,18015. Elementární analýza: vypočteno pro C₂₀H₂₂I₂N₂O (560,21): C (42,88 %), H (3,96 %), N (5,0 %); nalezeno: C (42,83 %), H (3,97 %), N (4,70 %).

3.16 Příprava cílové sloučeniny 14



Připravena ze sloučeniny **7** (72 mg) dle obecné metody kvarternizace. Bylo připraveno 93 mg (75 %) béžové cílové sloučeniny **14** s bodem tání 123,2–124,8 °C. ¹H-NMR (500 MHz, *d*₆-DMSO, 25 °C): δ = 4,11 (s, 2H, CH₂), 4,30 (s, 3H, CH₃), 6,58–6,59 (m, 1H, CH_{arom.}), 6,66–6,67 (m, 1H, CH_{arom.}), 6,70 (d, *J* = 8,5 Hz, 1H, CH_{arom.}), 7,91 (d, *J* = 6,5 Hz, 2H, Py), 8,82 (s, 1H, OH), 8,85 (d, *J* = 6,5 Hz, 2H, Py), 9,02 (s, 1H, OH) ppm. ¹³C-NMR (125 MHz, *d*₆-DMSO, 25 °C): δ = 35,45; 47,10; 114,78; 115,81; 117,15; 123,97; 127,01; 144,76; 147,43; 149,91; 160,66 ppm. IR (HATR): ν = 3215, 3034, 1633, 1502, 1461, 1200, 806, 772, 595, 467, 438 cm⁻¹. HR-FT-MALDI-MS (DHB) *m/z*: vypočteno pro C₁₃H₁₄NO₂⁺ ([M]⁺) 216,10191; nalezeno 216,10195. Elementární analýza: vypočteno pro C₁₃H₁₄INO₂ (343,16): C (45,50 %), H (4,11 %), N (4,08 %); nalezeno: C (45,92 %), H (4,13 %), N (3,83 %).

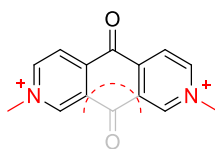
3.17 Pokus o přípravu sloučeniny 2



Pokus o přípravu sloučeniny **2** byl proveden ze 4-jodpyridinu **63** nebo 4-brompyridin hydrochloridu **64** a pyridin-4-karbonitrilu **47** reakcí s *n*BuLi či *i*PrMgCl při různých teplotách a reakčních časech v THF pod inertní atmosférou argonu. Po zpracování reakční směsi nebyl v žádné reakci produkt prokázán dle EI-MS a ¹H-NMR.

4 VÝSLEDKY A DISKUZE

Cílem této diplomové práce bylo připravit alespoň pět redoxně-aktivních organických sloučenin na bázi karbonylových sloučenin funkcionalizovaných pyridiniem, které by byly potenciálně využitelné v redoxních průtočných bateriích. Takovéto sloučeniny nejen, že musí vykazovat reverzibilní redoxní děj, ale musí být jednoduché, snadno připravitelné a ve vodě dobře rozpustné. Byla tedy navržena série molekul, která strukturně kombinuje AQDS s viologenem (*Obrázek 24*). Odstraněním jedné ketoskupiny z anthrachinonu dochází k celkovému zjednodušení chinonu na karbonylovou sloučeninu. Záměna přikondenzovaných aromátů za pyridiny vede ke snadné funkcionalizaci (kvarternizaci) za vzniku dalšího redoxního centra analogickému viologenu.



Obrázek 24. Kombinace anthrachinonu a viologenu.

Celkem bylo připraveno šest molekul **1** a **3–7**, které byly *N*-methylací převedeny na finální kvartérní pyridiniové soli **8** a **10–14**, čímž byla zajištěna rozpustnost ve vodě. Struktura a čistota všech připravených sloučenin i meziproduktů byla potvrzena pomocí dostupných analytických metod. Cílové sloučeniny **8** a **10–14** byly dále elektrochemicky testovány. Pomocí cyklické voltametrie byla studována jejich stabilita, reverzibilita a kinetika redoxních dějů v kyselém, neutrálním a bazickém prostředí.

4.1 Syntéza cílových sloučenin

Cílová sloučenina **8** byla syntetizována dvoukrokovou reakční cestou. Prvním krokem syntézy byla nejprve reakce 4-brombenzenu **58** s *n*BuLi při -78 °C v inertní atmosféře argonu, čímž bylo *in situ* generováno fenyllithium, ke kterému byl přidán pyridin-4-karbonitril **47**. Po hydrolyze byla získána sloučenina **1** v 38% výtěžku.^[47] Ve druhém kroku proběhla *N*-methylace jodmethanem v dichlormethanu

dle obecné metody kvarternizace^[48] za vzniku finální kvartérní pyridiniové soli **8** ve výtěžku 73 % (Schéma 17).

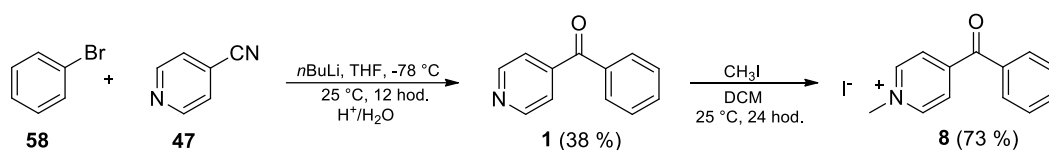
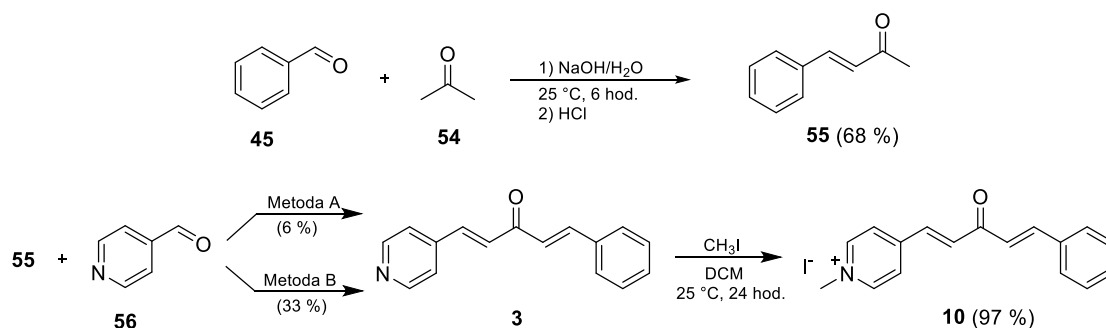


Schéma 17. Syntéza finální sloučeniny **8**.

Cílová sloučenina **10** byla syntetizována tříkrokovou reakční cestou. Jednoduchou reakcí čerstvě destilovaného benzaldehydu **45** s acetonem **54** v prostředí 10% roztoku NaOH a po následné neutralizaci zředěnou kyselinou chlorovodíkovou byl připraven benzylidenaceton **55** ve formě žlutého oleje, který po ochlazení ztuhnul.^[43] Výtěžek reakce byl 68 %. V dalším kroku reagoval meziprodukt **55** s pyridin-4-karbaldehydem **56** ve smyslu aldolové kondenzace, která byla prováděna jak za kyselých (Metoda A)^[49], tak bazických (Metoda B)^[46] katalýzy za vzniku sloučeniny **3** ve výtěžcích 6 a 33 %. Výtěžky reakcí byly výrazně snižovány opakovaným čištěním derivátu **3**. Následnou *N*-methylací byla připravena finální sloučenina **10** v 97% výtěžku (Schéma 18).



Metoda A: 1) CH₃COOH/HCl (g), 45 min.
2) 25 °C, 24 hod.
3) NH₃ (aq.)

Metoda B: 1) NaOH/H₂O, 25 °C, 10 hod.
2) HCl/H₂O

Schéma 18. Příprava meziproduktu **55** a syntéza finální sloučeniny **10**.

Cílová sloučenina **11** byla syntetizována tříkrokovou reakční cestou. V prvním kroku reagoval pyridin-4-karbaldehyd **56** s 3-oxopentandiovou kyselinou **60** v poměru 2:1. Následně po přidavku HCl a po dvou hodinách zahřívání byl získán derivát **59**, který byl v dalším reakčním kroku zneutralizován vodným roztokem NaOH za vzniku sloučeniny **4** v 60% výtěžku.^[44] Sloučenina **4** byla kvarternizována

v nadbytku jodmethanu po dobu 4 dnů při laboratorní teplotě za vzniku soli **11** ve výtěžku 77 % (Schéma 19). V případě, že byla *N*-methylace prováděna dle obecné metody kvarternizace, docházelo pouze k monomethylaci.

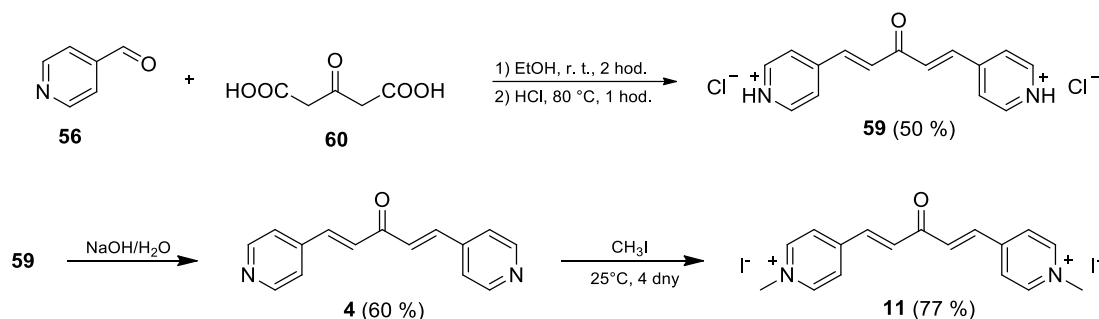


Schéma 19. Příprava meziprojektu **59** a syntéza finální sloučeniny **11**.

Cílová sloučenina **12** byla syntetizována analogicky sloučenině **10**. Výchozím ketonem byl cyklohexanon **62**, který reagoval s benzaldehydem **45** dle lit.^[50] za vzniku meziprojektu **61**, který ve druhém kroku opět podléhal kyselé a bazicky katalyzované aldolové kondenzaci s pyridin-4-karbaldehydem **56** za vzniku sloučeniny **5** ve výtěžcích 17 a 51 %. Posledním krokem byla *N*-methylace za vzniku finální sloučeniny **12** v 68% výtěžku (Schéma 20).

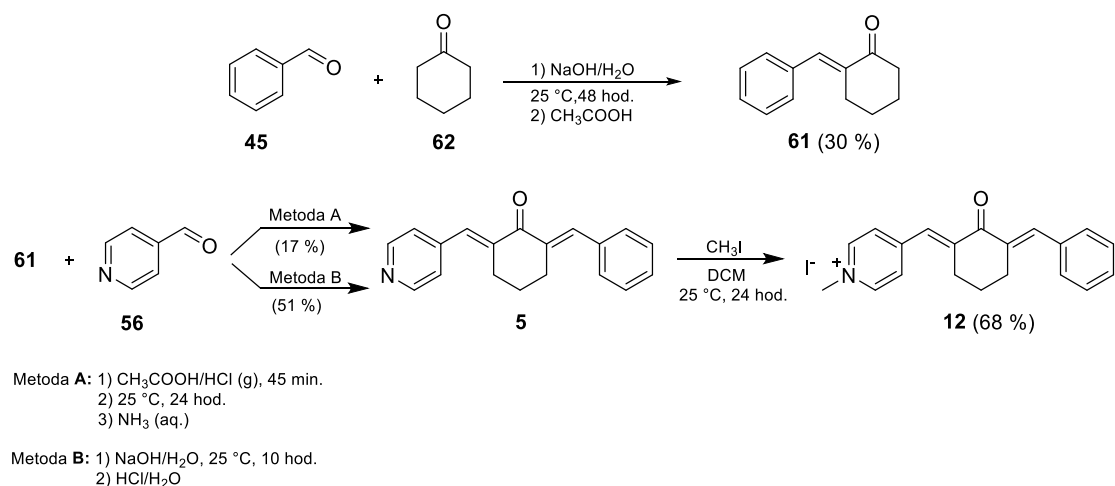


Schéma 20. Příprava meziprojektu **61** a syntéza finální sloučeniny **12**.

Cílová sloučenina **13** byla syntetizována dvoukrokovou reakční cestou. První krok zahrnoval kyselé^[51] nebo bazicky^[46] katalyzovanou aldolovou kondenzaci pyridin-4-karbaldehydu **56** s cyklohexanonem **62** v poměru 2:1 za vzniku sloučeniny

6 ve výtěžcích 20 a 88 %, která byla pomocí jodmethanu v DCM kvarternizována za vzniku finální pyridiniové soli **13** v 90% výtěžku (*Schéma 21*).

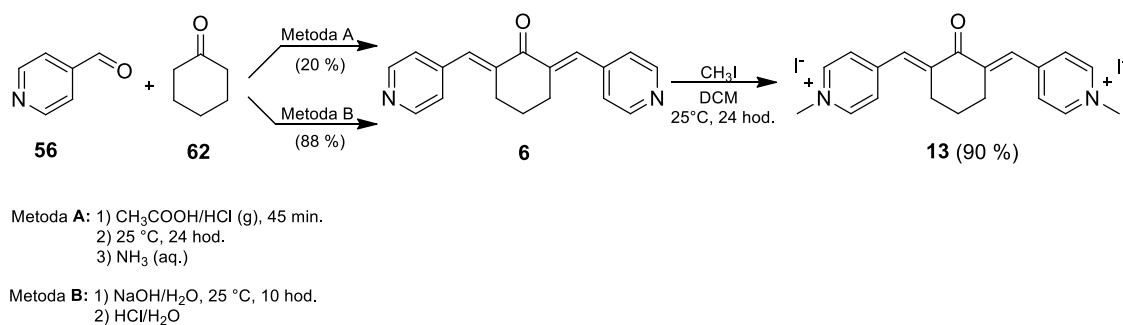


Schéma 21. Syntéza finální sloučeniny **13**.

Cílová sloučenina **14** byla syntetizována dvoukrokovou reakční cestou, kde v prvním kroku docházelo k reakci pyridin-4-karbaldehydu **56** s cyklohexan-1,4-dionem **57** v přítomnosti chloridu lithného a pyridinu jako rozpouštědla za vzniku sloučeniny **7** v 35% výtěžku.^[41] Následná kvarternizace sloučeniny **7** probíhala dle obecné metody za vzniku pyridinia **14** v 75% výtěžku (*Schéma 22*).

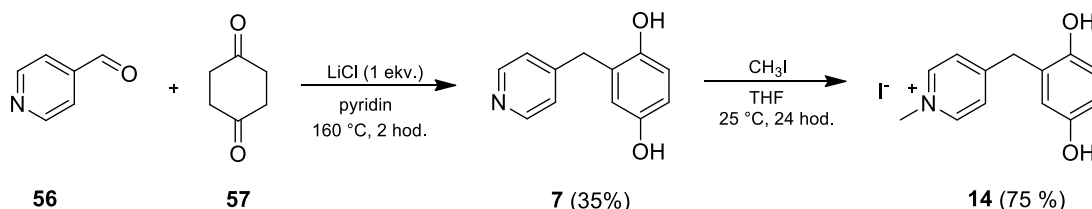
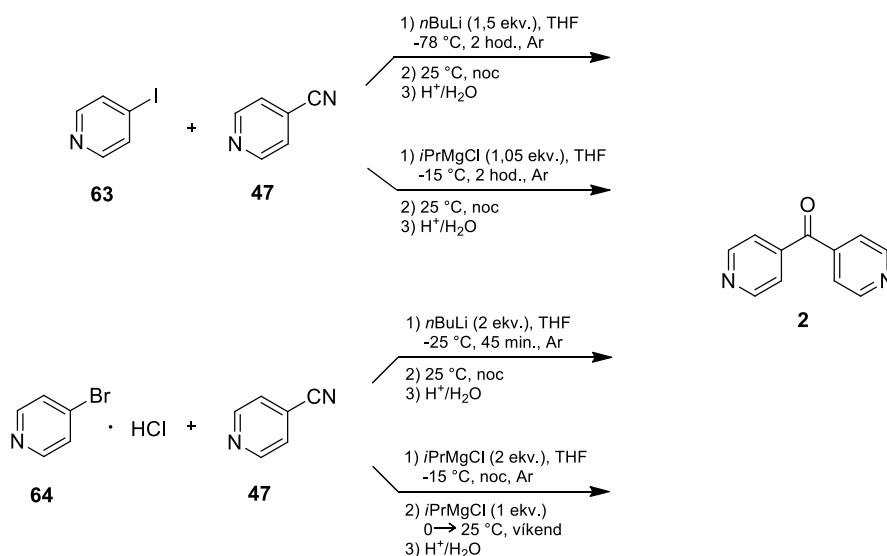


Schéma 22. Syntéza finální sloučeniny **14**.

Srovnáním kysele a bazicky katalyzované aldolizace je vidět, že ve všech třech případech sloučenin **3**, **5** a **6** poskytovala bazická katalýza vyšší výtěžky.

Byly učiněny čtyři pokusy o přípravu základního derivátu **2**, které jsou schematicky znázorněny na *Schématu 23*. První experiment byl veden dle literatury,^[52] kdy reagoval 4-jodpyridin **63** s *n*BuLi (1,5 ekv.) v inertní atmosféře při -78 °C po dobu 2 hodin, následně byl přidán pyridin-4-karbonitril **47** v THF a reakční směs byla ohřáta na laboratorní teplotu a míchána přes noc. Po hydrolyze byl v surové směsi detekován pomocí EI-MS především 4-butylpyridin. Druhý pokus byl obdobný, pouze byl místo *n*BuLi použit *i*PrMgCl při -15 °C. Ani zde nebyl

po zpracování reakční směsi detekován žádaný produkt **2**. Třetí pokus vycházel z komerčně dostupného 4-brompyridin hydrochloridu **64**, který reagoval s *n*BuLi (2 ekv.) v inertní atmosféře při $-25\text{ }^{\circ}\text{C}$ po dobu 45 minut. Během přikapávání *n*BuLi byla pozorována barevná změna, kdy z bílé suspenze vznikl tmavě oranžový roztok. Po přidavku nitrilu **47** a 12 h reakci nebyla ani v tomto případě po zpracování reakční směsi detekována sloučenina **2**. Posledním pokusem byla reakce 4-brompyridin hydrochloridu **64** s *i*PrMgCl (2 ekv.) v THF při $-15\text{ }^{\circ}\text{C}$ přes noc. Reakce byla kontrolována pomocí EI-MS, kde byl detekován především výchozí 4-brompyridin, proto byla reakční směs postupně ohřívána až na $10\text{ }^{\circ}\text{C}$. Ani tak nenastala žádná změna, proto byl do směsi přidán ještě 1 ekvivalent *i*PrMgCl a směs byla míchána při laboratorní teplotě přes víkend. Pomocí EI-MS bylo zjištěno, že ve směsi je již žádoucí 4-pyridinmagnesiumchlorid (resp. po hydrolyze pyridin) a jako vedlejší produkt 4-isopropylpyridin v poměru 1:1. Následně byl do reakční směsi přidán pyridin-4-karbonitril **47** v THF, reakční směs byla míchána při laboratorní teplotě přes noc, poté postupně zahřívána až na $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ a kontrolována. Bohužel EI-MS analýza ani v tomto případě nepotvrdila vznik derivátu **2**.

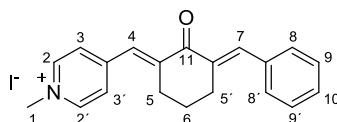
Schéma 23. Pokusy o přípravu sloučeniny **2**.

4.2 Strukturní analýza

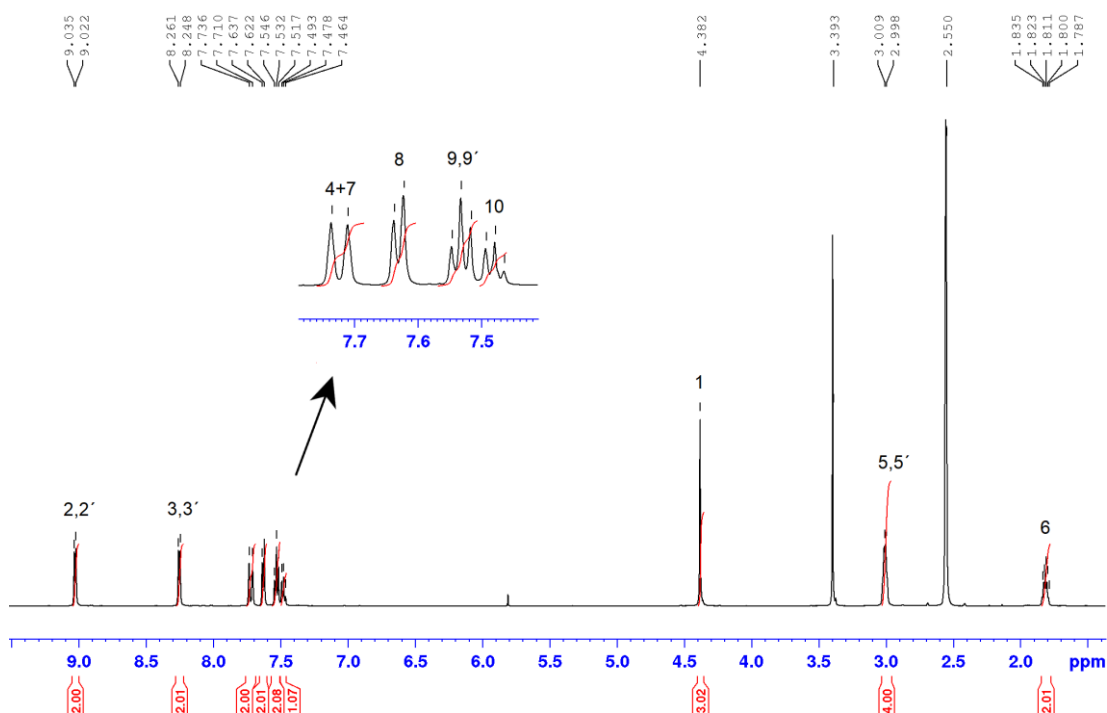
Struktura a čistota všech meziproductů i finálních sloučenin byla ověřena pomocí bodů tání, GC/MS nebo HR-MALDI-MS, ^1H - a ^{13}C -NMR spektroskopií,

elementární analýzou a IČ spektroskopií. Všechna spektra jsou přiložena v oddílu *Přílohy*.

Strukturální analýza cílových sloučenin bude demonstrována na nesymetrickém derivátu **12** (Obrázek 25). V $^1\text{H-NMR}$ spektru (Obrázek 26) lze v alifatické oblasti nalézt 2 multiplety s integrálními intenzitami 2 a 4 s chemickými posuny 1,79–1,84 a 3,0–3,01 ppm odpovídající třem methylenovým skupinám cyklohexanového kruhu. Dále lze pozorovat jeden singlet s chemickým posunem 4,38 ppm odpovídající *N*-methyl skupině. V aromatické oblasti lze pozorovat signály pro monosubstituovaný benzen (7,46–7,49; 7,53 a 7,63 ppm), dva singlety pro CH skupiny dvojných vazeb (7,71 a 7,74 ppm) a dva dublety s chemickými posuny 8,25 a 9,03 ppm pro 4-substituovaný pyridin. Integrální intenzita všech pozorovaných signálů odpovídá počtu vodíků v molekule **12**.

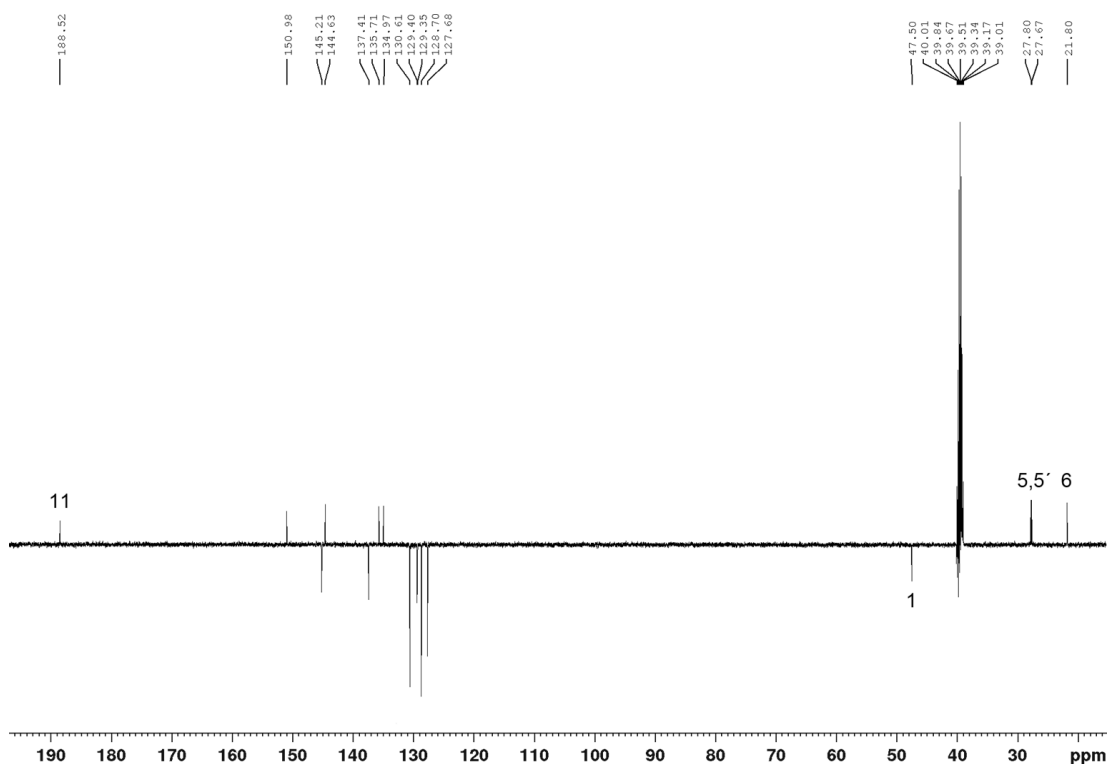


Obrázek 25. Struktura modelového derivátu **12** a jeho zjednodušené číslování pro strukturální analýzu.



Obrázek 26. $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, d_6 -DMSO, 25 °C) spektrum sloučeniny **12**.

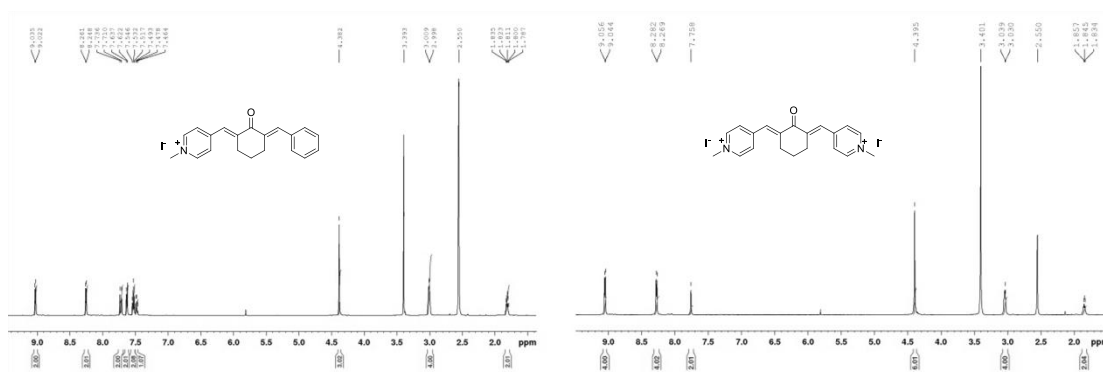
Ve ^{13}C -NMR APTⁱ spektru (Obrázek 27) směřují signály primárních a terciárních uhlíků od základní osy dolů a sekundární a kvartérní naopak nahoru. V alifatické oblasti lze rozlišit čtyři signály, které odpovídají třem uhlíkům CH_2 skupin cyklohexanonu a jednu $N\text{-CH}_3$ skupinu. V aromatické oblasti lze rozlišit pět signálů směřujících nahoru a sedm dolů. Molekula **12** obsahuje čtyři kvartérní uhlíky a jednu CO skupinu, kterou lze jasně rozlišit s chemickým posunem 188,52 ppm. Signály směřující dolů pak odpovídají třem CH skupinám fenylu, dvěma CH skupinám dvojných vazeb a dvěma signálům pyridinia.



Obrázek 27. ^{13}C -NMR (125 MHz, d_6 -DMSO, 25 °C) spektrum sloučeniny **12**.

Srovnáním NMR spekter derivátu **12** s derivátem **13** (Obrázek 28) je vidět výrazný úbytek signálů, který odráží symetrii molekuly **13**.

ⁱ APT (attached proton test) – technika měření ^{13}C -NMR, která umožňuje rozlišit typy uhlíků.

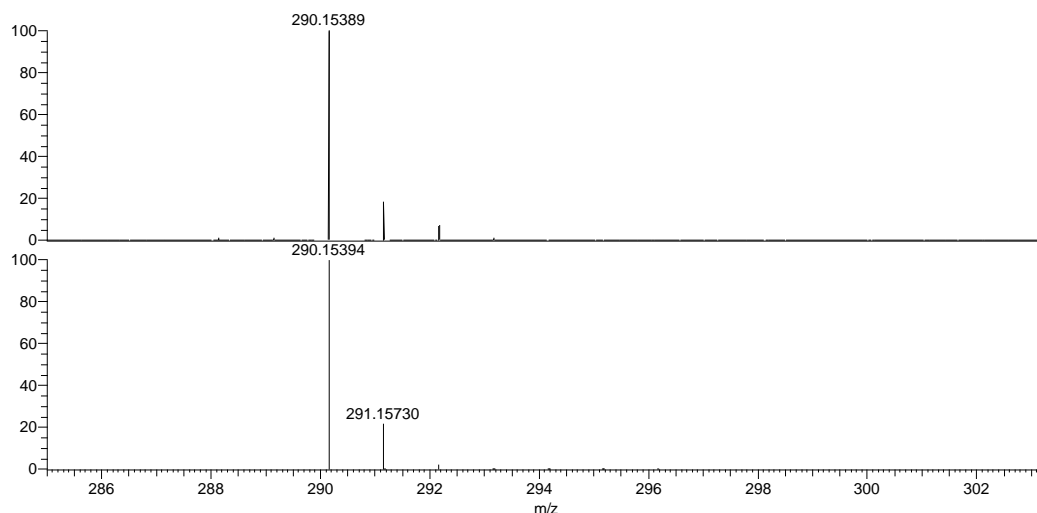


Obrázek 28. Srovnání ¹H-NMR spekter (ne)symetrických derivátů **12** a **13**.

Všechna ¹H-NMR spektra pyridiniových solí **8** a **10–14** (Přílohy 39, 44, 49, 53, 58, 62) vykazují singlet v rozmezí 4,30–4,48 ppm, který odpovídá jedné resp. dvěma (pro **11** a **13**) *N*-methyl skupinám. Sloučenina **14** má v alifatické oblasti navíc jeden singlet s integrální intenzitou 2, který odpovídá methylenovému můstku benzylu. V aromatické oblasti lze nalézt dva singlety, které patří dvěma OH skupinám.

Přítomnost *N*-methyl skupiny lze prokázat i pomocí ¹³C-NMR spekter kde je patrný signál v rozmezí hodnot chemických posunů 47,10–50,16 ppm. Jasně rozlišitelné signály karbonylové skupiny lze nalézt pro pyridinové deriváty **1** a **3–6** v rozmezí 187,96–195,35 ppm, pro cílové pyridiniové sole **8** a **10–13** pak v rozmezí 188,32–195,61 ppm.

Porovnáním experimentálně změřeného a kalkulovaného HR-MALDI-MS spektra pro sloučeninu **12** (Obrázek 29) je vidět jasná shoda izotopového paternu obou spekter. Ve spektru lze pozorovat dominantní pík [M]⁺ s *m/z* = 290,15389 Da. Experimentálně zjištěná *m/z* hodnota se liší od vypočtené (*m/z* = 290,15394 Da) o –0,17 ppm. Tato shoda potvrzuje přítomnost a čistotu cílové sloučeniny **12**.



Obrázek 29. Experimentální (nahore) a simulované (dole) HR-MALDI-MS spektrum sloučeniny **12**.

Kalkulované a experimentální hodnoty m/z pro všechny cílové sloučeniny **8** a **10–14** jsou shrnuty v *Tabulce 1*. U všech je vidět shoda do limitu 4 ppm, z čehož lze usuzovat na přítomnost a dostatečnou čistotu finálních molekul.

Tabulka 1. Srovnání kalkuloovaných a nalezených m/z hodnot pro cílové sloučeniny **8–14**.

Sloučenina	m/z kalkul. [Da]	m/z exp. [Da]	Odchylka [ppm]
8 pro $[M]^+$	198,09134	198,09134	0,00
10 pro $[M]^+$	250,12264	250,12248	-1,31
11 pro $[M+H]^+$	267,14919	267,14884	-1,31
12 pro $[M]^+$	290,15394	290,15389	-0,17
13 pro $[M+H]^+$	307,18049	307,18015	-1,11
14 pro $[M]^+$	216,10191	216,10195	0,18

4.3 Elektrochemická charakterizace pomocí cyklické voltametrie

Elektrochemická charakterizace všech cílových pyridiniových solí **8** a **10–14** byla provedena pomocí cyklické voltametrie (CV) a to ve vodných roztocích různého pH. Pracovními elektrolyty byly vždy 1 M H_2SO_4 , 1 M Na_2SO_4 a 1 M $NaOH$. V 10 ml odměrných baňkách byly rozpuštěny dané navážky cílových solí tak, aby jejich koncentrace v jednotlivých elektrolytech byla přibližně 1 mM (3–6 mg). Na základě potenciálového okna každého elektrolytu (závislé na pH) byly cílové pyridiniové soli podrobeny voltametrické charakterizaci v rozmezí -1,1 až +1,3 resp. 1,5 V

(1 M H₂SO₄), -1,8 až +1,4 V (1 M Na₂SO₄) a -2 až +0,5 V (1 M NaOH) při skenovací rychlosti 100 m × V × s⁻¹. Ze získaných cyklických voltamogramů byly následně odečteny potenciály píku oxidace a redukce $E_{p(\text{ox/red})}$ připravených solí. Všechny potenciály byly odečteny z prvního cyklu při skenovací rychlosti 50/100 m × V × s⁻¹ a jsou vztaženy k SSCE. Všechny cyklické voltamogramy jsou přiloženy v oddílu *Přílohy*.

U ketonů **8** a **10–13** byly předpokládány dva hlavní redoxní procesy, dvouelektronová redukce C=O na CH-OH (anolyt) a oxidace jodidového aniontu na I₃⁻ až I₂ (katolyt), viz *Schéma 24*. U hydrochinonu **14** byla předpokládána jeho dvouelektronová oxidace na benzochinon spolu s oxidací I⁻ na straně anody. Ketony **8** a **10–13** odvozené od methanonu, penta-1,4-dien-3-onu a cyklohexanonu se liší rozlohou π-systému, přítomností alifatického řetězce a počtem periferních, solubilizujících, pyridiniových skupin. Mimo sloučeniny **8** docházelo při přípravě měrného elektrolytu v 1 M NaOH k okamžitému rozkladu analytu **10–14**, kdy na získaných voltamogramech bylo pozorováno vymizení většiny redox procesů (*Příloha 67*), tzn. sloučeniny **10–14** nejsou v alkalickém prostředí elektrochemicky stabilní. Pozornost byla proto věnována pouze kyselému (1 M H₂SO₄) a neutrálnímu pracovnímu elektrolytu (1 M Na₂SO₄), ve kterých vykazovaly všechny cílové soli vysokou chemickou stabilitu. Z předběžných elektrochemických testů jasně vyplývá, že zvolené strukturální modifikace ovlivňovaly především potenciál redukčního procesu, respektive rozpustnost a elektrodovou kinetiku pozorovaných redoxních reakcí.

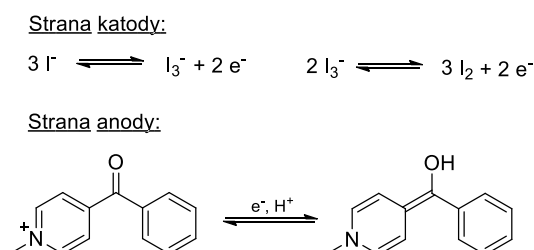
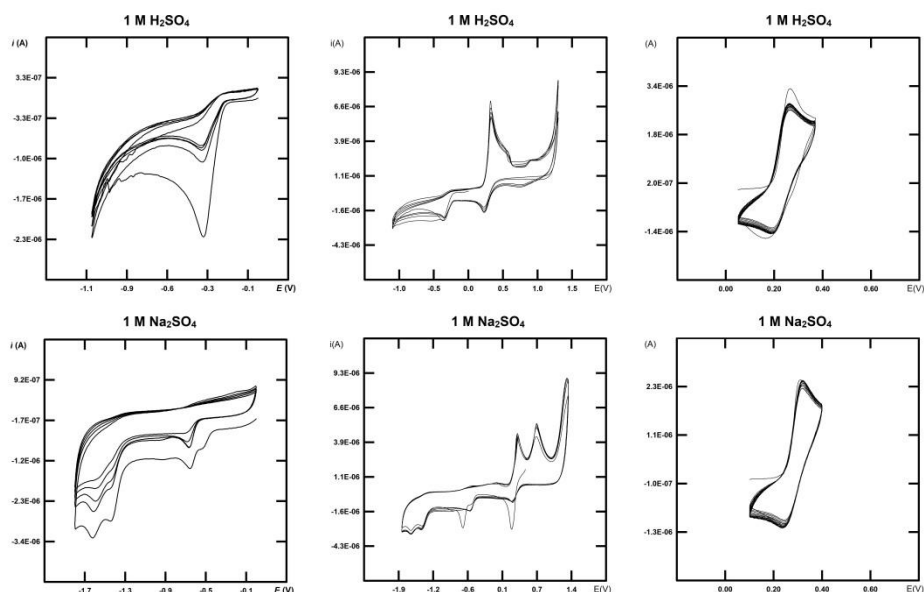


Schéma 24. Předpokládané redoxní děje u cílové sloučeniny **8**.

Ukázka cyklických voltamogramů zachycující redukci karbonylové skupiny, reverzibilní oxidaci jodidového aniontu i celé potenciálové okno v kyselém

i neutrálním pracovním prostředí je pro symetrický derivát **13** vyobrazena na *Obrázku 30*.



Obrázek 30. Cyklické voltamogramy zachycující redukce (vlevo), celé potenciálové okno (uprostřed) a reverzibilní oxidaci I/I_3^- (vpravo) sloučeniny **13** při skenovací rychlosti $100/50 \text{ m} \times \text{V} \times \text{s}^{-1}$ v 1 M H_2SO_4 (nahore) a v 1 M Na_2SO_4 (dole) jako pracovních elektrolytech.

Na straně katody v oblasti záporných potenciálů skutečně docházelo v rámci CV experimentů k redukci přítomné karbonylové skupiny a to jak v kyselém tak neutrálním pracovním prostředí. Avšak navzdory očekávání se v obou prostředích ukázaly redukce všech solí **8** a **10–13** jako nevratné (ireverzibilní) s redukčními potenciály píku $E_{p(\text{red})}$ v rozmezí $-0,36$ až $-0,53 \text{ V}$ (1 M H_2SO_4), respektive $-0,53$ až $-0,75 \text{ V}$ (1 M Na_2SO_4). Hodnoty $E_{p(\text{red})}$ jsou shrnuty v *Tabulce 2*, cyklické voltamogramy pak připojeny jako *Příloha 68* a *69*.

Tabulka 2. $E_{p(\text{red})}$ potenciály píku pozorovaného redukčního procesu pro cílové sloučeniny **8** a **10–13**.

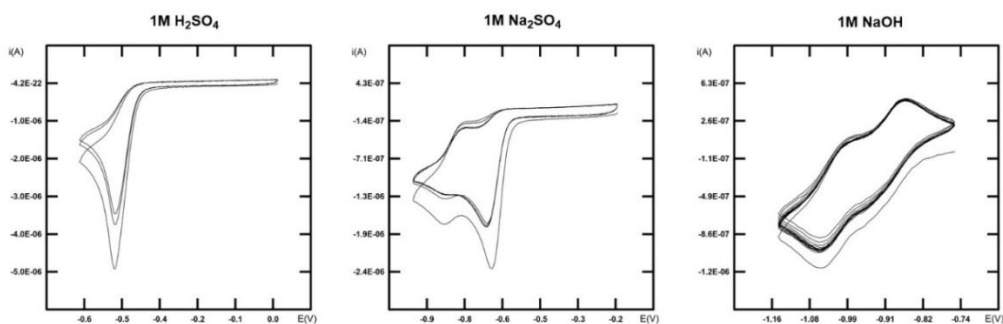
Sůl	1 M H_2SO_4	1 M Na_2SO_4
	$E_{p(\text{red})}^a$	$E_{p(\text{red})}^a$
8	$-0,49$	$-0,68$
10	$-0,53$	$-0,67$
11	$-0,38$	$-0,53$
12	$-0,44$	$-0,75$
13	$-0,36$	$-0,66$

^a $E_{p(\text{red})}$ jsou potenciály píku maxima katodického proudu daného redukčního procesu odečtené z prvního cyklu při $100 \text{ m} \times \text{V} \times \text{s}^{-1}$.

Z *Tabulky 2* je zřejmé, že se zvyšujícím se pH dochází k posunu $E_{p(\text{red})}$ karbonylové skupiny k negativnějším potenciálům zhruba o 0,15–0,30 V. Ze vzájemného porovnání redukčních potenciálů dále plyne, že poloha $E_{p(\text{red})}$ je více ovlivňována počtem solubilizujících skupin (např. **10/12** vs. **11/13**; $\Delta E_{p(\text{red})} \approx 0,10\text{--}0,15 \text{ V}$) než rozlohou π -systému (např. **8** vs. **10**; $\Delta E_{p(\text{red})} < 0,05 \text{ V}$).

Z příložených CV diagramů (*Příloha 68* a *69*) je patrné, že s narůstajícím počtem cyklů dochází k postupné inhibici povrchu pracovní elektrody vlivem adsorpce produktů elektrodové reakce a tím ke snižování $i_{p(\text{red})}$. Velmi zřetelně je to možné pozorovat např. u sloučenin **10** a **12** (v neutrálním elektrolytu) nesoucí pouze jednu solubilizující skupinu. U sloučeniny **11** navíc dochází po prvním cyklu v kyselém elektrolytu k separaci širokého píku ve dva po sobě jdoucí redukční procesy. Jelikož neutrální elektrolyt umožňuje rozšíření potenciálového okna až k $-1,8 \text{ V}$, lze v *Příloze 69* pozorovat následné redukční procesy probíhající na pyridiniovém skeletu ležící nad $-1,4 \text{ V}$. Tyto kineticky ireverzibilní redukce v jistých případech vykazují zpětnou oxidaci při potenciálech $> -1 \text{ V}$, viz sloučenina **8**. Jelikož CV diagram sloučeniny **14** neobsahující karbonylovou funkční skupinu podléhá první redukcii až nad $-1,5 \text{ V}$ (přítomnost pyridinia), lze v ostatních případech opravdu přisoudit první redukcii ketoskupině.

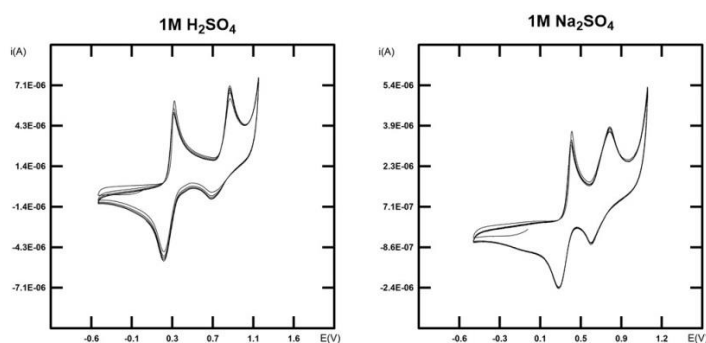
Jak již bylo zmíněno, pouze sloučenina **8** vykázala stabilitu v bazickém prostředí, navíc cyklický voltamogram v 1 M NaOH odhalil, že na rozdíl od zbývajících prostředí vykazuje dvoukrokovou redukce karbonylové skupiny zjevnou reverzibilitu a stabilitu, viz *Obrázek 31*.



Obrázek 31. Cyklické voltamogramy zachycující redukce sloučeniny **8** získané při skenovací rychlosti $100 \text{ m} \times \text{V} \times \text{s}^{-1}$ v pracovních elektrolytech o různém pH.

V oblasti kladných potenciálů byla očekávána několika stupňová oxidace jodidového aniontu až na jód. Navíc u derivátu **14** oxidace hydrochinonového uskupení na benzochinon. Na straně anody byly skutečně pozorovány 2–3 oxidační přechody I^- a to v kyselém i neutrálním prostředí, viz *Přílohy 70 a 71*.

V prvním kroku dochází ke vzniku trijodidu I_3^- , který je rovněž dobře rozpustný ve vodě na rozdíl od elementárního jódu generovaného za vyšších potenciálů. Jelikož při rozpuštění a solvataci cílových molekul **8** a **10–14** nedochází k oddělení iontového páru, míra pozorované reverzibility oxidace I^-/I_3^- byla závislá především na velikosti molekuly (molekulové hmotnosti) a počtu přítomných solubilizujících skupin. Tyto faktory měly výrazný vliv na mobilitu látky difuzní vrstvou a elektronovou kinetiku této první oxidace. Navíc přítomnost dvou solubilizujících skupin zřetelně navyšuje (\approx zdvojnásobuje) maximální velikost anodického proudu $i_{pa(ox)}$ oproti přítomnosti jediného iontu I^- v molekule. Na základě těchto zajímavých vztahů „struktura vs. elektrochemické vlastnosti“ byl redox proces I^-/I_3^- blíže testován a podroben opakovanému cyklení (5–15 cyklů) při skenovacích rychlostech 50, 100 a 200 $m \times V \times s^{-1}$. Půlvalnové potenciály $E_{1/2(I^-/I_3^-)}$ se pak nacházejí pro (kvazi)reverzibilní děje v rozmezí 200–320 mV. Získané cyklické voltamogramy reverzibilní oxidace I^-/I_3^- v kyselém a neutrálním prostředí jsou přiloženy jako *Přílohy 72 a 73* a elektrochemické parametry shrnuty v *Tabulce 3*. Voltamogramy KI jako vzoru pro oxidaci jodidového iontu ve zvolených prostředích jsou k dispozici na *Obrázku 32*.



Obrázek 32. CV diagramy KI při skenovací rychlosti $100 m \times V \times s^{-1}$ v 1 M H_2SO_4 a 1 M Na_2SO_4 jako pracovním elektrolytu.

Z CV diagramů pro oxidaci I^-/I_3^- (*Příloha 72 a 73*) je zřejmé, že reverzibilita procesu je závislá na protiontu, tedy konkrétní pyridiniové soli. Navíc je tento oxidační proces závislý na pH pracovního elektrolytu.

Tabulka 3. Elektrochemická charakterizace oxidace I^-/I_3^- pro cílové sloučeniny **8** a **10–14**.

Sůl	1 M H ₂ SO ₄				1 M Na ₂ SO ₄			
	$E_{pa(ox)}$ [mV] ^a	$E_{pc(ox)}$ [mV] ^a	$E_{1/2(I^-/I_3^-)}$ [mV] ^b	$P-t-P$ [mV] ^c	$E_{pa(ox)}$ [mV] ^a	$E_{pc(ox)}$ [mV] ^a	$E_{1/2(I^-/I_3^-)}$ [mV] ^b	$P-t-P$ [mV] ^c
KI	310	200	255	110	400	280	340	120
8	340	240	290	100	350	290	320	60
10	320	170	245	150	430	-70	-	500
11	230	170	200	60	310	230	270	80
12	280	120	200	160	330	70	-	400
13	260	190	225	70	310	250	280	60
14	310	250	280	60	340	280	310	60

^a $E_{pa(ox)}$ a $E_{pc(ox)}$ jsou potenciály píku maxima anodického a katodického proudu daného oxidačního procesu odečtené z prvního cyklu při $50 \text{ m} \times \text{V} \times \text{s}^{-1}$. ^b $\Delta E = (E_{pa} + E_{pc})/2$, odpovídá půlvolnému potenciálu daného redoxního děje. ^c $P-t-P$ je „peak-to-peak“ separace potenciálů při daných proudových maximech.

Z *Tabulky 3* jasně vyplývá, že s narůstajícím pH dochází k posunu půlvolného potenciálu tohoto redox děje ke kladnějším potenciálům, je tedy závislý na zvoleném prostředí. „Peak-to-peak“ separace ($P-t-P$) je pak vhodným parametrem po posouzení reverzibility I^-/I_3^- procesu. V ideálním případě je $P-t-P$ u jednoelektronového procesu $\approx 60 \text{ mV}$. Pokud dojde ke zvýšení bariéry přenosu elektronů z I^- na povrch pracovní elektrody, dochází k navýšení $P-t-P$ parametru a přechodu od elektronově vratného procesu k procesu nevratnému. Z dat v *Tabulce 3* i vzhledu CV diagramů (*Příloha 72 a 73*) je evidentní, že dobře rozpustné sloučeniny nesoucí více solubilizujících skupin (**11** a **13**) nebo ty mající malou molekulovou hmotnost (**8** a **14**) jsou vysoce mobilní, což zajišťuje optimální reverzibilitu studovaného redoxního děje a to v obou prostředích. Naopak u pyridiniových solí **10** a **12** obsahující rozšířený π -systém a pouze jednu solubilizující skupinu je pozorován přechod od kvazi-reverzibilního (1 M H₂SO₄) až k ireverzibilnímu přechodu (přepětí až 0,5 V v 1 M Na₂SO₄). V určitých případech je s narůstajícím počtem cyklů pozorován posun anodického a katodického píku a nárůst $P-t-P$ parametru nebo pokles katodického proudu $i_{pc(ox)}$, viz sloučeniny **11** a **12** v neutrálním prostředí. To může být vysvětleno částečnou blokadou povrchu

pracovní elektrody organickým protiiontem a změnou difuzních parametrů s narůstajícím počtem cyklů.

Předpokládaná vratná oxidace hydrochinonu **14** na benzochinon nebyla elektrochemicky pozorována. Tento redoxní proces může být pravděpodobně překrytý oxidačními procesy jodidového iontu na straně anody. Toto tvrzení je podloženo literaturou^[53], kde oxidační potenciály píku hydrochinonu po přepočtu z NHE na SSCE leží při 0,87 V pro kyselé prostředí a pro neutrální při 0,63 V. Hodnoty se pohybují v rozmezí, které odpovídá oxidaci I^-/I_3^- . Řešení by spočívalo v iontové výměně jodidového aniontu za např. bromidový, jež je elektrochemicky aktivní při vyšších potenciálech ($E_{1/2(Br^-/Br_2)} > 0,8$ V vs. SSCE). Síranový aniont pak není v této oblasti elektrochemicky aktivní vůbec.

Z předběžných elektrochemických charakterizací vyplývá, že analyty **8** a **10–13** jsou stabilní v kyselém (1 M H_2SO_4) i neutrálním (1 M Na_2SO_4) prostředí byť je jejich redukce karbonylu ireverzibilní. Sloučenina **8** vykázala reverzibilní redukci v alkalickém prostředí (1 M NaOH). Derivát hydrochinonu **14**, uvažovaný spíše jako katolyt, pak nebyl v požadovaném směru aktivní vůbec. Poloha a (ne)vratnost pozorovaných redoxních procesů je silně závislá na počtu solubilizujících skupin, molekulové hmotnosti organického zbytku a zvoleném pH. Naopak přítomnost alifatického můstku má spíše minoritní vliv na elektrochemické parametry.

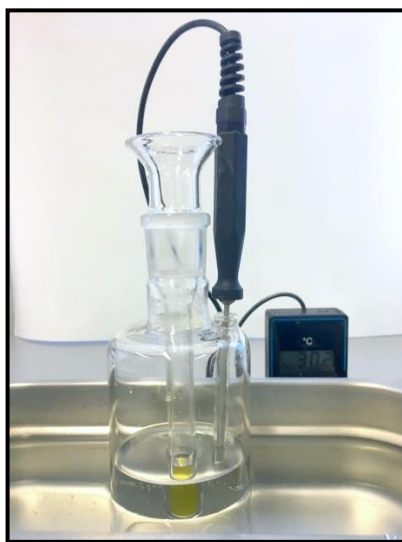
4.4 Rozpustnost cílových sloučenin ve vodě

Rozpustnost redoxně-aktivních sloučenin ve vodě je jednou z hlavních podmínek k jejich potencionálnímu využití v redoxně průtočných bateriích.

Při přípravě pyridinových derivátů **1** a **3–7** byly vznikající reakční směsi po hydrolýze či neutralizaci vodnými roztoky bez problému extrahovány do organických rozpouštědel (EtOAc, DCM, Et_2O). V případě vykristalování sloučeniny ve vodném prostředí byl produkt odfiltrován a promyt vodou bez náznaku úbytku cílové látky. Při přípravě pyridinových solí **8** a **10–14** byly výchozí pyridinové deriváty snadno rozpuštěny v organickém rozpouštědle (DCM, THF) ve kterém se po přidavku methylačního činidla po určitém čase vysrážely nerozpustné soli, které byly odfiltrovány.

Při přípravě analytů v rámci elektrochemického měření bylo naváženo 3,3–5,6 mg (v závislosti na molekulové hmotnosti) příslušné soli, která byla rozpuštěna v 10 ml vody o různém pH (kyselé, neutrální a bazické), čímž byly získány 1 mM roztoky. Sloučeniny bez přítomnosti π -můstku (**8** a **14**) se rozpouštěly beze zbytku a rychle ve všech prostředích, byť u sloučeniny **14** došlo v bazickém prostředí k jejímu rozkladu. Monometylované sloučeniny **10** a **12** se rozpouštěly obtížněji, ale s využitím ultrazvuku se i zde podařilo připravit žádoucí 1 mM roztoky ve všech třech prostředích s rozkladem v bazickém mediu. V případě dimetylovaných derivátů (**11** a **13**) tomu v bazickém prostředí nebylo jinak, avšak díky dvěma solubilizujícím skupinám došlo k bezproblémovému rozpuštění ve všech prostředích.

Dále bylo provedeno stanovení rozpustnosti v kyselém (1 M H_2SO_4) a neutrálním (1 M Na_2SO_4) prostředí pro modelový derivát **13**. Stanovení bylo provedeno v měrné cele, která byla umístěna v temperované nádobě a ultrazvuku, viz *Obrázek 33*. Do cely byly předloženy 2 ml pracovního elektrolytu a po vytemperování na ± 30 °C byla přidávána sloučenina **13** po miligramových dávkách do nasycení roztoku. Nasycení roztoku se projevilo vznikem zelené až hnědé suspenze. Po měření bylo určeno množství rozpuštěné látky. Pro přesnost bylo stanovení rozpustnosti provedeno třikrát. Průměrná hodnota rozpustnosti cílové sloučeniny **13** byla v kyselém prostředí 25,5 g/l resp. $0,049 \text{ mol} \times \Gamma^{-1}$ a v neutrálním 30 g/l resp. $0,058 \text{ mol} \times \Gamma^{-1}$.



Obrázek 33. Měrná cela s rozpuštěným derivátem **13** umístěna v temperované nádobě a ultrazvuku.

5 ZÁVĚR

Byla provedena literární rešerše zaměřená na organické elektrolyty pro redoxní průtočné baterie jako novodobé technologie pro jednoduché a bezpečné uchovávání energie vzniklé za větrných a slunečných dní. Největší pozornost byla věnována organickým redoxně-aktivním materiálům na bázi karbonylových sloučenin, heteroaromátů a jejich kombinaci, tj. heterocyklickým karbonylovým sloučeninám. Rešerše se rovněž zaměřuje na elektrolyty rozpustné ve vodě, respektive způsoby převedení organických molekul do vody. V poslední části je pojednáno o syntetických možnostech vedoucím k cílovým konjugovaným karbonylovým sloučeninám nesoucí pyridylový resp. pyridiniový zbytek.

V experimentální části bylo připraveno celkem šest molekul nesoucí pyridylový zbytek **1** a **3–7**, které byly solubilizovány *N*-methyloací za vzniku finálních pyridiniových solí **8** a **10–14**. Sloučenina **1** byla připravena reakcí pyridin-4-karbonitrilu **47** s fenyllithiem připraveným *in situ* z brombenzenu **58** interkonverzí s *n*BuLi při -78 °C a následnou hydrolyzou iminu na keton. Celkový výtěžek reakce byl 38 %. Sloučeniny **3**, **5** a **6** byly syntetizovány z odpovídajících aldehydů a ketonů v poměru 1:1, resp. 2:1 u symetrické sloučeniny **6** ve smyslu aldolové kondenzace, která byla katalyzovaná jak kysele, tak i bazicky. Výtěžky bazicky katalyzovaných aldolových kondenzací byly 3–5 × vyšší. Sloučeniny **3**, **5** a **6** tak byly připraveny v celkových výtěžcích 22, 15 a 88 %. Sloučenina **4** byla připravena reakcí pyridin-4-karbaldehydu **56** s 3-oxopentandiovou kyselinou **60** v poměru 2:1 v kyselém prostředí. Neutralizací vzniklé soli **59** bylo získáno 60 % derivátu **4**. Celkový výtěžek reakce byl 30 %. Sloučenina **7** byla syntetizována reakcí cyklohexandionu **57** s pyridin-4-karbaldehydem **56** v přítomnosti chloridu lithného jako katalyzátoru a pyridinu jako rozpouštědla v 35% výtěžku. Kvarternizace pyridinových derivátů byla prováděna v DCM nebo v THF (u sloučeniny **7**) s CH₃I nebo v čistém jodmethanu (u sloučeniny **4**) ve výtěžcích 68–97 %. Cílové sloučeniny **8** a **10–14** byly získány v uspokojivých výtěžcích a požadované čistotě, která byla ověřena pomocí bodů tání, HR-MALDI hmotnostní spektrometrie, ¹H- a ¹³C-NMR spektroskopie, elementární analýzy a IČ spektroskopie.

V rámci měření elektrochemické charakterizace pomocí cyklické voltametrie byla testována stabilita a rozpustnost těchto finálních sloučenin v 1 M roztocích elektrolytů (H_2SO_4 , Na_2SO_4 a NaOH). Sloučeniny mající malou molekulovou hmotnost (**8** a **12**) nebo ty, které nesou dvě solubilizující skupiny (**11** a **13**) se ve vodných prostředích o různém pH rozpouštěly velice dobře. Všechny cílové soli **8** a **10–14** vykazovali vysokou chemickou stabilitu v kyselém a neutrálním prostředí, v nichž docházelo k redukci karbonylové skupiny, která byla bohužel nevratná. Sloučenina **8** byla jako jediná stabilní i v alkalickém prostředí, ve kterém se redukce karbonylu projevila jako vratná. Očekávaná oxidace derivátu hydrochinonu **14** na benzochinon nebyla elektrochemicky pozorována, protože byla pravděpodobně překryta oxidačními procesy jodidového aniontu.

6 LITERATURA

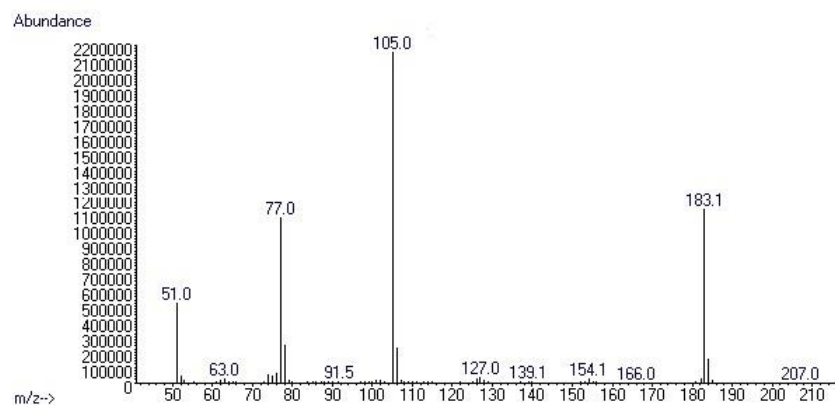
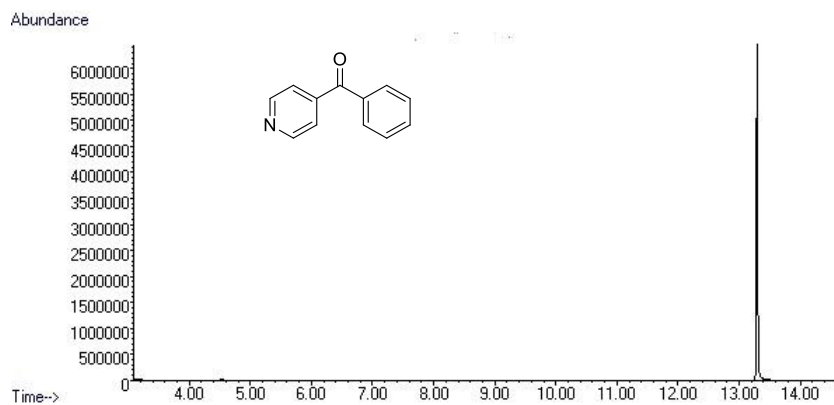
1. ESRL Global Monitoring Division - Global Greenhouse Gas Reference Network [online]. *NOAA Earth System Research Laboratory* [cit. 2019-02-07]. Dostupné z: <https://www.esrl.noaa.gov/gmd/ccgg/trends/>.
2. Winsberg J., Hagemann T., Janoschka T., Hager M. D., Schubert U. S. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 686–711.
3. Yang B., Hooper-Burkhardt L., Krishnamoorthy S., Murali A., Prakash G. K. S., Narayanan S. R. *J. electrochem. soc.* **2016**, *163*, A1442–A1449.
4. Alotto P., Guarnieri M., Moro F. *Renewable Sustainable Energy Rev.* **2014**, *29*, 325–335.
5. Barbour E. Flow Batteries [online]. *Energy Storage Sense* [cit. 2019-02-10] Dostupné z: <http://energystoragesense.com/flow-batteries/>.
6. Huskinson B., Marshak M. P., Suh C., Er S., Gerhardt M. R., Galvin C. J., Chen X., Aspuru-Guzik A., Gordon R. G., Aziz M. J. *Nature* **2014**, *505*, 195–198.
7. Ding Y., Zhang C., Zhang L., Zhou Y., Yu G. *Chem. Soc. Rev.* **2018**, *47*, 69–103.
8. Chen H., Cong T. N., Yang W., Tan C., Li Y., Ding Y. *Prog. Nat. Sci.* **2009**, *19*, 291–312.
9. 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.
10. Khataee A., Wedege K., Dražević E., Bontien A. *J. Mater. Chem. A* **2017**, *5*, 21875–21882.
11. Suárez D. J., González Z., Blanco C., Granda M., Menéndez R., Santamaría R. *Chem. Sus. Chem.* **2014**, *7*, 914–918.
12. Vanýsek P., Novák V. *J. Energy Storage* **2017**, *13*, 435–441.

13. Wei X., Duan W., Huang J., Zhang L., Li B., Reed D., Sprenkle V., Wang W. *ACS Energy Lett.* **2016**, *1*, 705–711.
14. Yang B., Hooper-Burkhardt L., Wang F., Surya Prakash G. K. *J. Electrochem. Soc.* **2014**, *161*, A1371–A1380.
15. Mortimer R. J. *Electrochim. Acta* **1999**, *44*, 2971–2981.
16. Hu B., Debruler C., Rhodes Z., Liu T. *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *139*, 1207–1214.
17. Liu T., Wei X., Nie Z., Sprenkle V., Wang W. *Adv. Energy Mater.* **2016**, *6*, 1501449.
18. Sevov C. S., Brooner R. E. M., Chénard E., Assary R. S., Moore J. S., Rodríguez-López J., Sanford M. S. *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 14465–14472.
19. Li Z., Li S., Liu S., Huang K., Fang D., Wang F., Peng S. *Electrochem. Solid-State Lett.* **2011**, *14*, A171–A173.
20. Orita A., Verde M. G., Sakai M., Meng Y. S. *Nat. Commun.* **2016**, *7*, 13230.
21. Lin K., Gómez-Bombarelli R., Beh E. S., Tong L., Chen Q., Valle A., Aspuru-Guzik A., Aziz M. J., Gordon R. G. *Nat. Energy* **2016**, *1*, 16102.
22. Carretero-Gonzalez J., Castillo-Martinez E., Armand M. *Energy Environ. Sci.* **2016**, *9*, 3521–3530.
23. Wei X., Xu W., Vijayakumar M., Cosimbescu L., Liu T., Sprenkle V., Wang W. *Adv. Mater.* **2014**, *26*, 7649–7653.
24. Milshtein J. D., Barton J. L., Darling R. M., Brushett F. R. *J. Power Sources* **2016**, *327*, 151–159.
25. Takechi K., Kato Y., Hase Y. *Adv. Mater.* **2015**, *27*, 2501–2506.
26. Huang J., Cheng L., Assary R. S., Wang P., Xue Z., Burrell A. K., Curtiss L. A., Zhang L. *Adv. Energy Mater.* **2015**, *5*, 1401782.

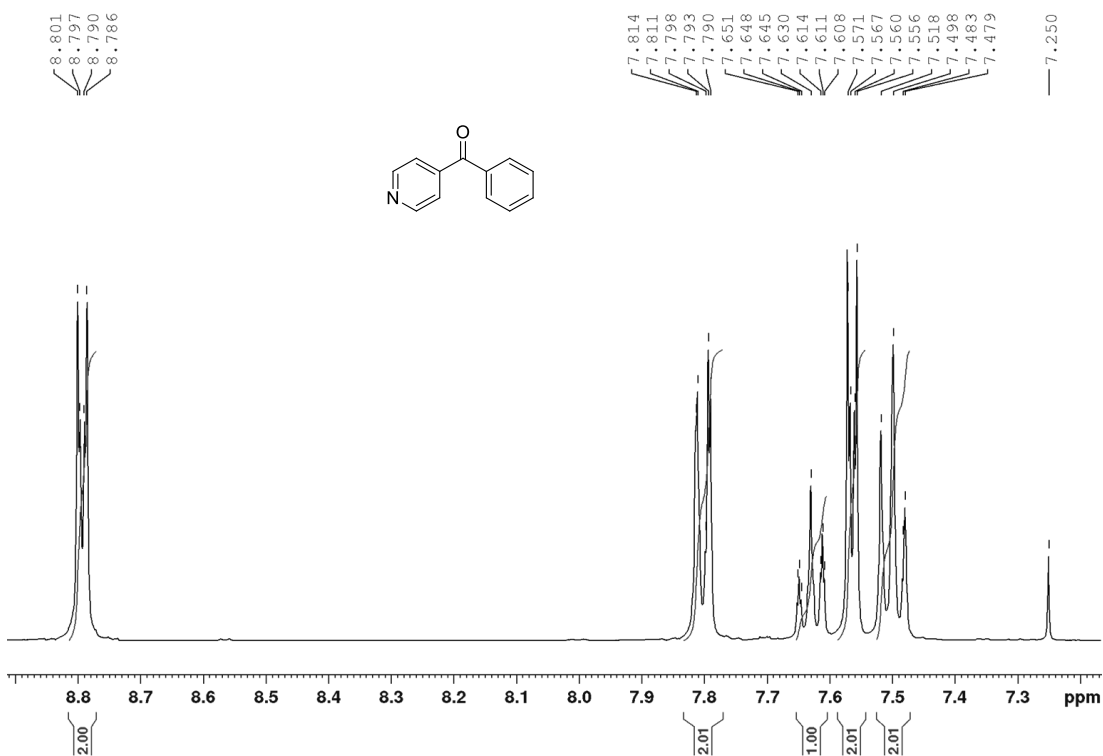
-
27. Huang J., Pan B., Duan W., Wei X., Assary R. S., Su L., Brushett F. R., Cheng L., Liao C., Ferrandon M. S., Wang W., Zhang Z., Burrell A. K., Curtiss L. A., Shkrob I. A., Moore J. S., Zhang L. *Sci. Rep.*, **2016**, *6*, 32102.
28. Zhao Y., Si S., Liao C. *J. Power Sources* **2013**, *241*, 449–453.
29. Wu A., Venancio E. C., MacDiarmid A. G. *Synthetic Metals* **2007**, *157*, 303–310.
30. Oh S. H., Lee C. W., Chun D. H., Jeon J. D., Shim J., Shin K. H., Yang J. H. *J. Mater. Chem. A* **2014**, *2*, 19994–19998.
31. Nagarjuna G., Hui J., Cheng K. J., Lichtenstein T., Shen M., Moore J. S., Rodríguez-López J. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 16309–16316.
32. Lyle R. E., Leone S. A., Troscianiec H. J., Warner G. H. *J. Org. Chem.* **1959**, *24*, 330–333.
33. Furukawa N., Shibutani T., Fujihara H. *Tetrahedron Lett.* **1987**, *28*, 5845–5848.
34. Boudreau J., Doucette M., Ajjou A. N. *Tetrahedron Lett.* **2006**, *47*, 1695–1698.
35. Das T., Chakraborty A., Sarkar A. *Tetrahedron Lett.* **2014**, *55*, 7198–7202.
36. Ma J., Hu Z., Li M., Zhao W., Hu X., Mo W., Hu B., Sun N., Shen Z. *Tetrahedron* **2015**, *71*, 6733–6739.
37. Nickell J. R., Culver J. P., Janganani V., Zheng G., Dwoskin L. P., Crooks P. A. *Bioorg. Med. Chem. Lett.* **2016**, *26*, 2997–3000.
38. Henry N., Enguehard-Gueiffier C., Thery I., Gueiffier A. *Eur. J. Org. Chem.* **2008**, *28*, 4824–827.
39. Franco L. L., De Almeida M. V., e Silva L. F. R., Vieira P. P. R., Pohlit A. M., Valle M. S. *Chem. Biol. Drug. Des.* **2012**, *79*, 790–797.
40. Ozaki Y., Hosoya A., Okamura K., Kim S.-W. *Synlett* **1997**, *4*, 365–366.
41. OPChem, Pytela O., version 8.7, webová stránka: <http://bures.upce.cz/OPgm>.

-
42. De Houwer J., Abbaspour Tehrani K., Maes B. U. W. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 2745–2748.
43. Gładkowski W., Skrobiszewski A., Mazur M., Siepka M., Pawlak A., Obmińska-Mrukowicz B., Białońska A., Poradowski D., Drynda A., Urbaniak M. *Tetrahedron* **2013**, *69*, 10414–10423.
44. Weber W. M., Hunsaker L. A., Abcouwer S. F., Deck L. M., Vander J. D. L. *Bioorg. Med. Chem.* **2005**, *13*, 3811–3820.
45. Takeishi K., Sugishima K., Sasaki K., Tanaka K. *Chem. Eur. J.* **2004**, *10*, 5681–5688.
46. Vatsadze S. Z., Manaenkova M. A., Sviridenkova N. V., Zyk N. V., Krut'ko D. P., Churakov A. V., Antipin M. Yu., Howard J. A. K., Lang H. *Russ. Chem. Bull., Int. Ed.* **2006**, *55*, 1184–1194.
47. Yang Z., Qin W., Lam J. W. Y., Chen S., Sung H. H. Y., Williams I. D., Tang B. *Z. Chem. Sci.* **2013**, *4*, 3725–3730.
48. Miklík D. *Pyridin jako akceptorní jednotka v push-pull derivátech*. Diplomová práce, Univerzita Pardubice **2015**, 60.
49. Du Z., Liu R., Shao W., Mao W., Ma L., Gu L., Huang Z., Chan A. S. C. *Eur. J. Med. Chem.* **2006**, *41*, 213–218.
50. Matsumoto Y., Yonaga M. *Synlett* **2014**, *25*, 1764–1768.
51. Li H.-J., Wang L., Zhao J.-J., Sun J.-F., Sun J.-L., Wang C.-H., Hou G.-G. *J. Mol. Struct.* **2015**, *1079*, 414–422.
52. Wibaut J. P., Heeringa L. G. *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* **1955**, *74*, 1003–1020.
53. Wedege K., Dražević E., Konya D., Bentien A. *Sci. Rep.* **2016**, *6*, 39101.

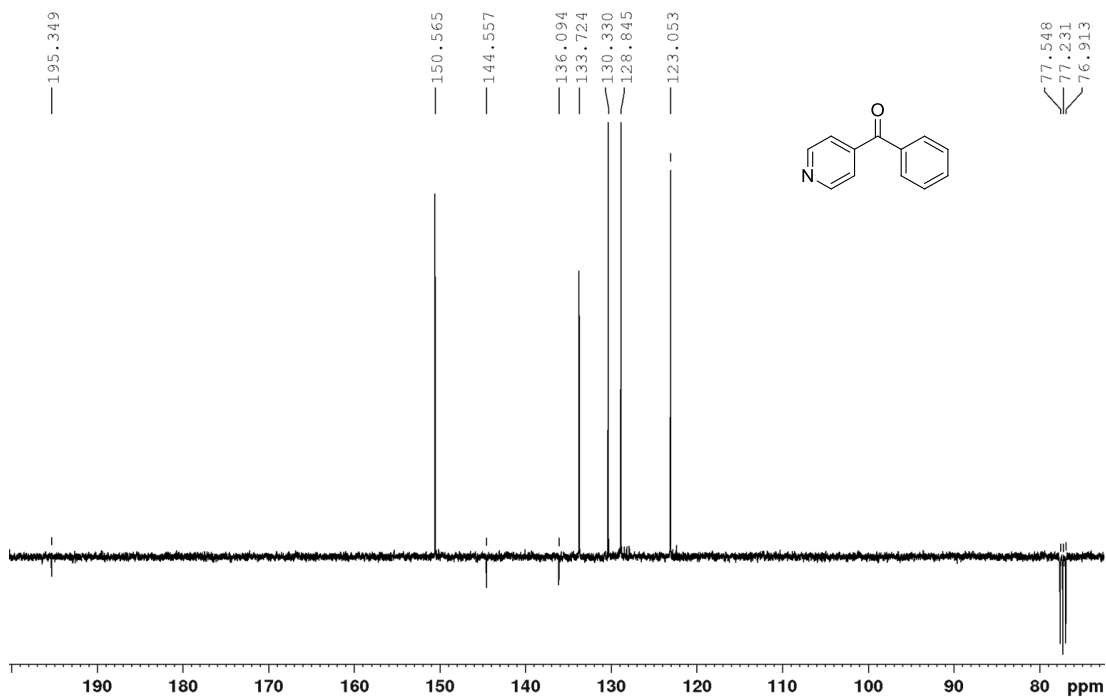
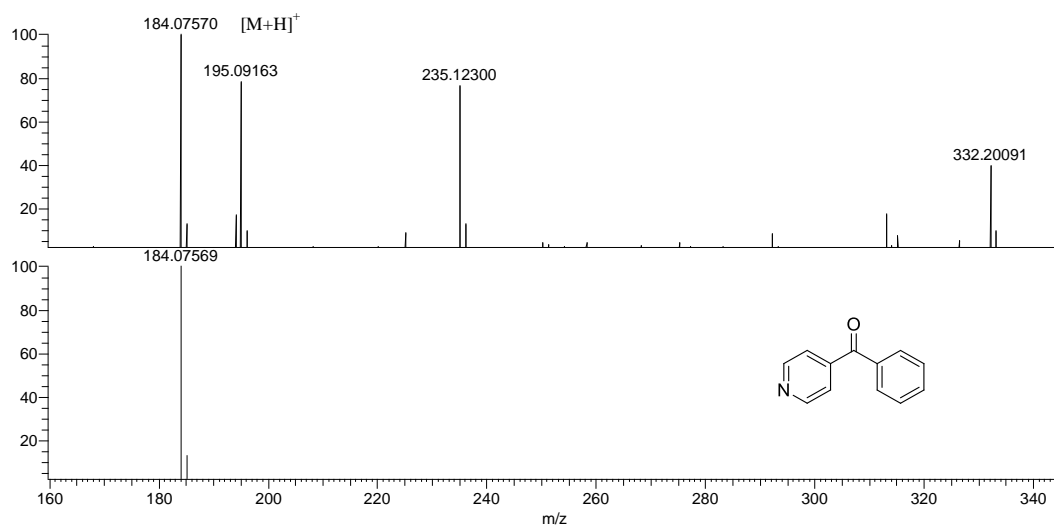
PŘÍLOHY



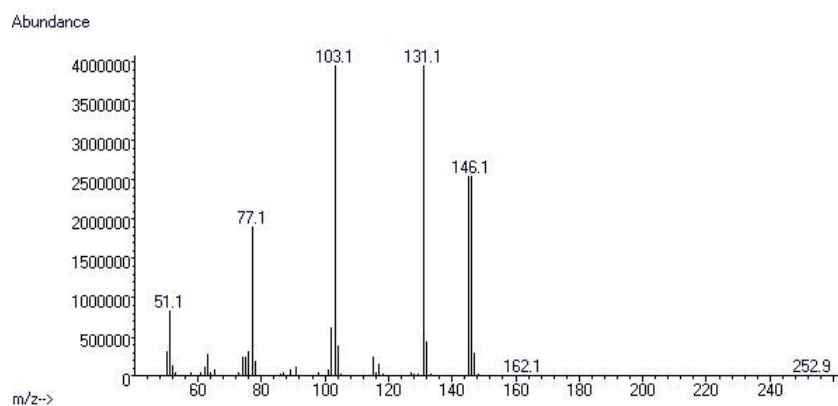
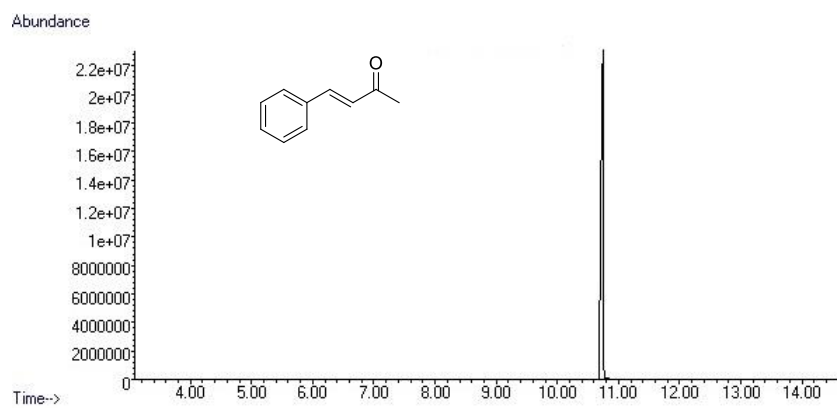
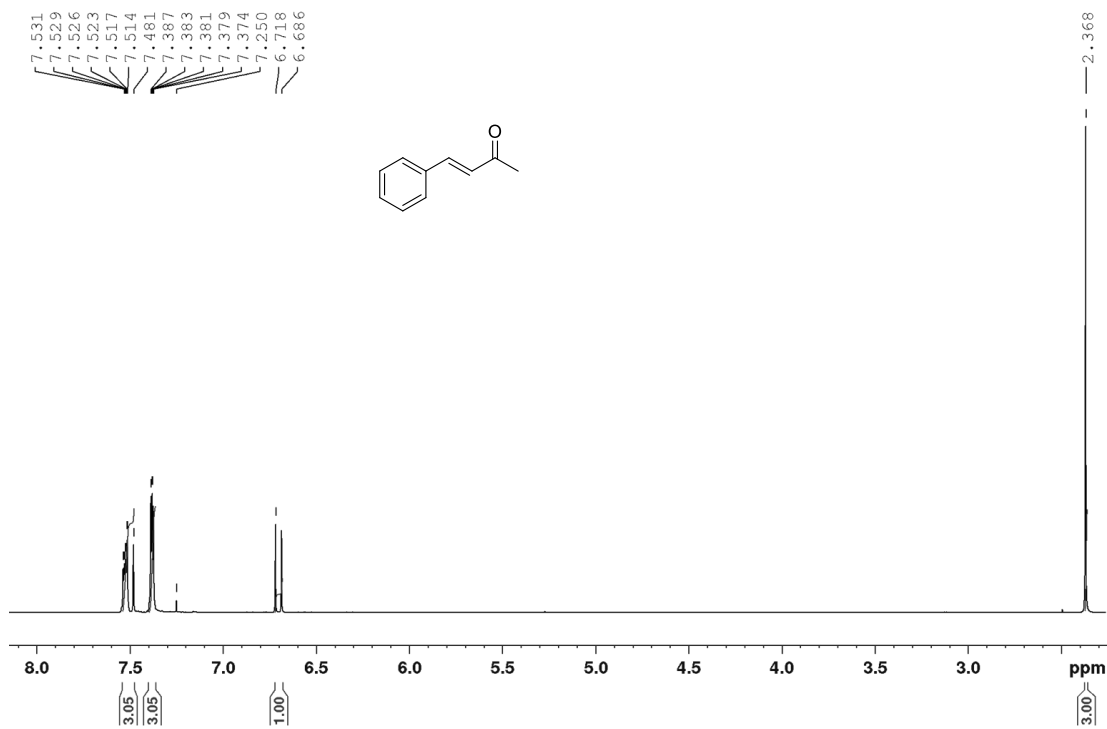
Příloha 1. GC/EI-MS záznam sloučeniny 1.

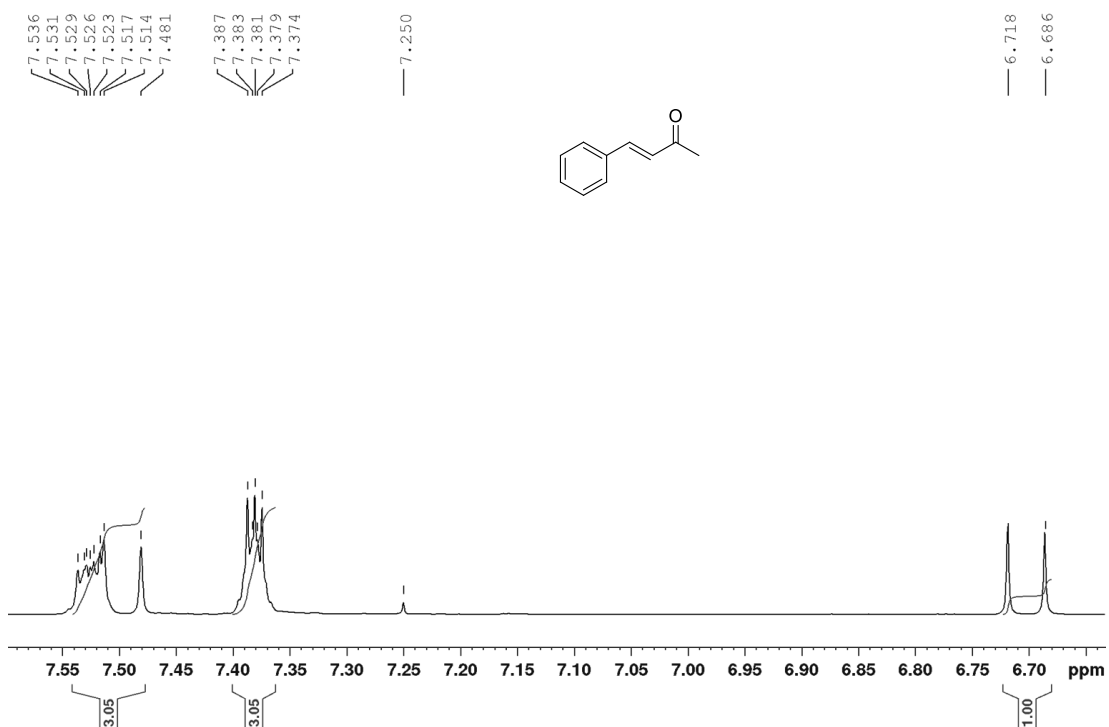


Příloha 2. $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3 , 25 °C) spektrum sloučeniny 1.

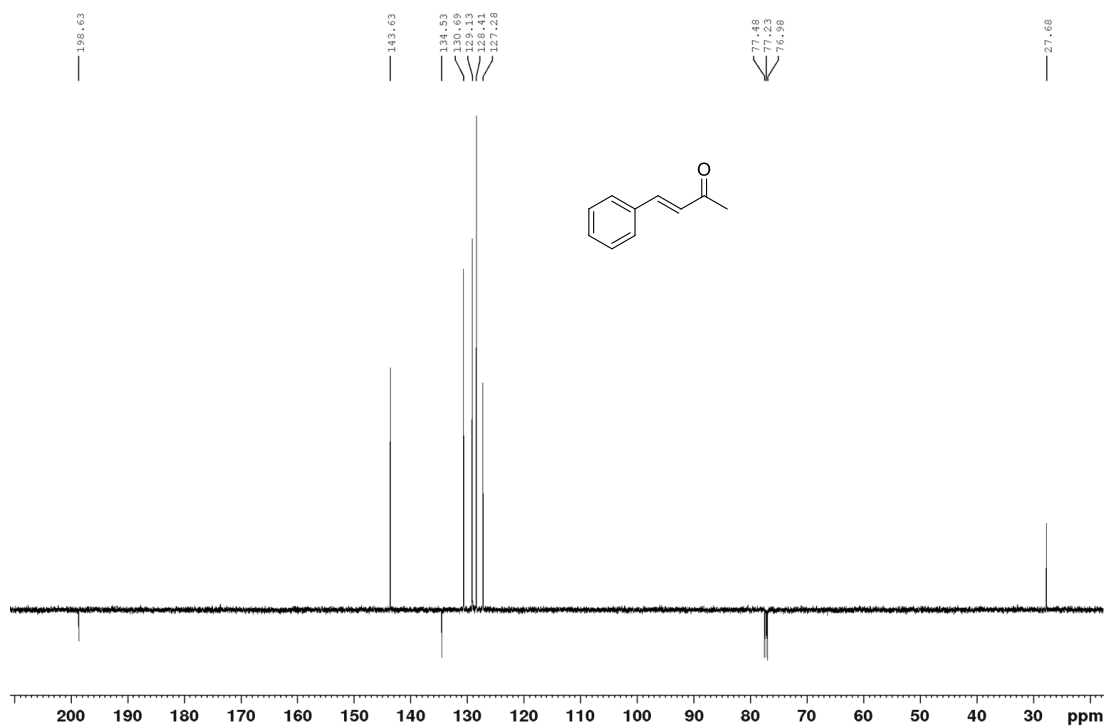
Příloha 3. ¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃, 25 °C) spektrum sloučeniny 1.

Příloha 4. Experimentální (nahore) a simulované (dole) HR-MALDI-MS spektrum sloučeniny 1.

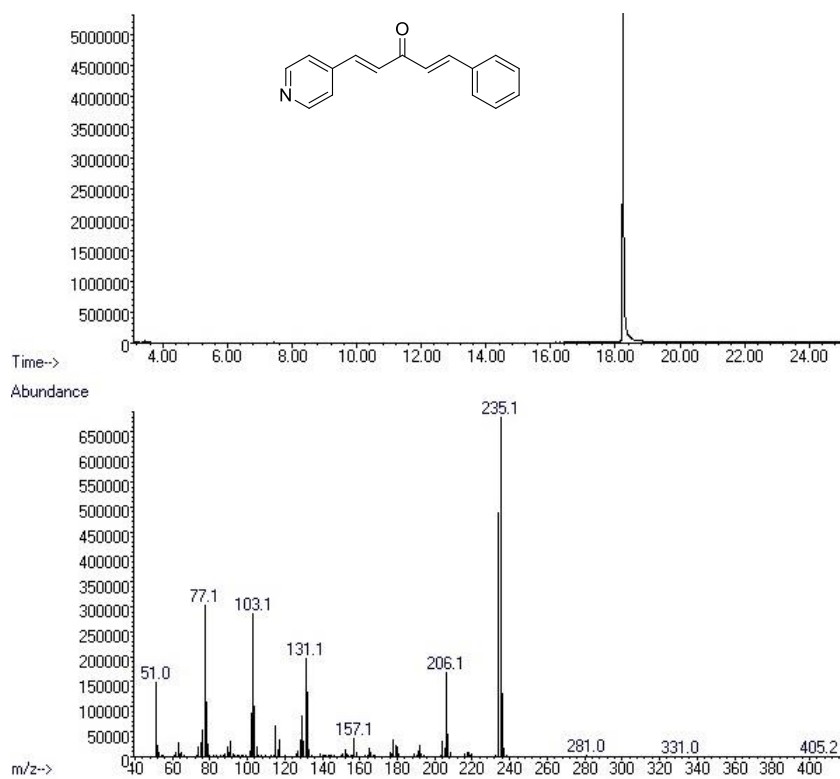
Příloha 5. GC/EI-MS záznam sloučeniny **55**.Příloha 6. $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3 , 25 °C) spektrum sloučeniny **55**.



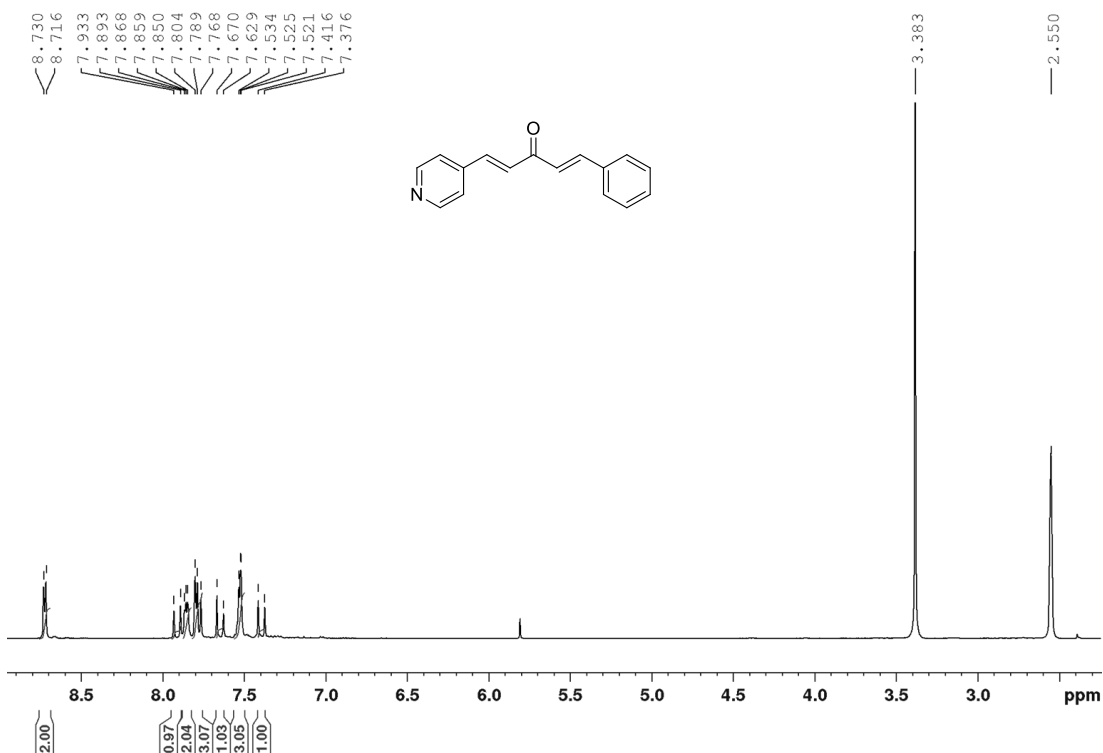
Příloha 7. ¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃, 25 °C) spektrum sloučeniny **55** - detail oblasti 6,65–7,60 ppm.

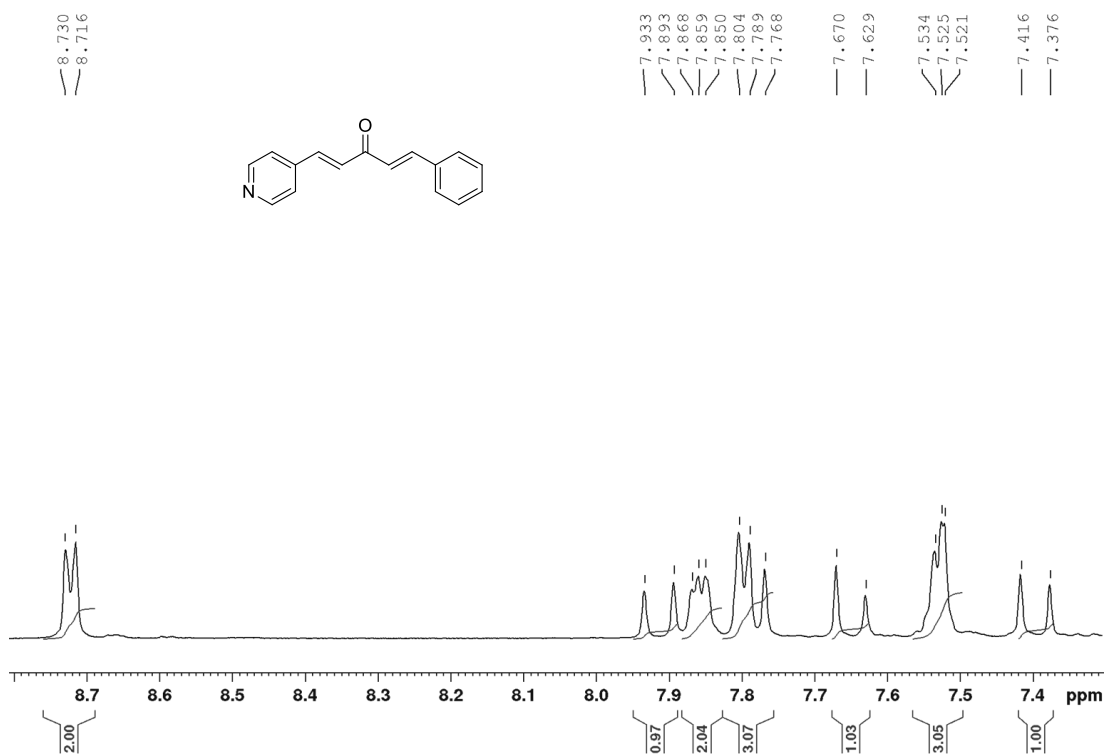


Příloha 8. ¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃, 25 °C) spektrum sloučeniny **55**.

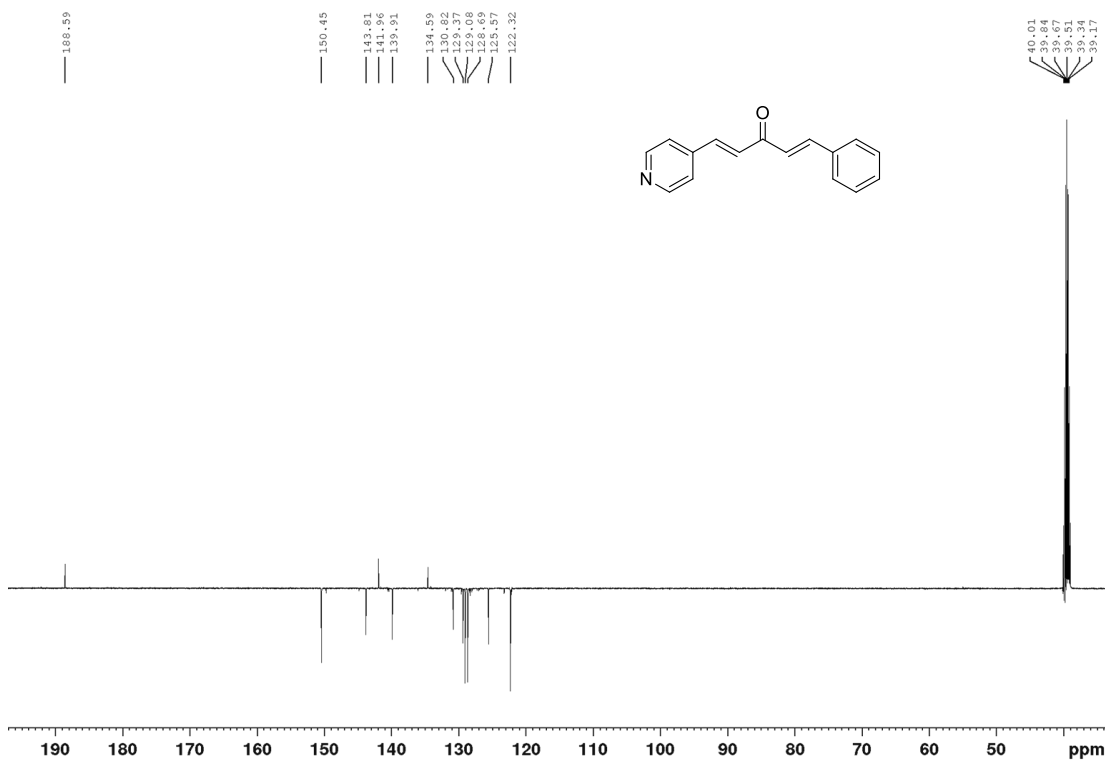


Příloha 9. GC/EI-MS záznam sloučeniny 3.

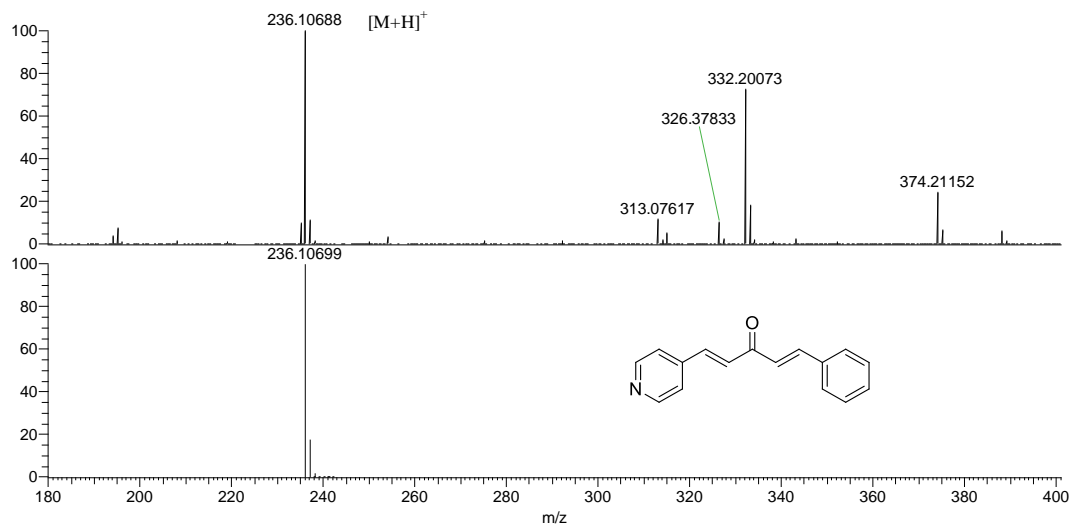
Příloha 10. $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, $d_6\text{-DMSO}$, 25 °C) spektrum sloučeniny 3.



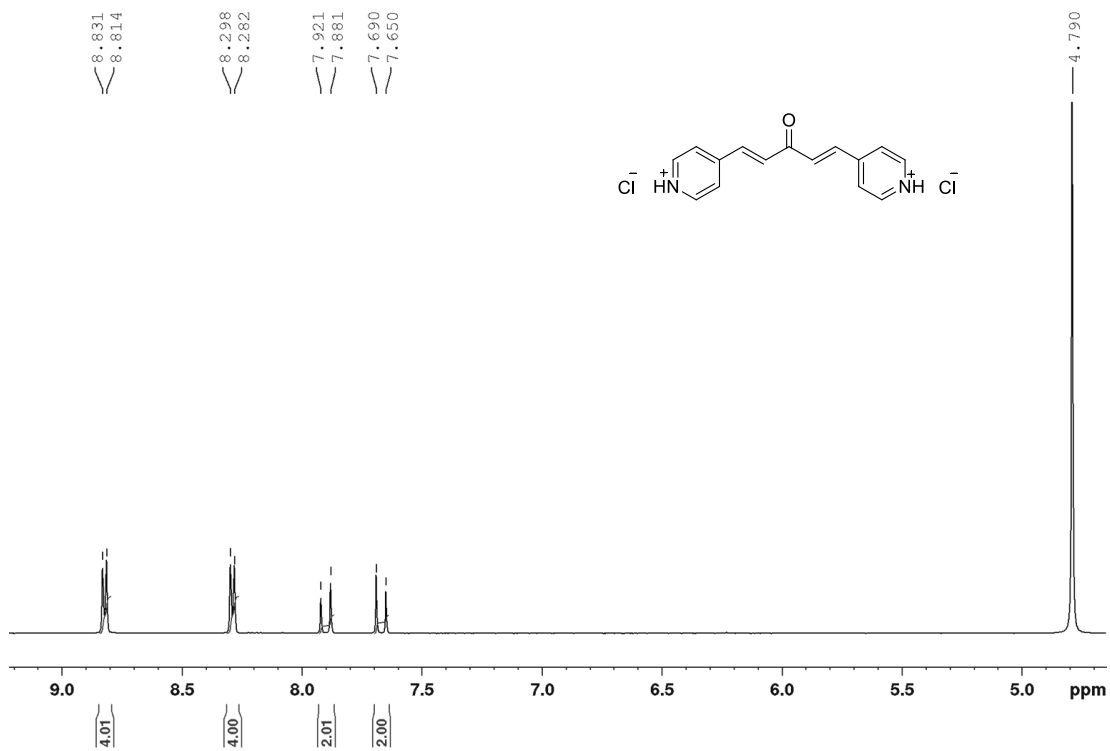
Příloha 11. $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, d_6 -DMSO, 25 °C) spektrum sloučeniny **3** - detail oblasti 7,3–8,8 ppm.



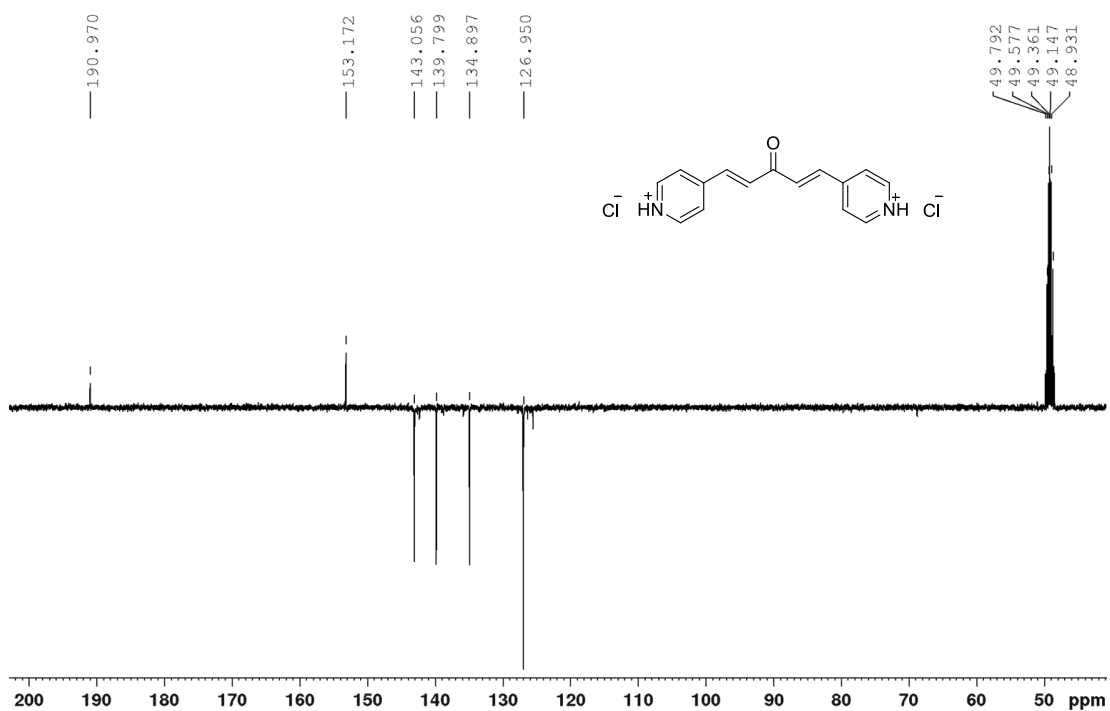
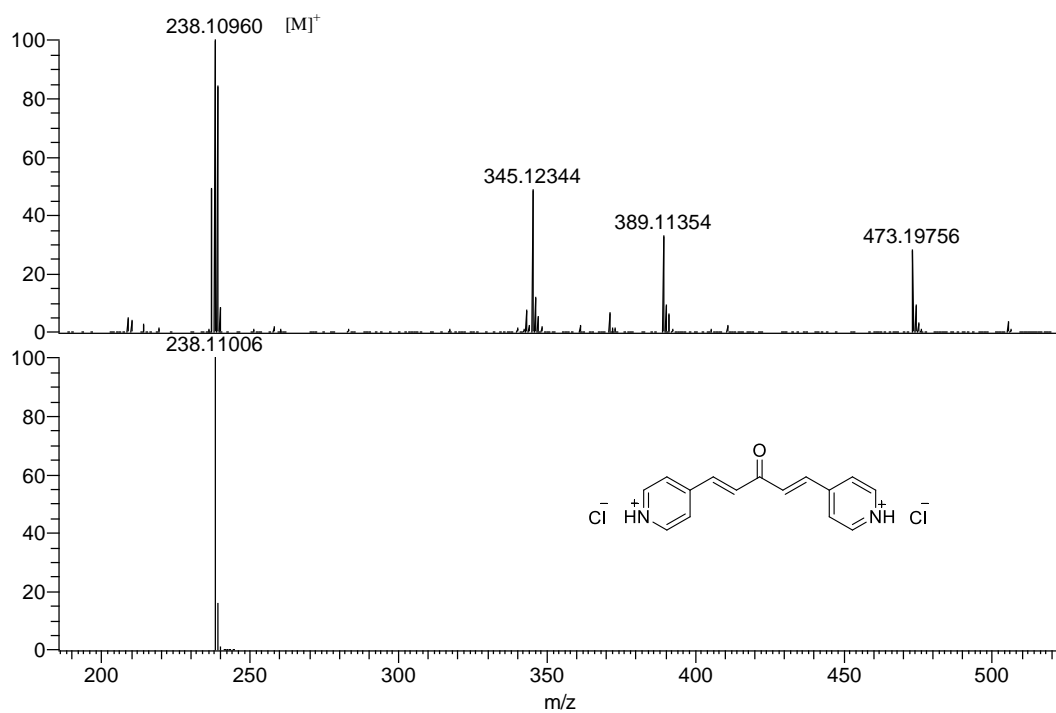
Příloha 12. $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, d_6 -DMSO, 25 °C) spektrum sloučeniny **3**.

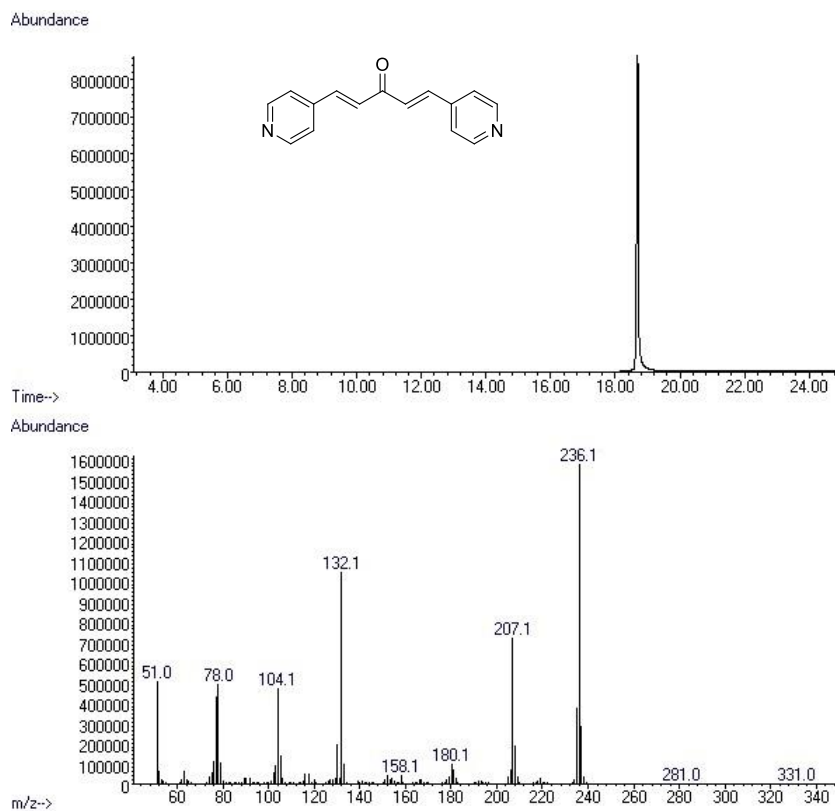


Příloha 13. Experimentální (nahore) a simulované (dole) HR-MALDI-MS spektrum sloučeniny **3**.

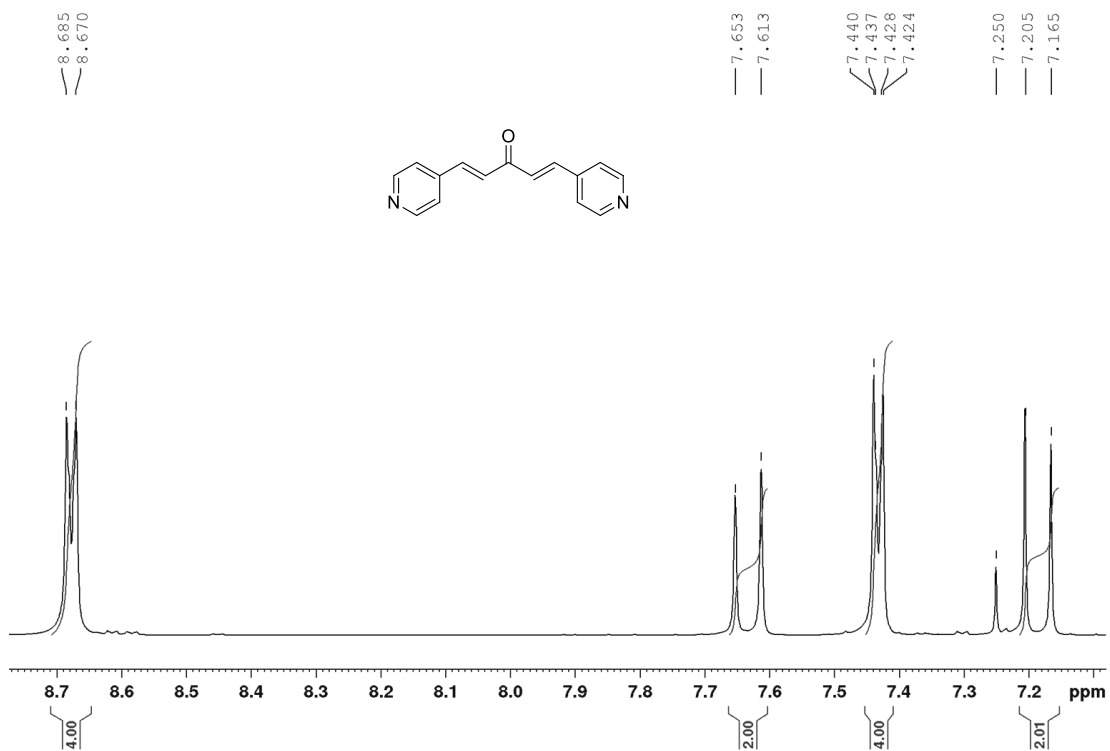


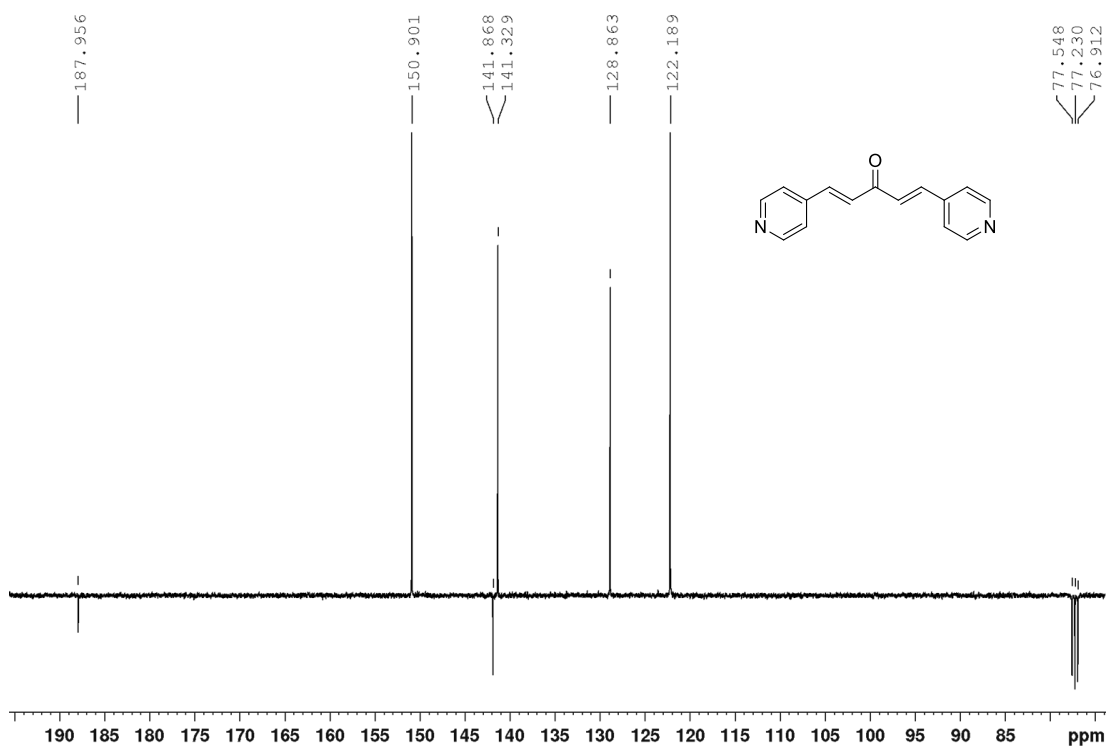
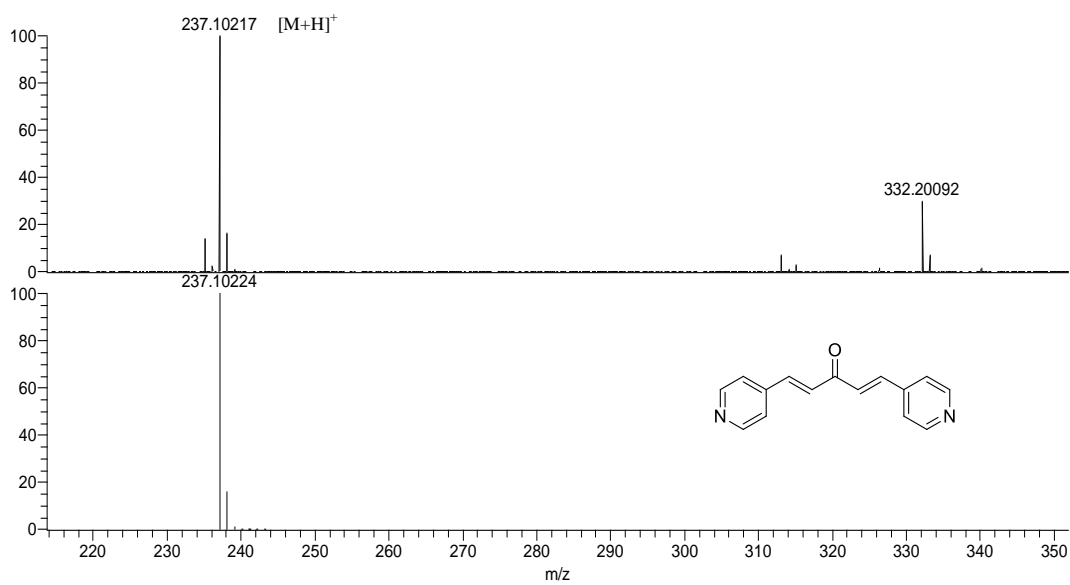
Příloha 14. $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, D_2O , 25 °C) spektrum sloučeniny **59**.

Příloha 15. $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, D_2O , 25 °C) spektrum sloučeniny **59**.Příloha 16. Experimentální (nahore) a simulované (dole) HR-MALDI-MS spektrum sloučeniny **59**.

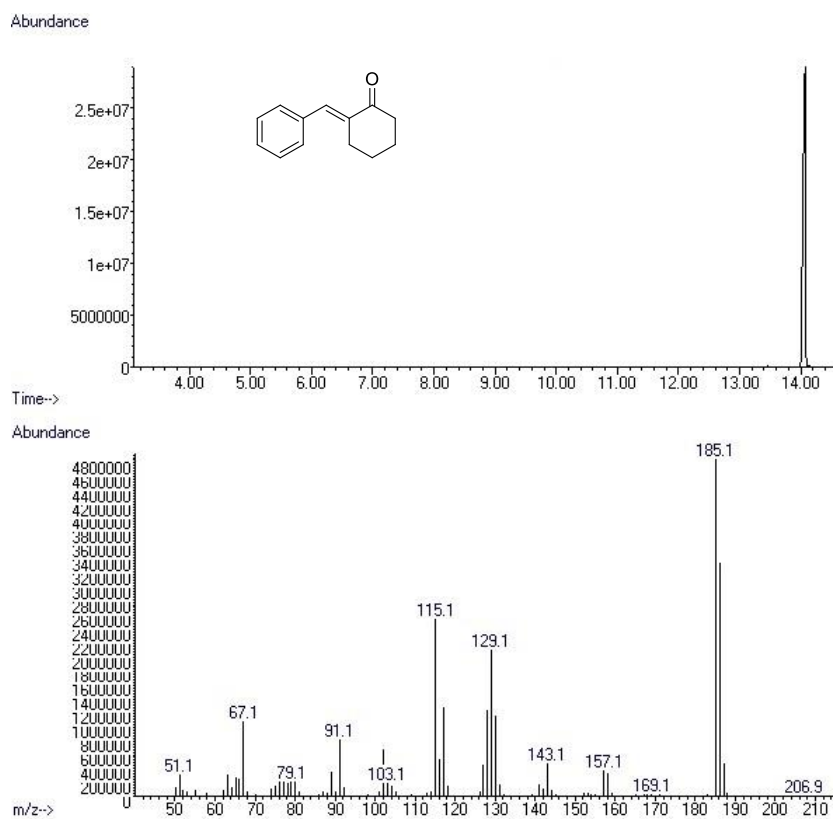


Příloha 17. GC/EI-MS záznam sloučeniny 4.

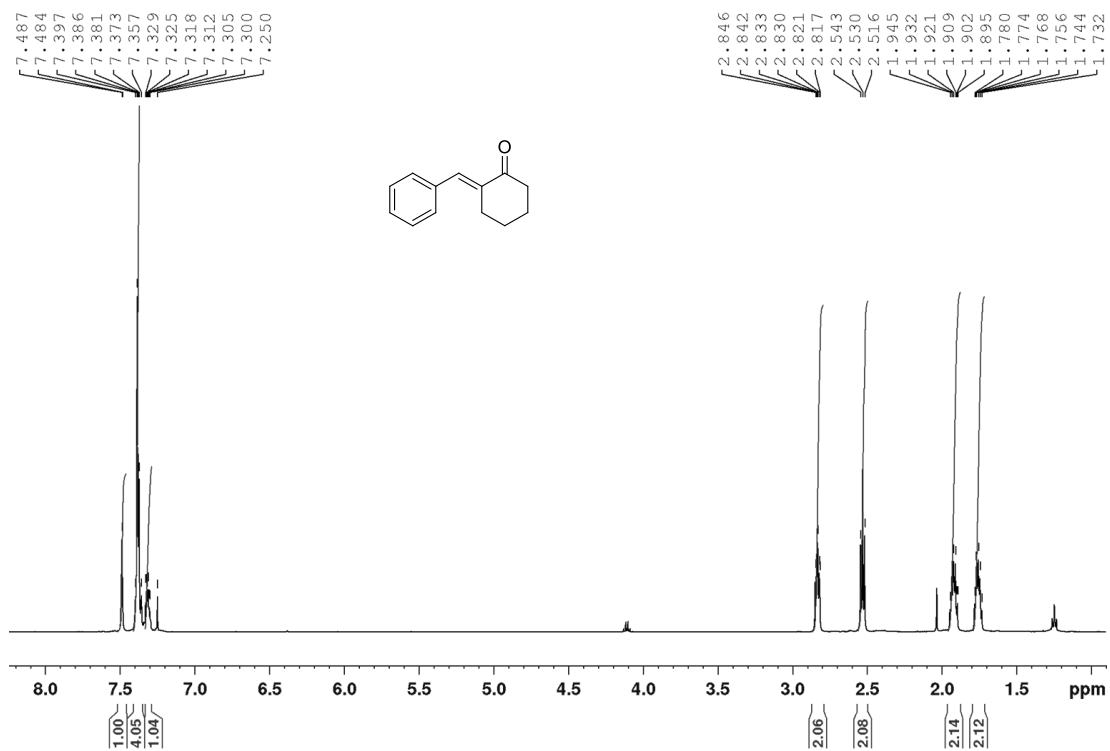
Příloha 18. $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3 , 25 °C) spektrum sloučeniny 4.

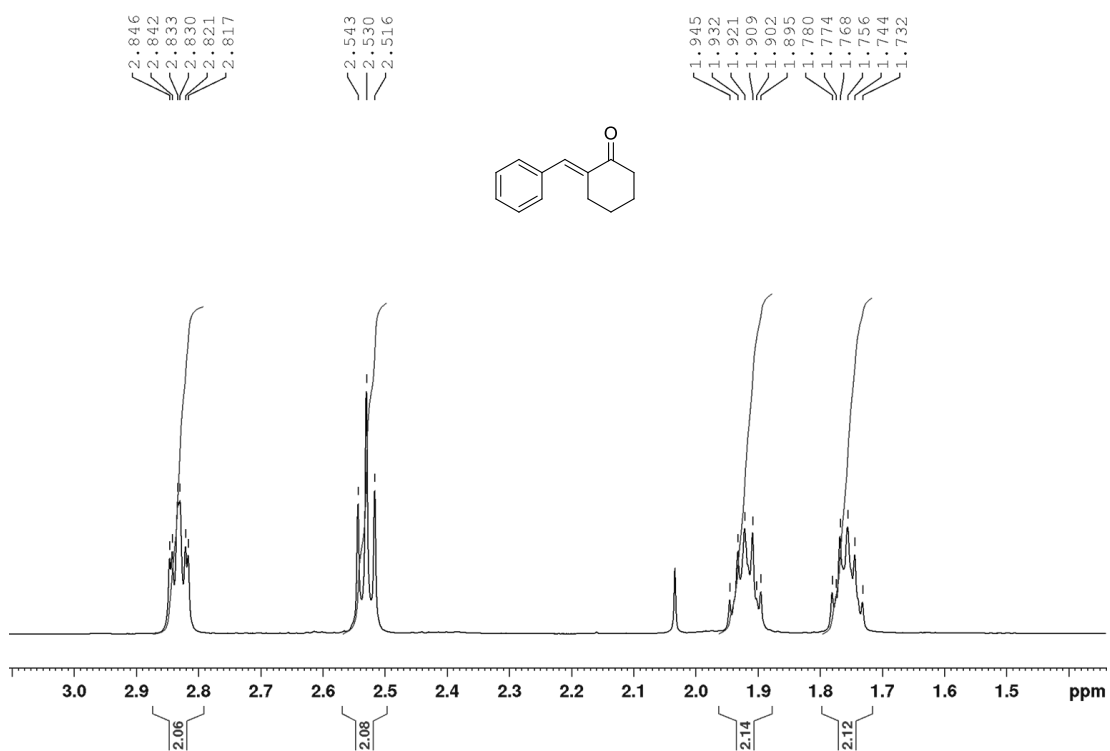
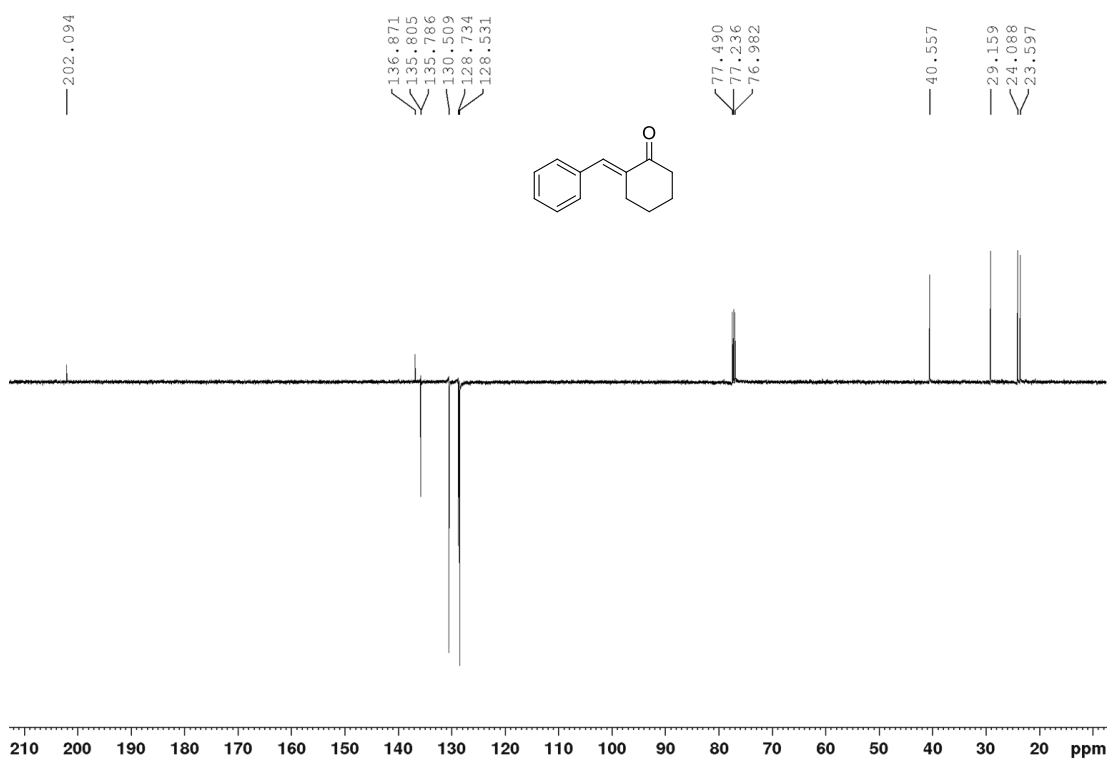
Příloha 19. ¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃, 25 °C) spektrum sloučeniny 4.

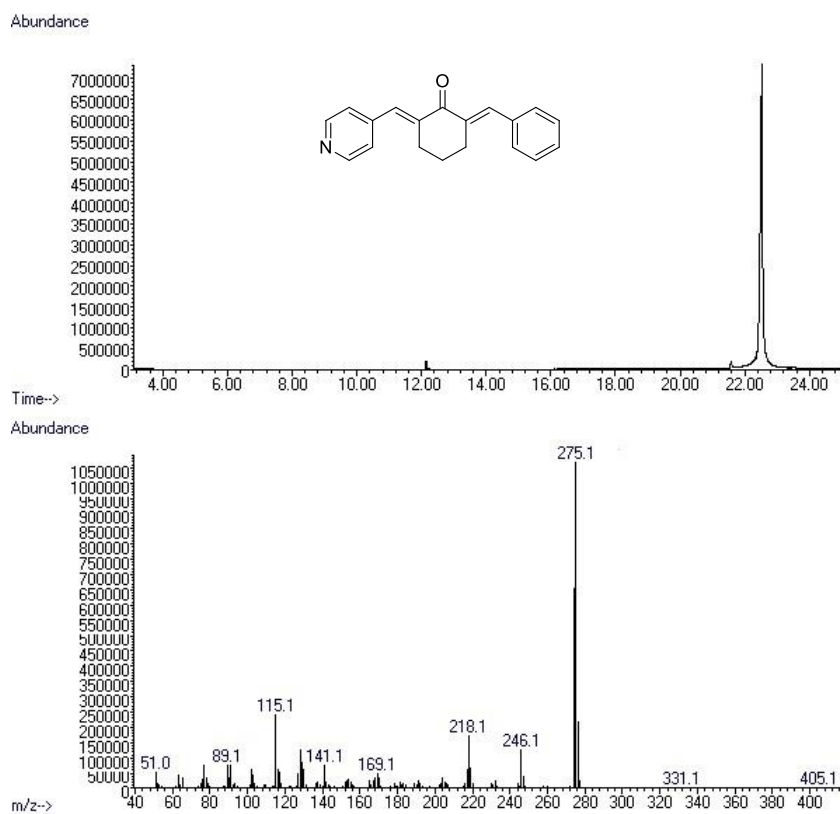
Příloha 20. Experimentální (nahore) a simulované (dole) HR-MALDI-MS spektrum sloučeniny 4.



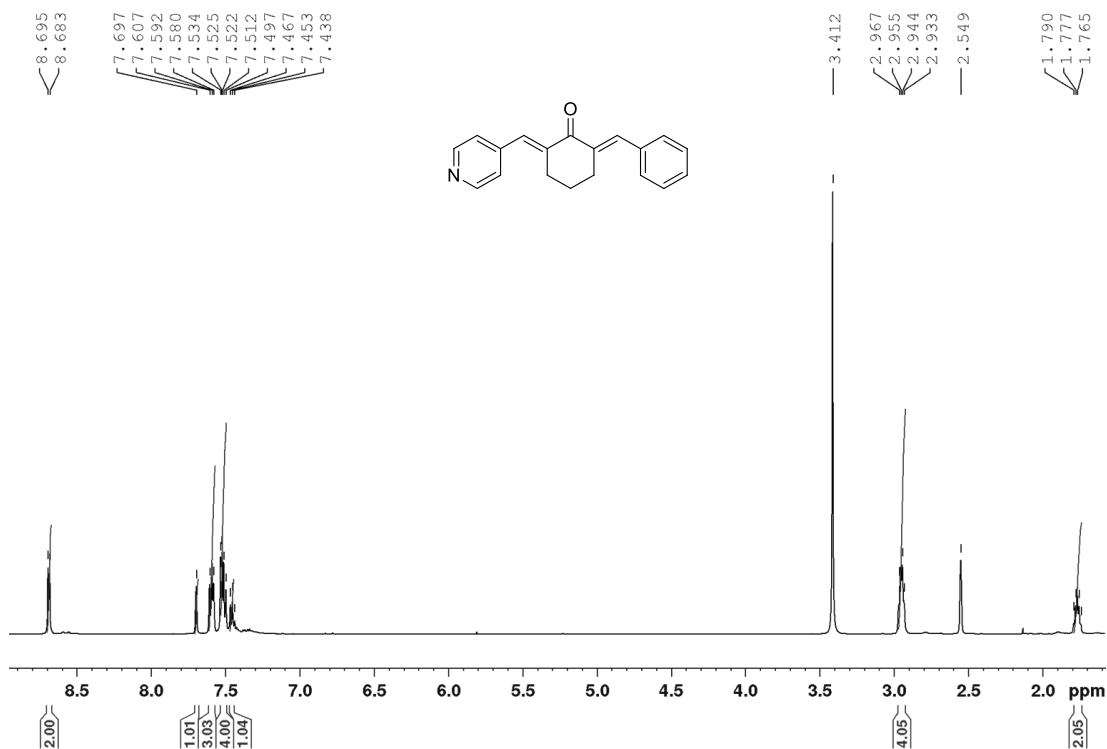
Příloha 21. GC/EI-MS záznam sloučeniny 61.

Příloha 22. ¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃, 25 °C) spektrum sloučeniny 61.

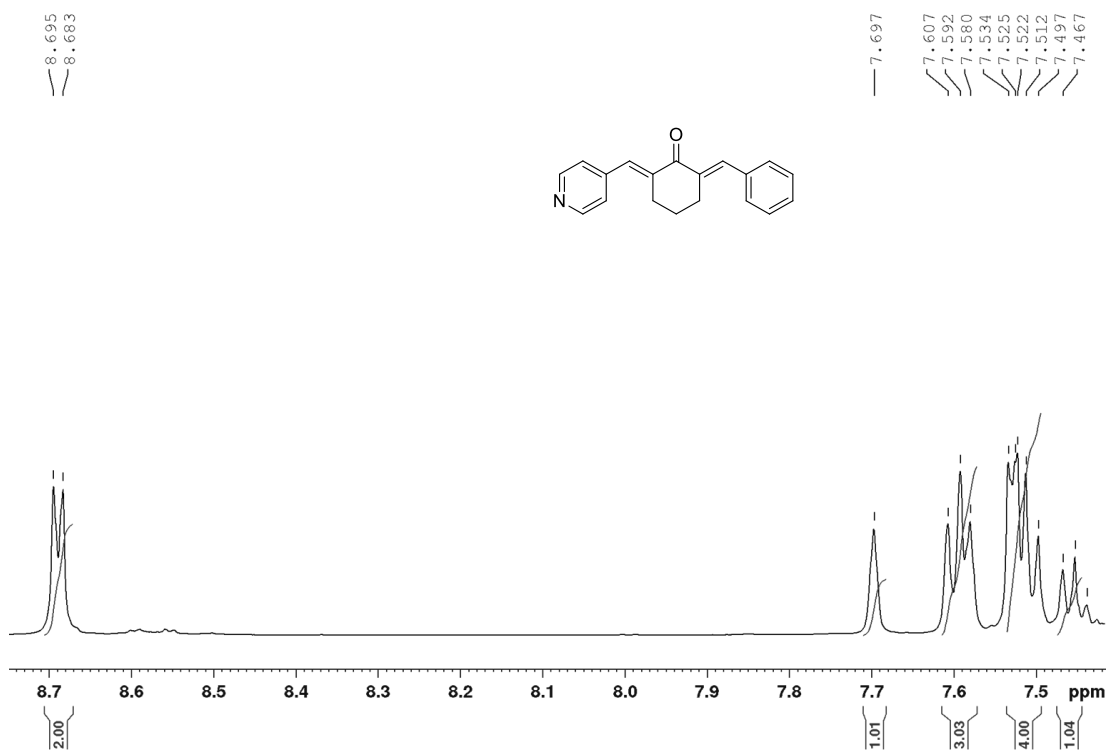
Příloha 23. $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3 , 25 °C) spektrum sloučeniny **61** - detail alifatické oblasti.Příloha 24. $^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CDCl_3 , 25 °C) spektrum sloučeniny **61**.



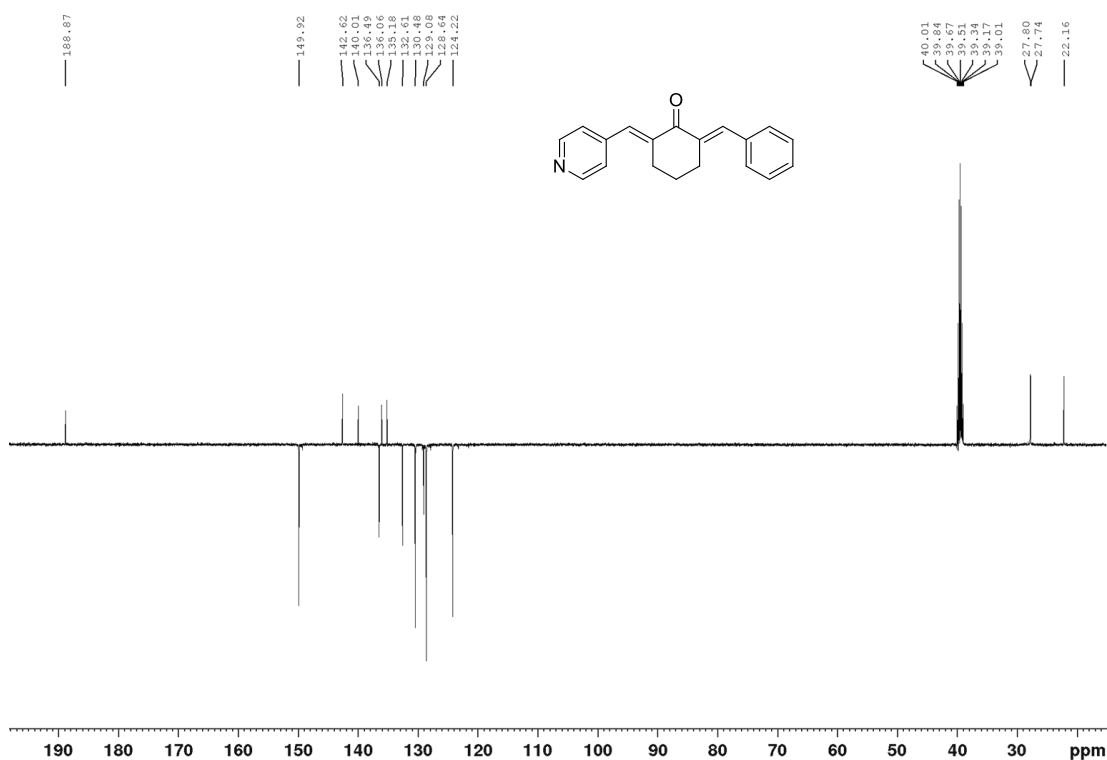
Příloha 25. GC/EI-MS záznam sloučeniny 5.



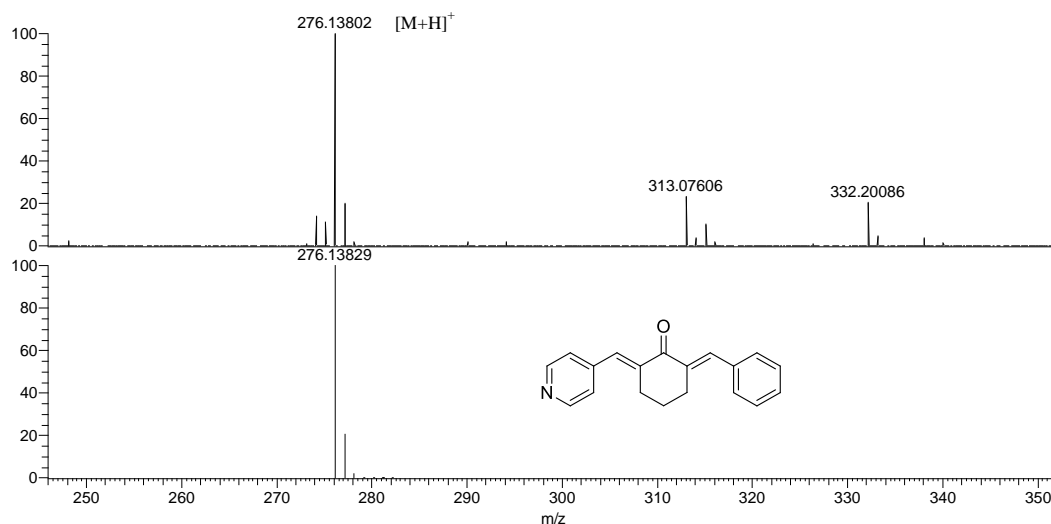
Příloha 26. $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, d_6 -DMSO, 25 °C) spektrum sloučeniny 5.



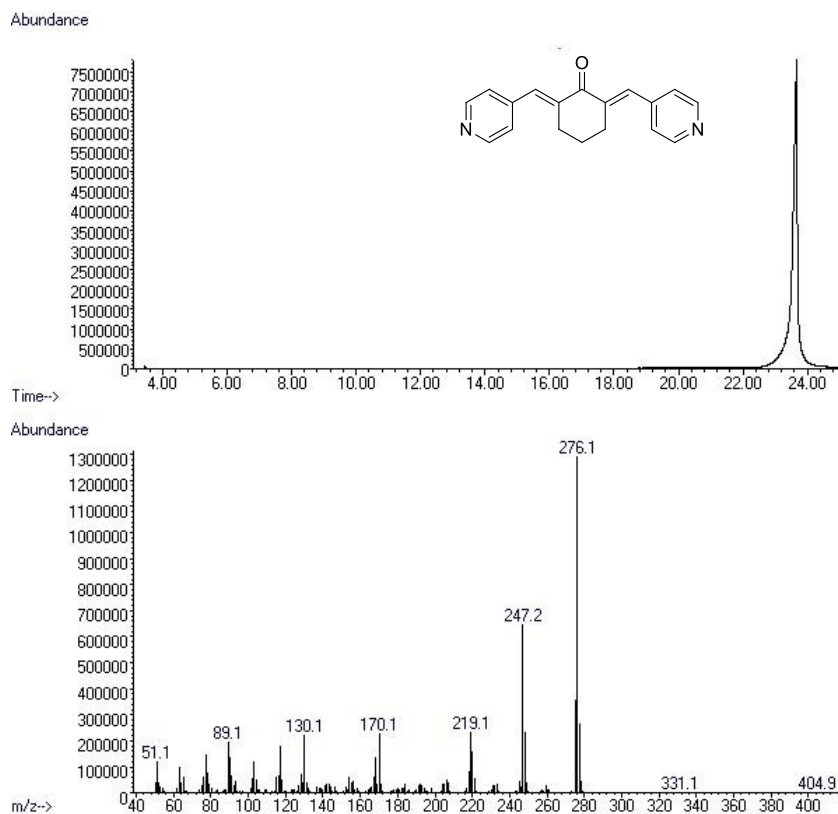
Příloha 27. $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, d_6 -DMSO, 25 °C) spektrum sloučeniny **5** - detail oblasti 7,4–8,75 ppm.



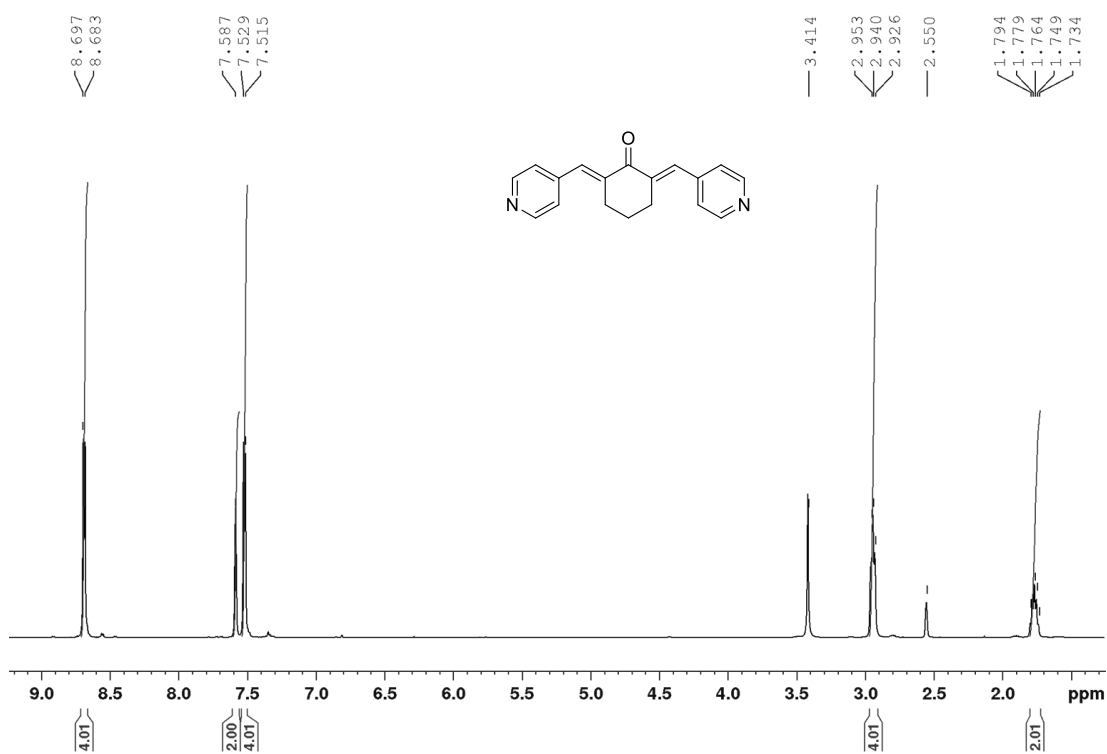
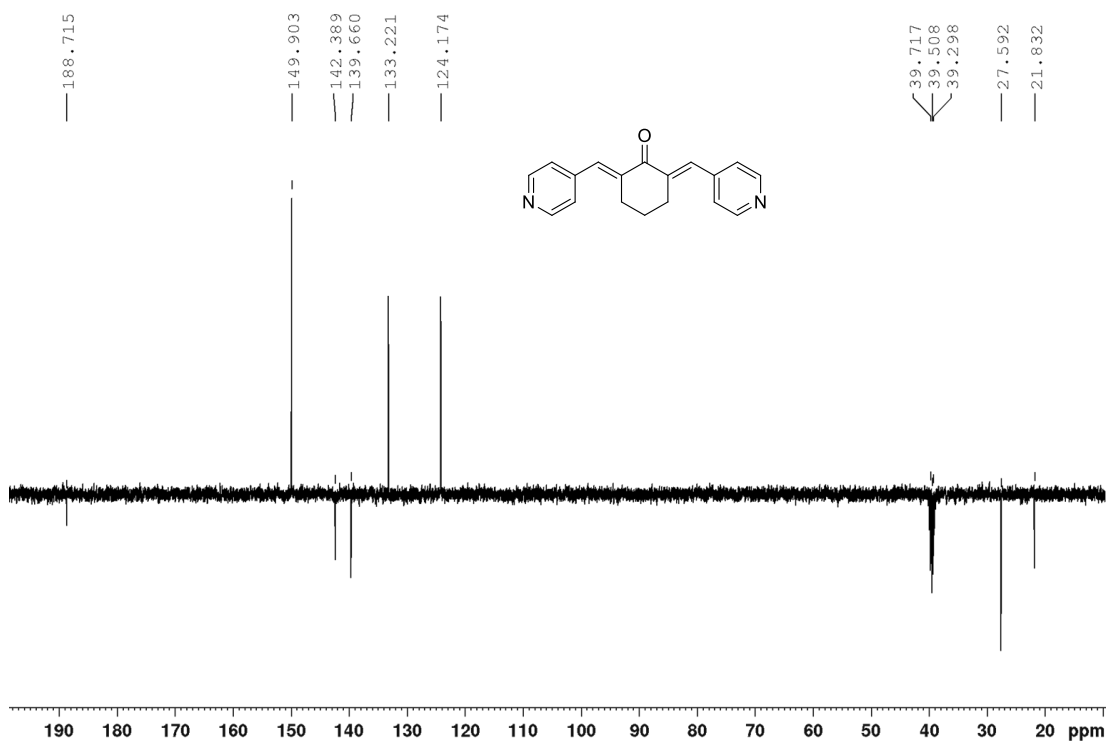
Příloha 28. $^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, d_6 -DMSO, 25 °C) spektrum sloučeniny **5**.

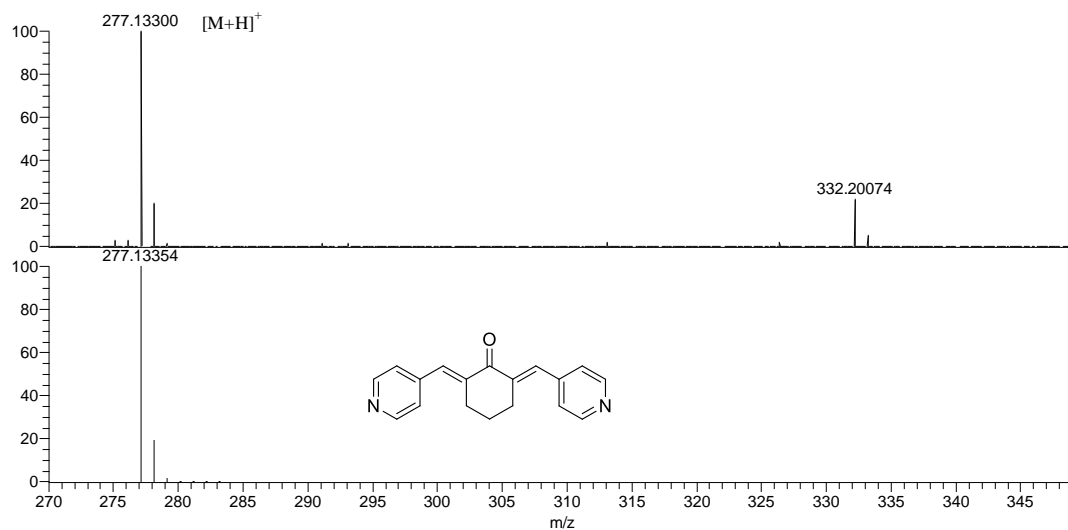


Příloha 29. Experimentální (nahore) a simulované (dole) HR-MALDI-MS spektrum sloučeniny 5.

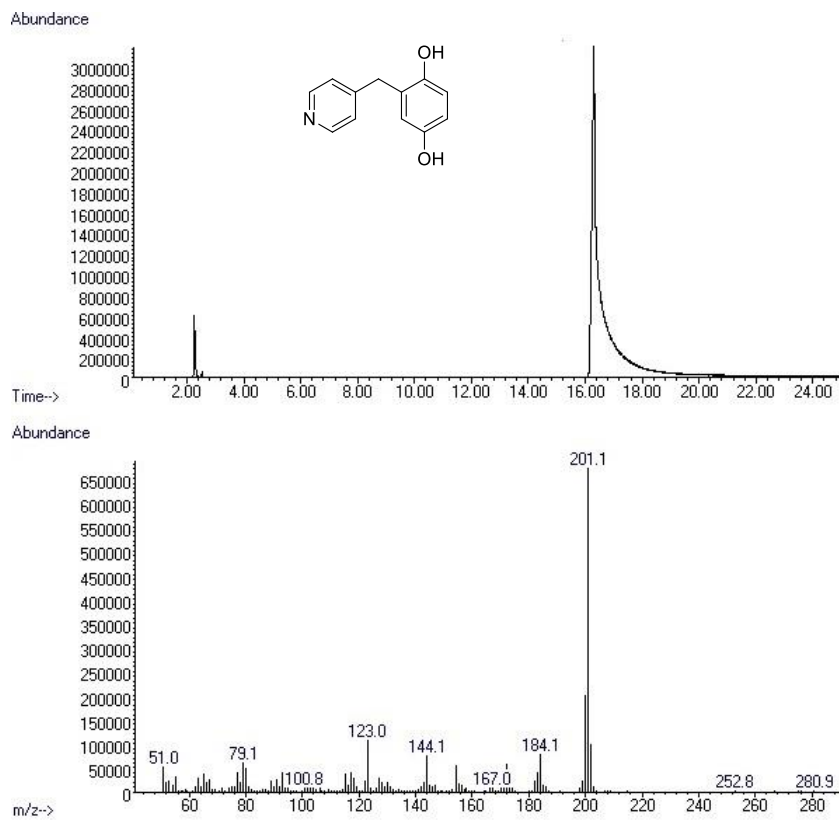


Příloha 30. GC/EI-MS záznam sloučeniny 6.

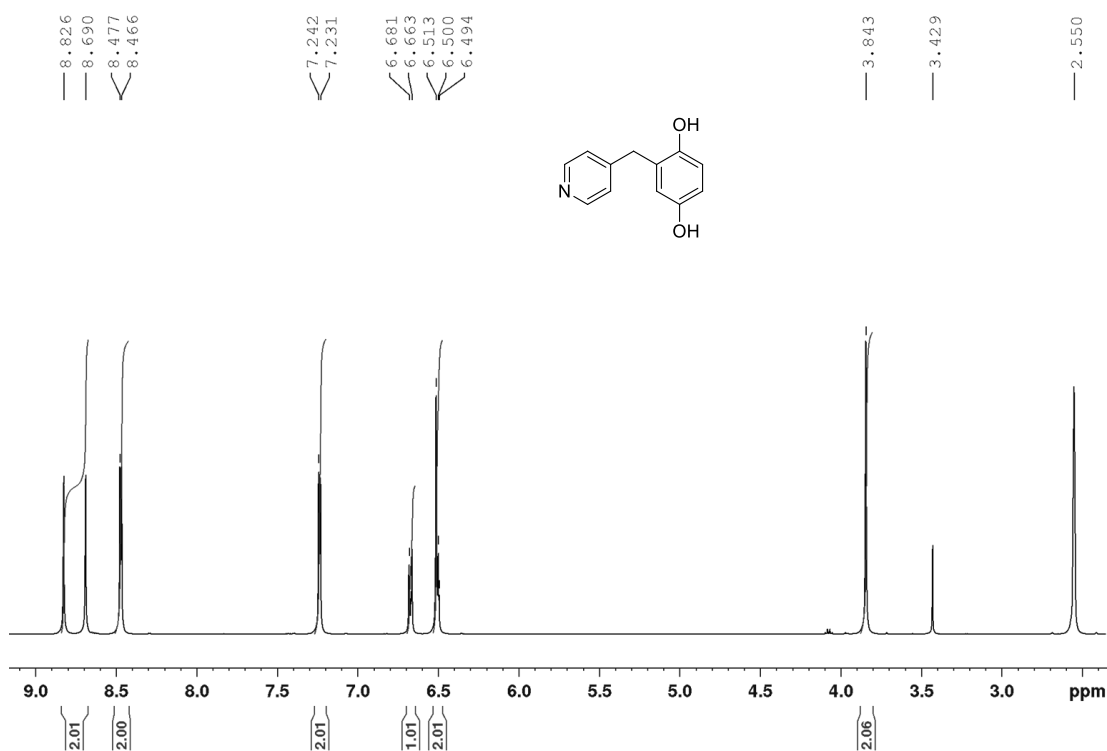
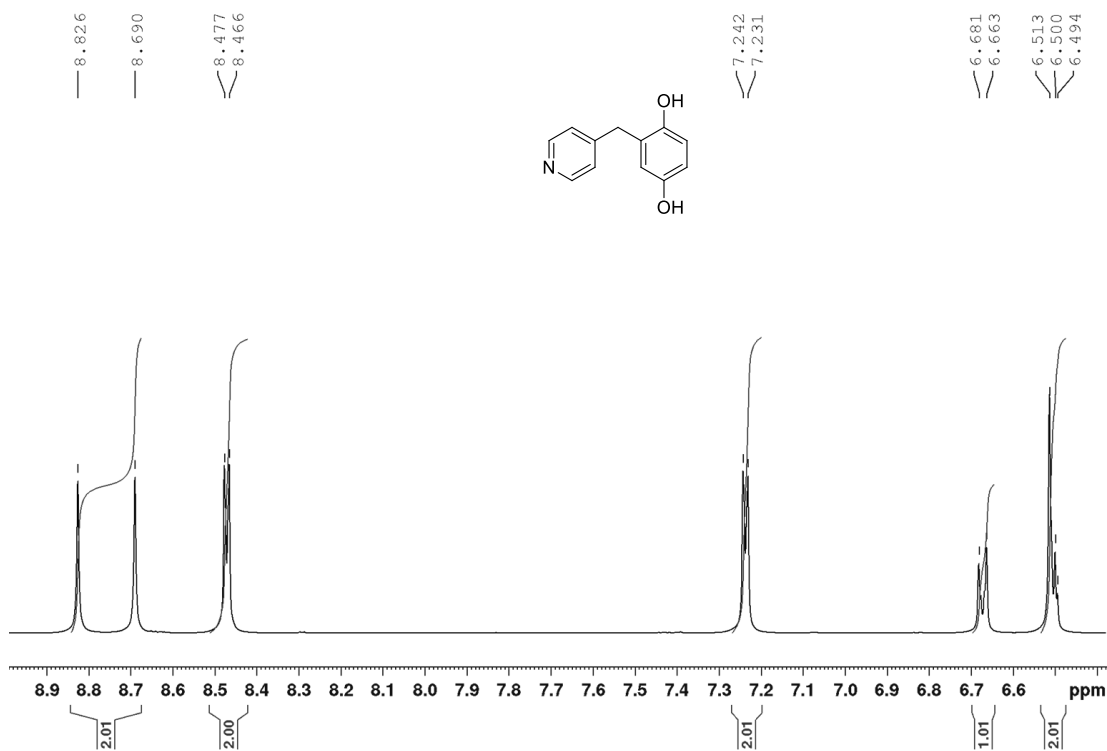
Příloha 31. $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, d_6 -DMSO, 25 °C) spektrum sloučeniny 6.Příloha 32. $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, d_6 -DMSO, 25 °C) spektrum sloučeniny 6.

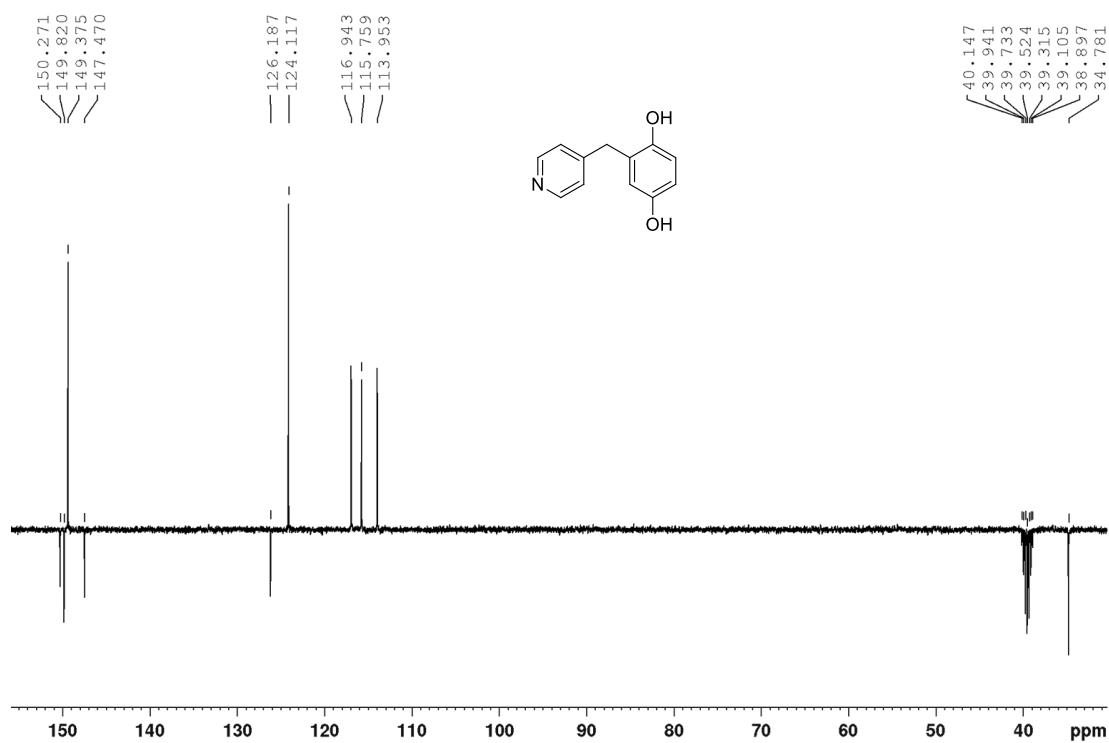
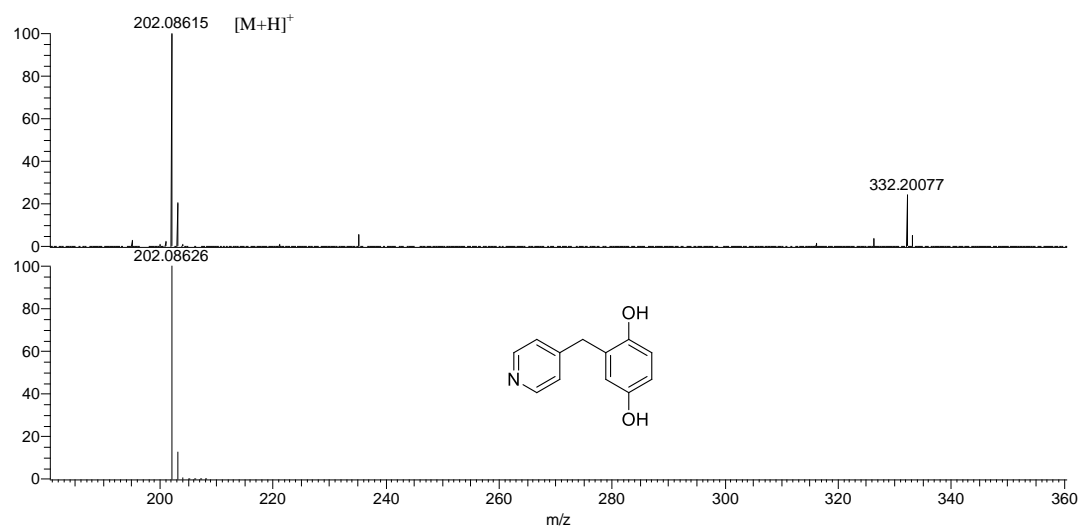


Příloha 33. Experimentální (nahore) a simulované (dole) HR-MALDI-MS spektrum sloučeniny 6.

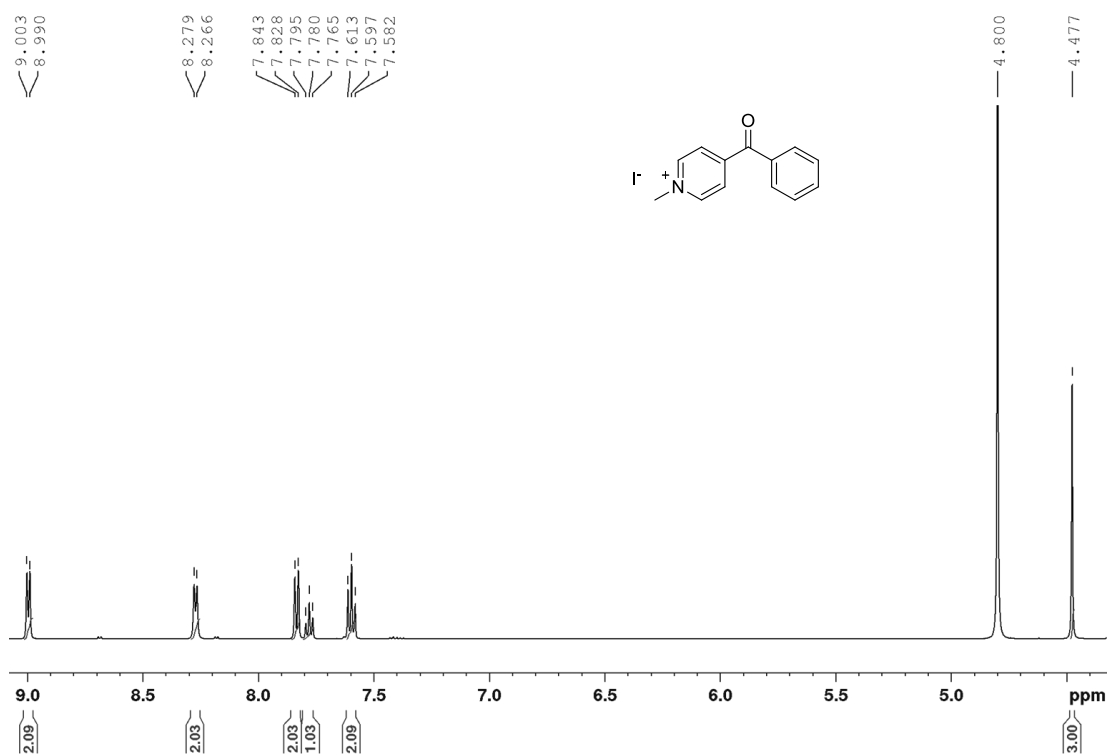
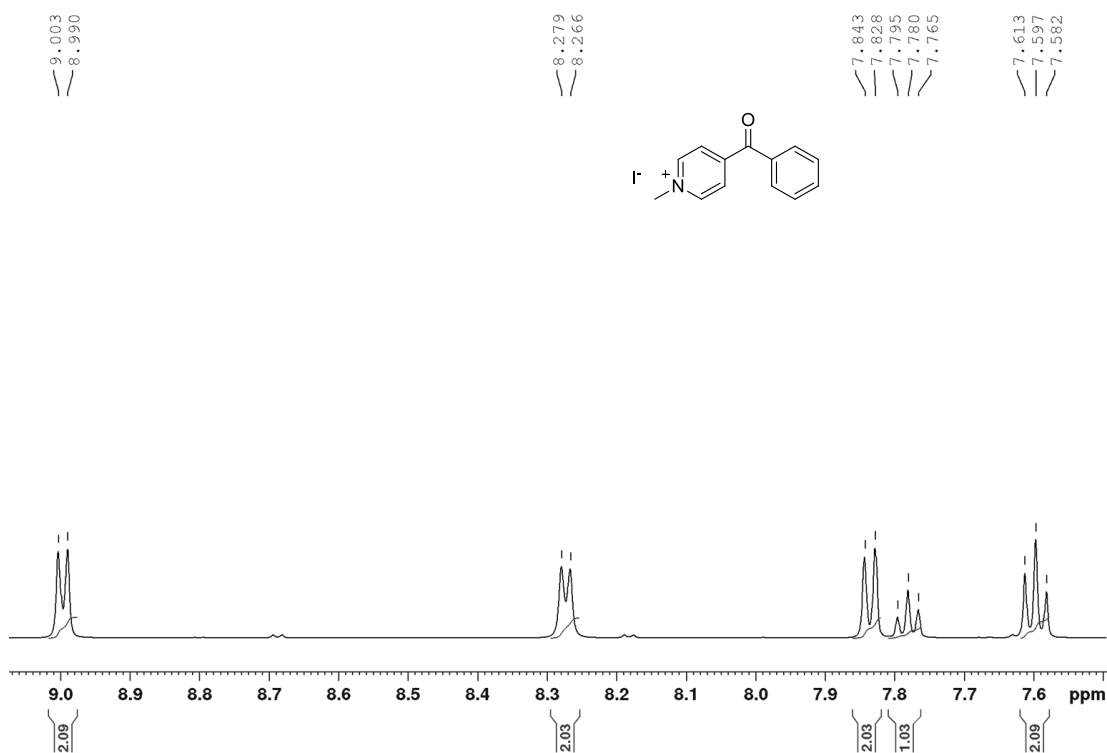


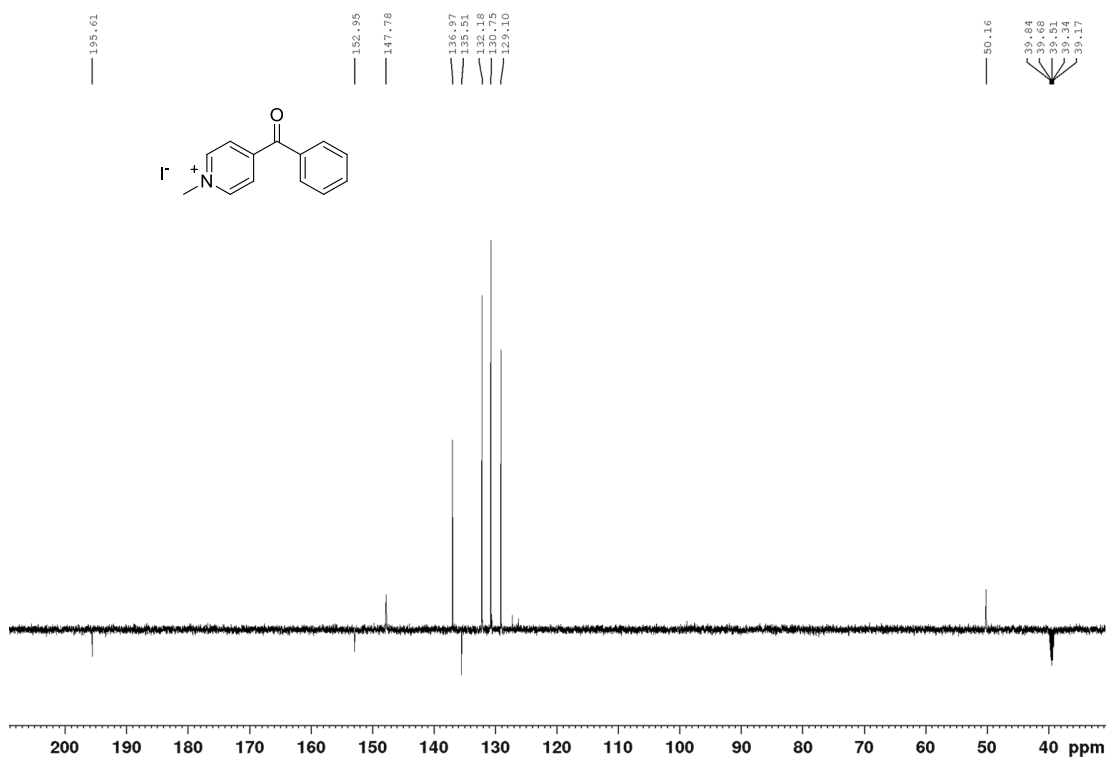
Příloha 34. GC/EI-MS záznam sloučeniny 7.

Příloha 35. $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, d_6 -DMSO, 25 °C) spektrum sloučeniny 7.Příloha 36. $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, d_6 -DMSO, 25 °C) spektrum sloučeniny 7 - detail oblasti 6,4–8,9 ppm.

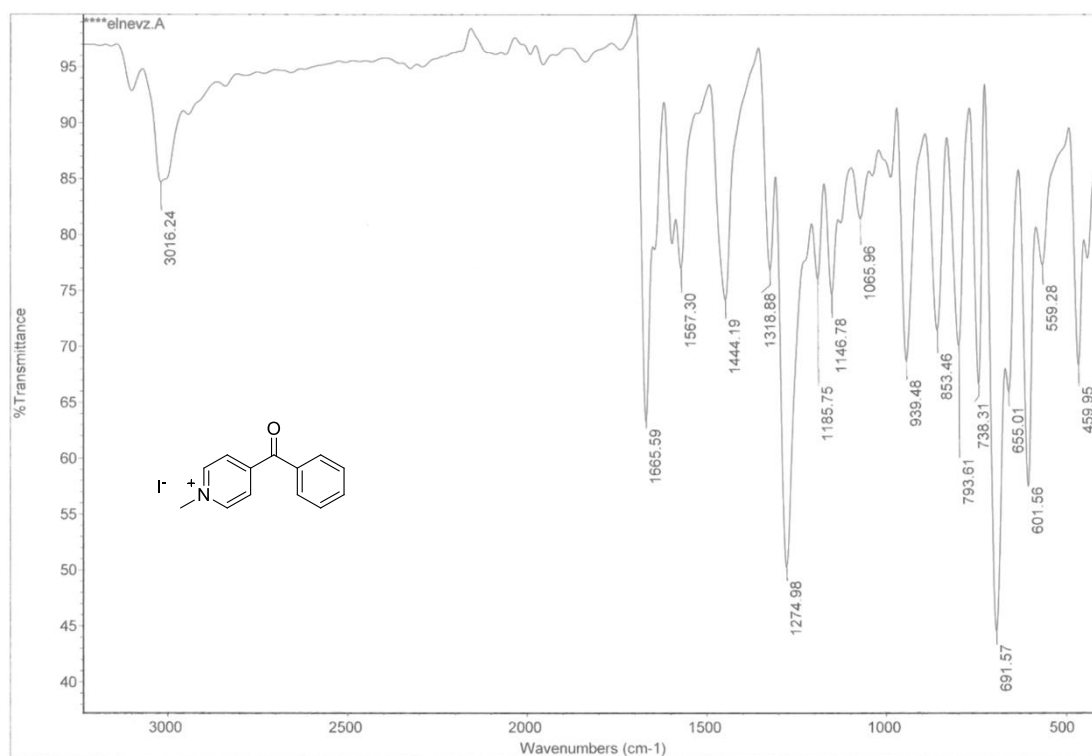
Příloha 37. ^{13}C -NMR (100 MHz, d_6 -DMSO, 25 °C) spektrum sloučeniny 7.

Příloha 38. Experimentální (nahore) a simulované (dole) HR-MALDI-MS spektrum sloučeniny 7.

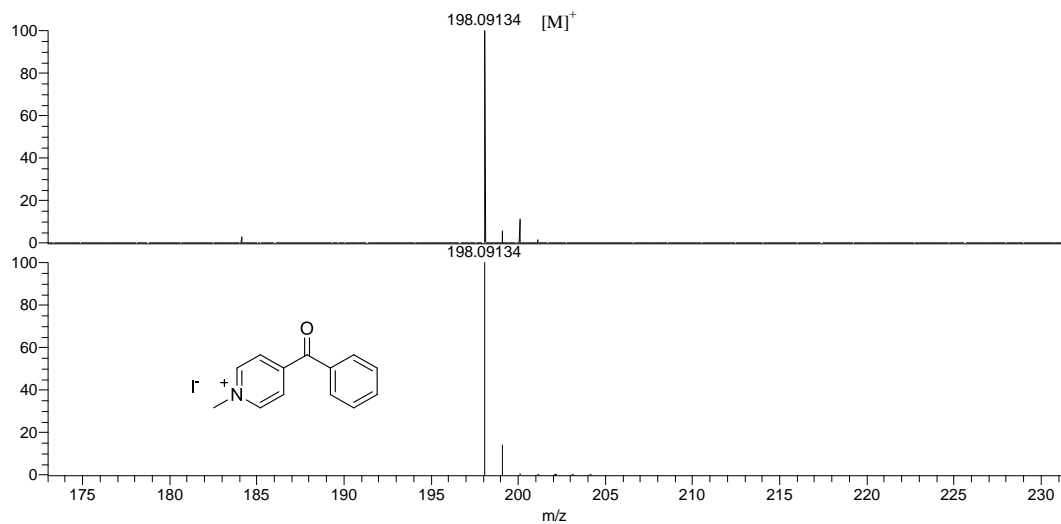
Příloha 39. ¹H-NMR (500 MHz, D₂O, 25 °C) spektrum sloučeniny 8.Příloha 40. ¹H-NMR (500 MHz, D₂O, 25 °C) spektrum sloučeniny 8 - detail oblasti 7,5–9,1 ppm.



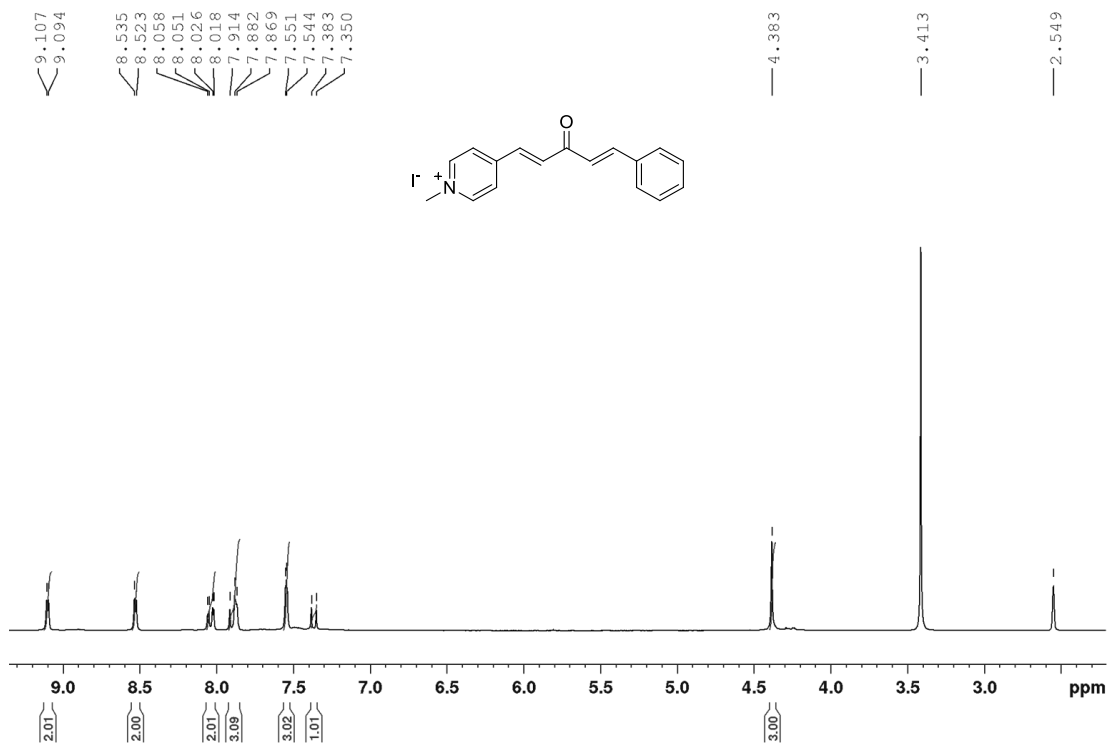
Příloha 41. ^{13}C -NMR (125 MHz, D_2O , 25 °C) spektrum sloučeniny 8.



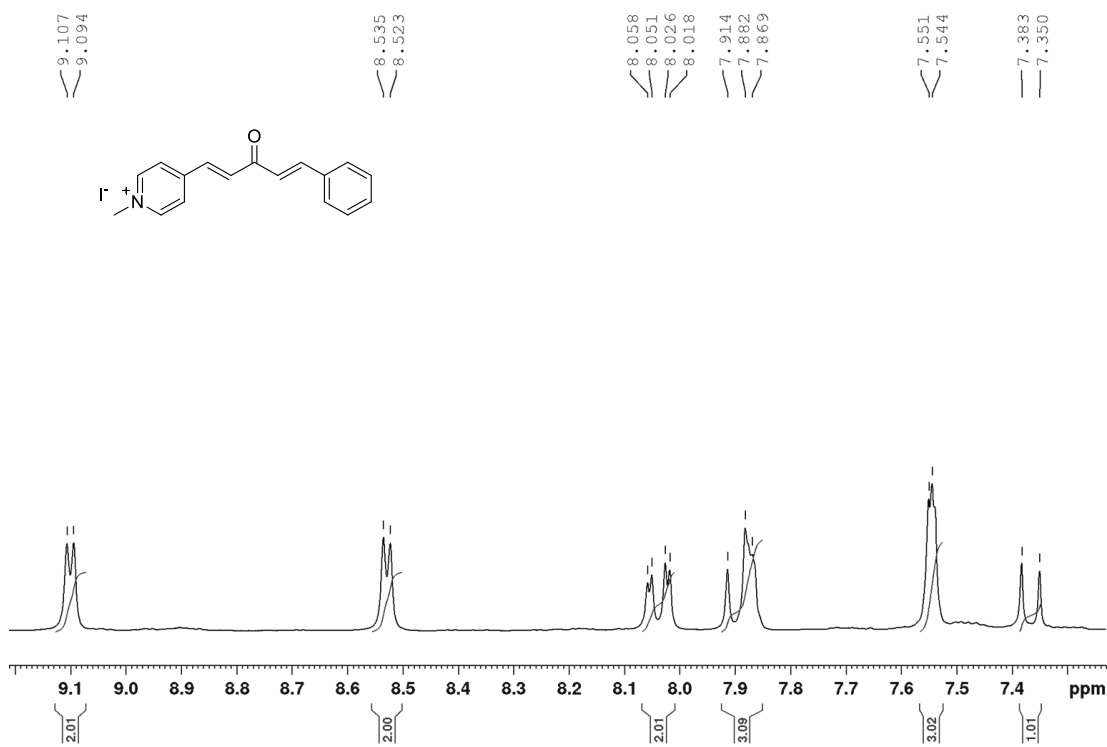
Příloha 42. IČ spektrum sloučeniny 8.



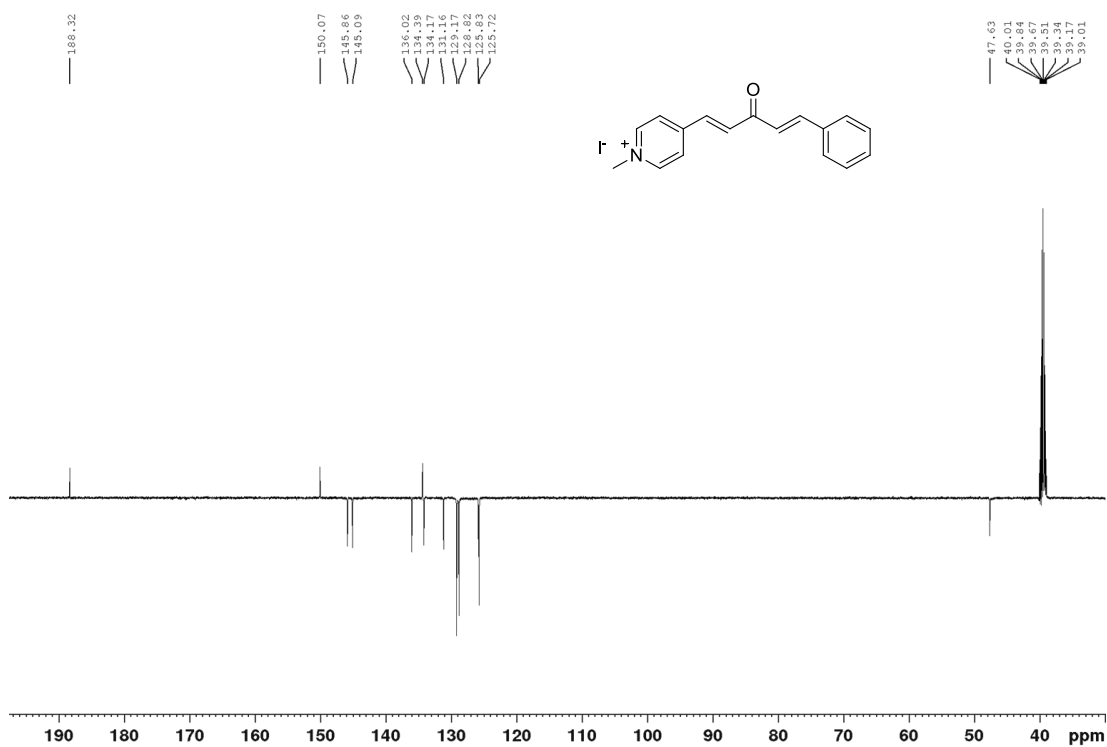
Příloha 43. Experimentální (nahore) a simulované (dole) HR-MALDI-MS spektrum sloučeniny **8**.



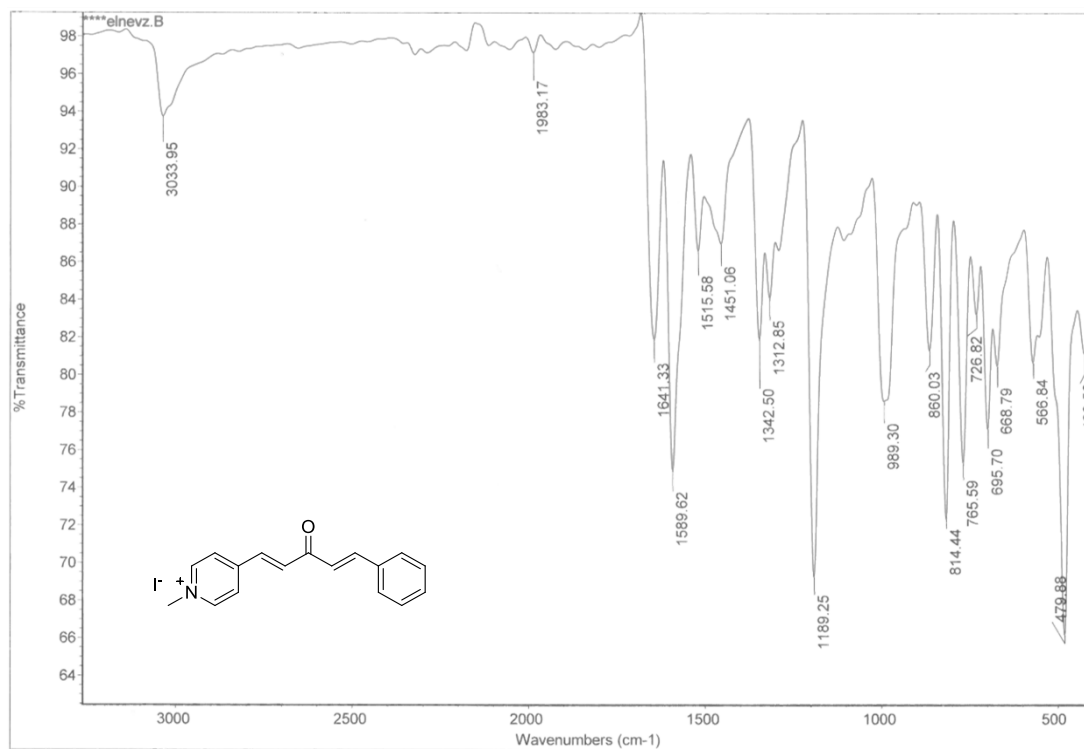
Příloha 44. ¹H-NMR (500 MHz, *d*₆-DMSO, 25 °C) spektrum sloučeniny **10**.



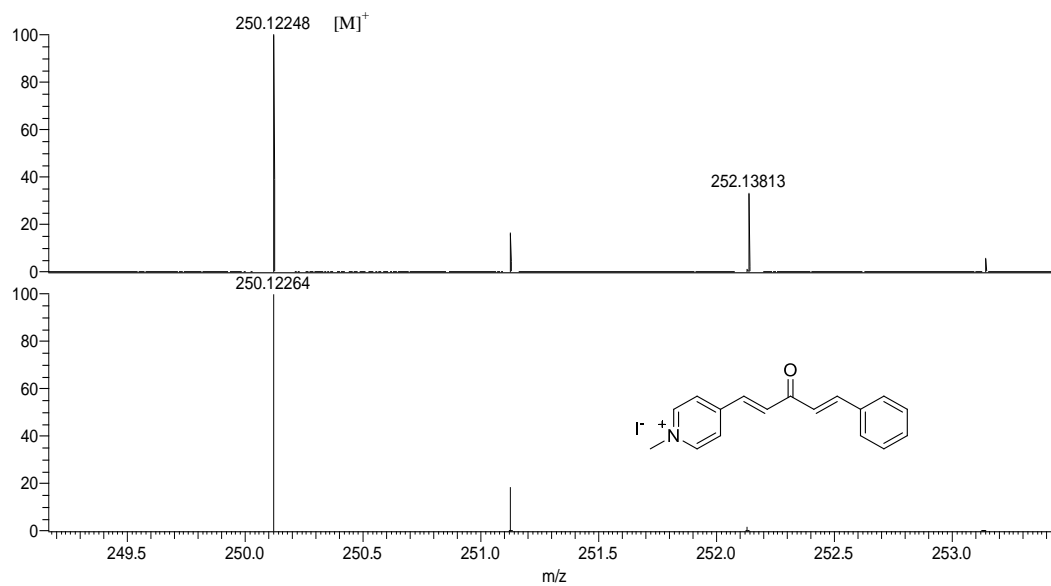
Příloha 45. ¹H-NMR (500 MHz, *d*₆-DMSO, 25 °C) spektrum sloučeniny **10** - detail oblasti 7,2–9,2 ppm.



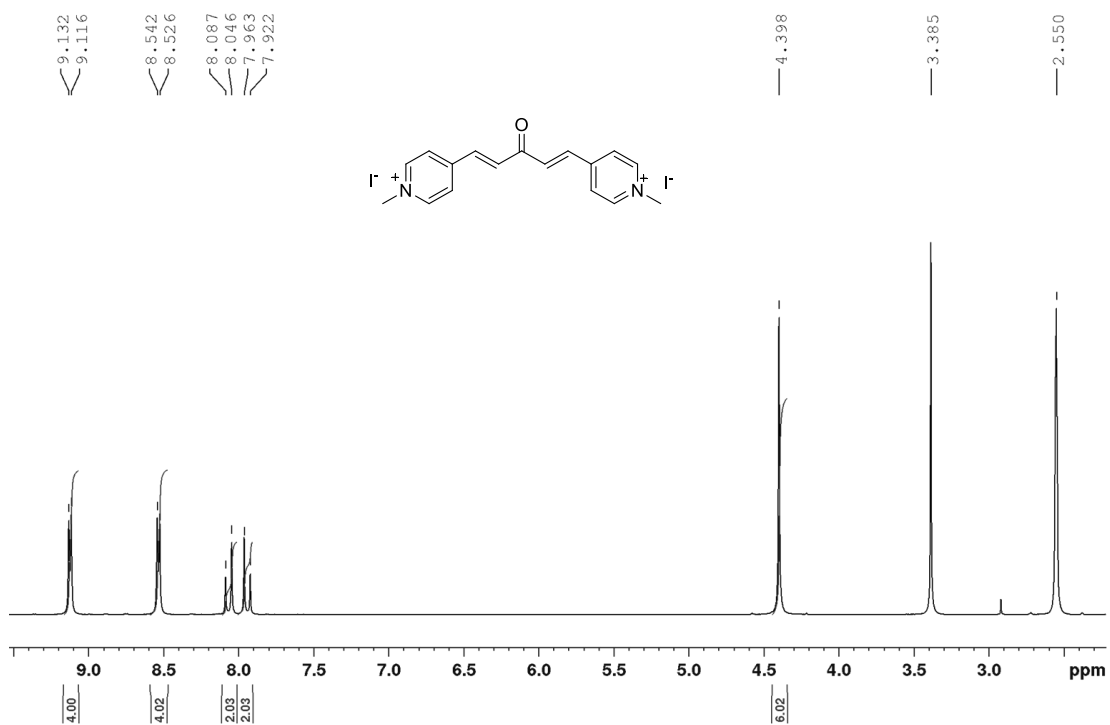
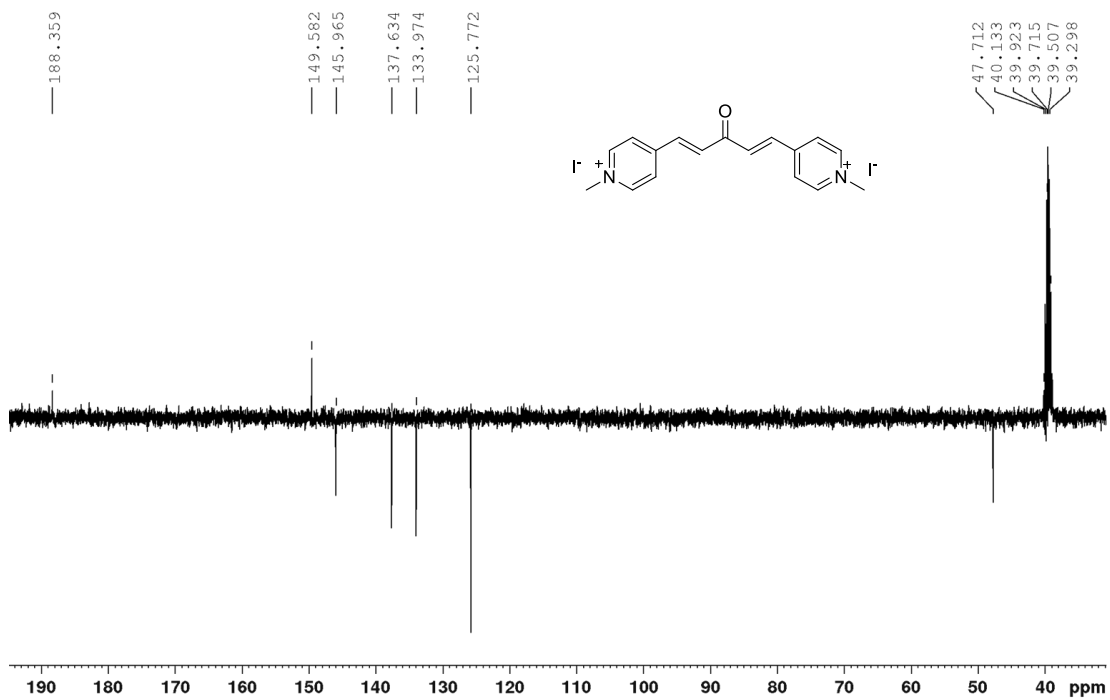
Příloha 46. ¹³C-NMR (125 MHz, *d*₆-DMSO, 25 °C) spektrum sloučeniny **10**.

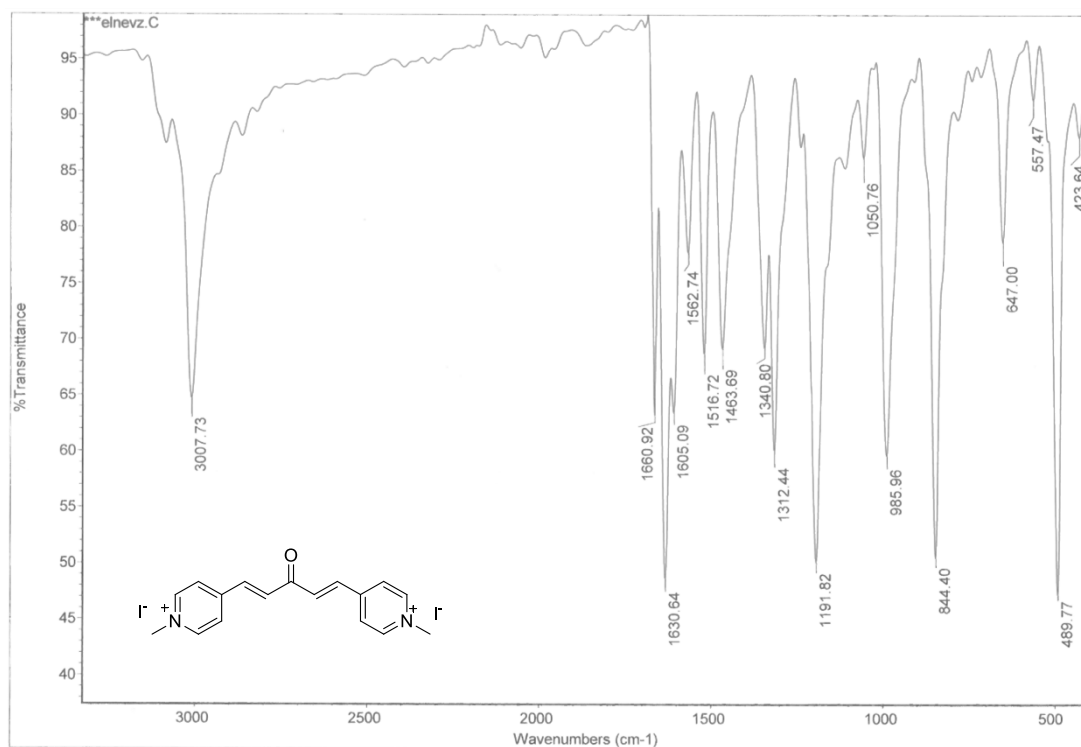


Příloha 47. IČ spektrum sloučeniny 10.

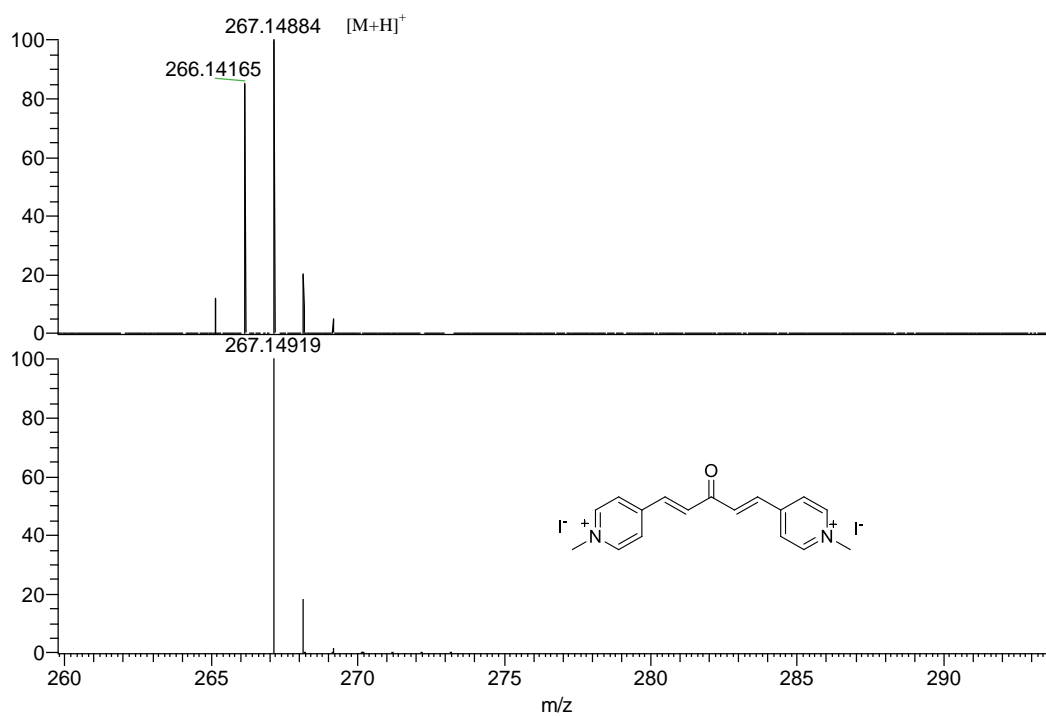


Příloha 48. Experimentální (nahore) a simulované (dole) HR-MALDI-MS spektrum sloučeniny 10.

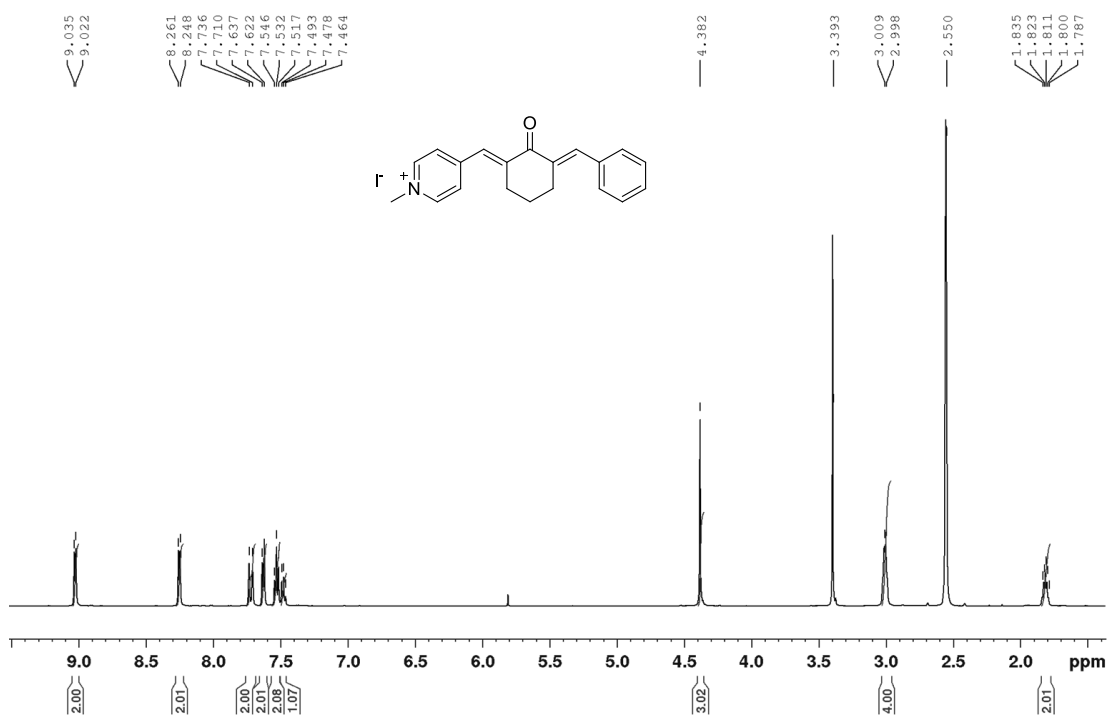
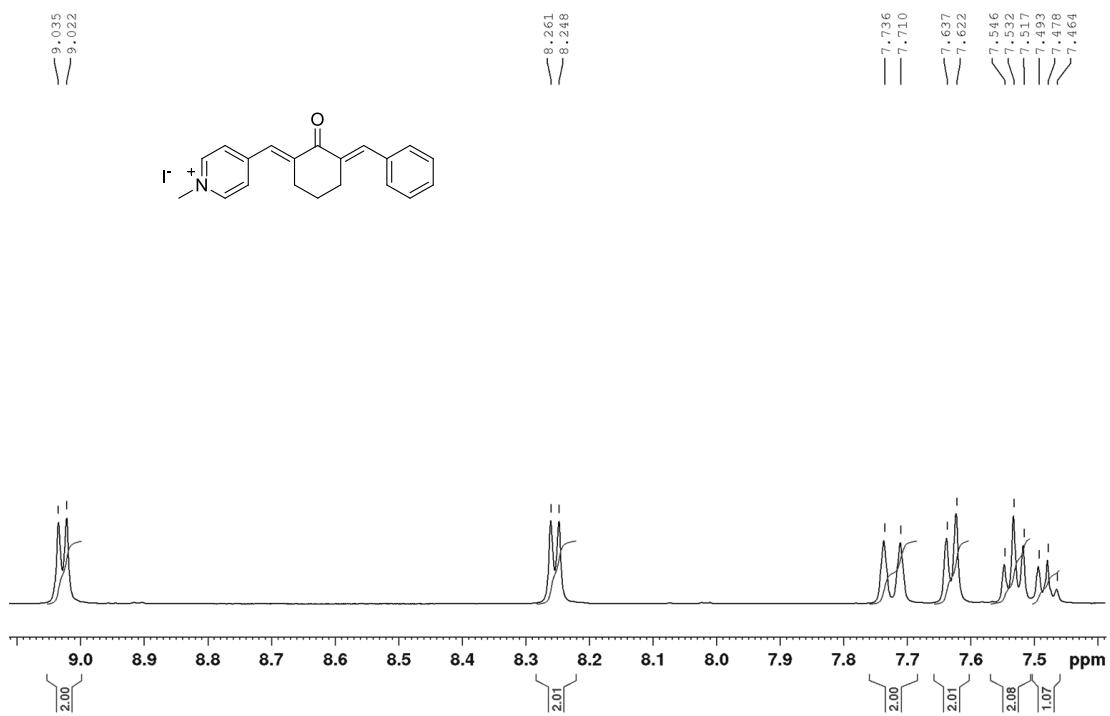
Příloha 49. $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, d_6 -DMSO, 25 °C) spektrum sloučeniny 11.Příloha 50. $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, d_6 -DMSO, 25 °C) spektrum sloučeniny 11.

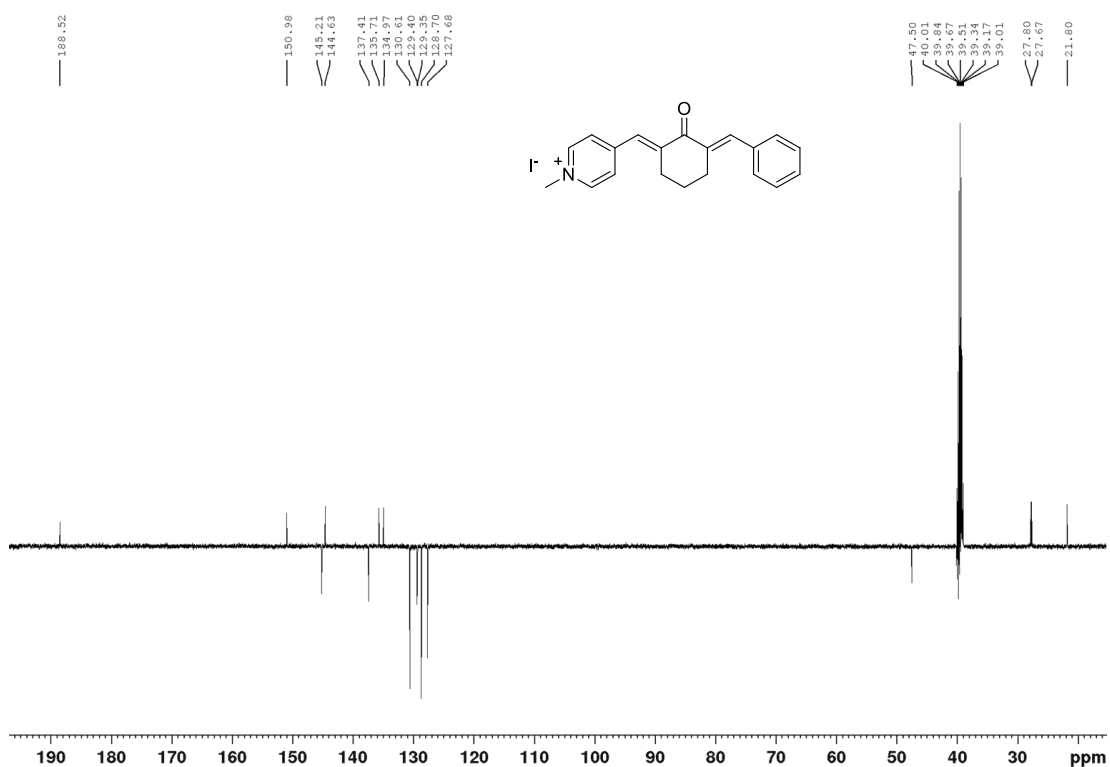


Příloha 51. IČ spektrum sloučeniny 11.

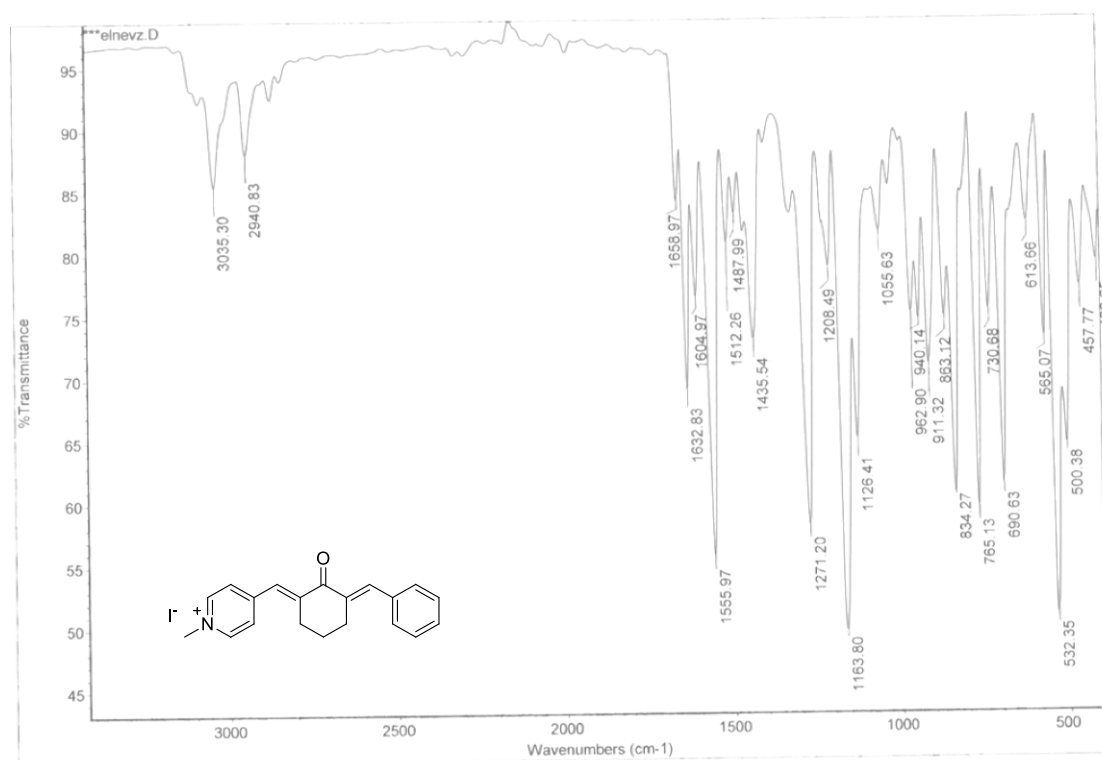


Příloha 52. Experimentální (nahore) a simulované (dole) HR-MALDI-MS spektrum sloučeniny 11.

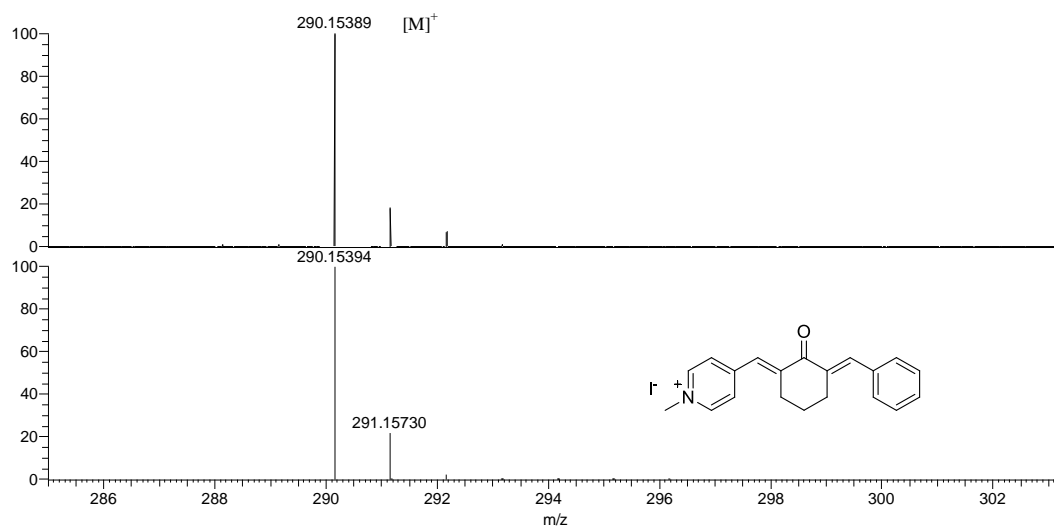
Příloha 53. ¹H-NMR (500 MHz, *d*₆-DMSO, 25 °C) spektrum sloučeniny **12**.Příloha 54. ¹H-NMR (500 MHz, *d*₆-DMSO, 25 °C) spektrum sloučeniny **12** - detail oblasti 7,4–9,5 ppm.



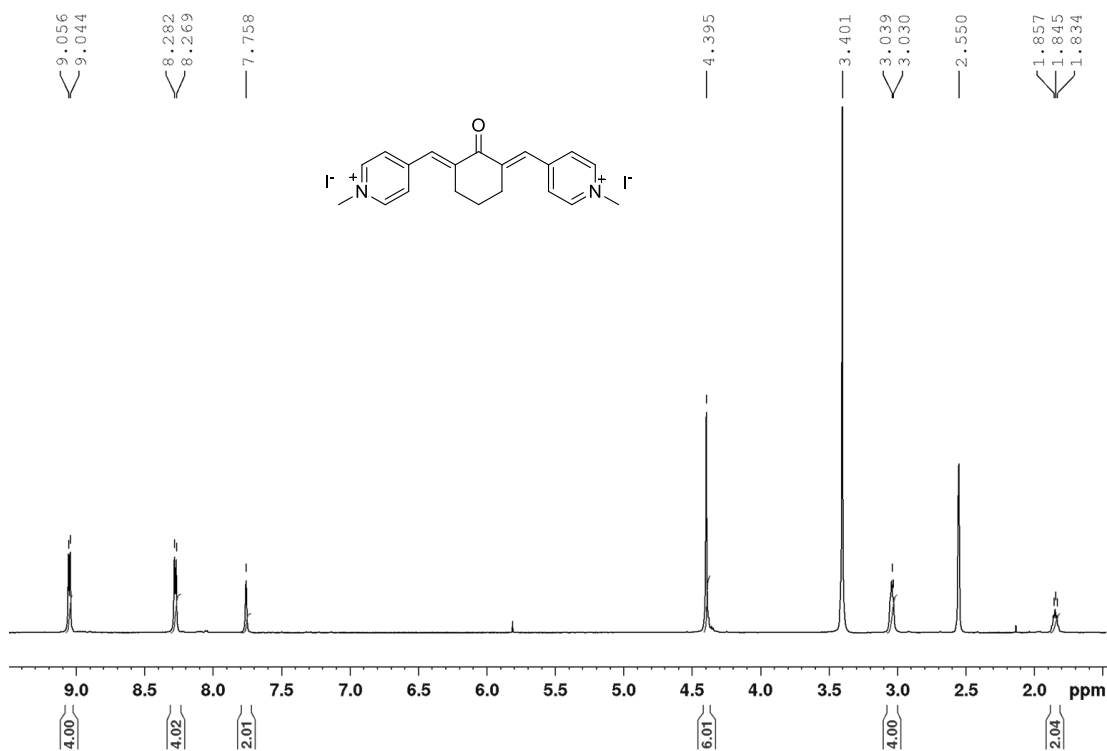
Příloha 55. ¹³C-NMR (125 MHz, *d*₆-DMSO, 25 °C) spektrum sloučeniny 12.



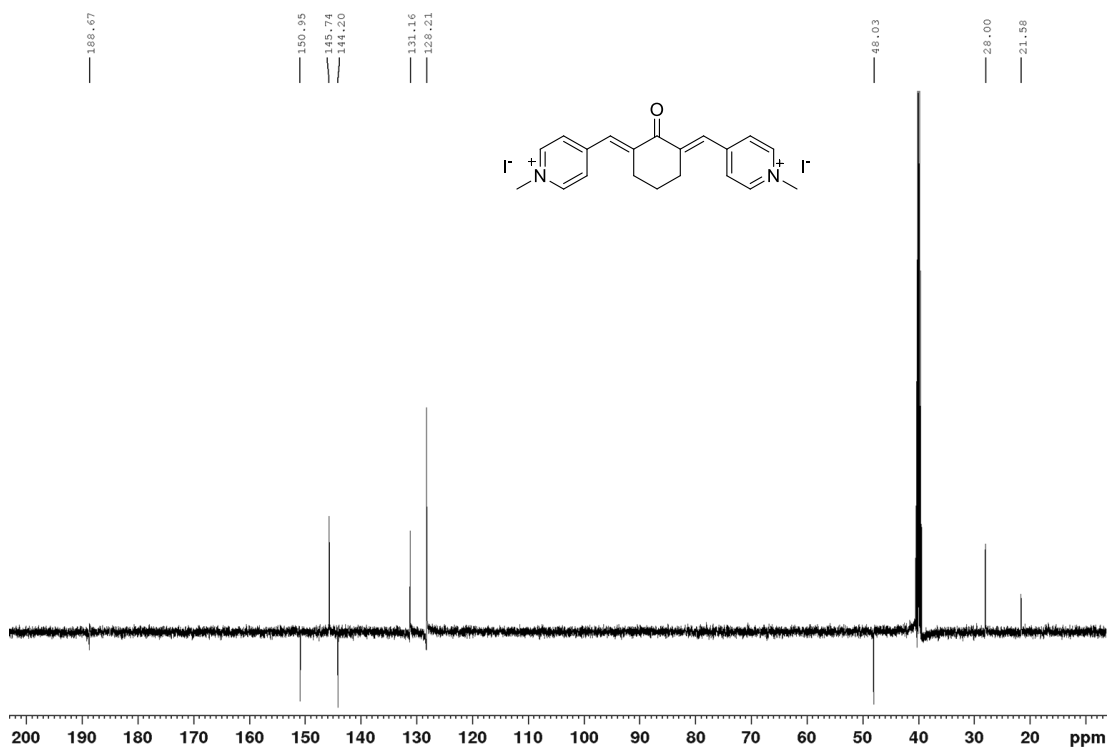
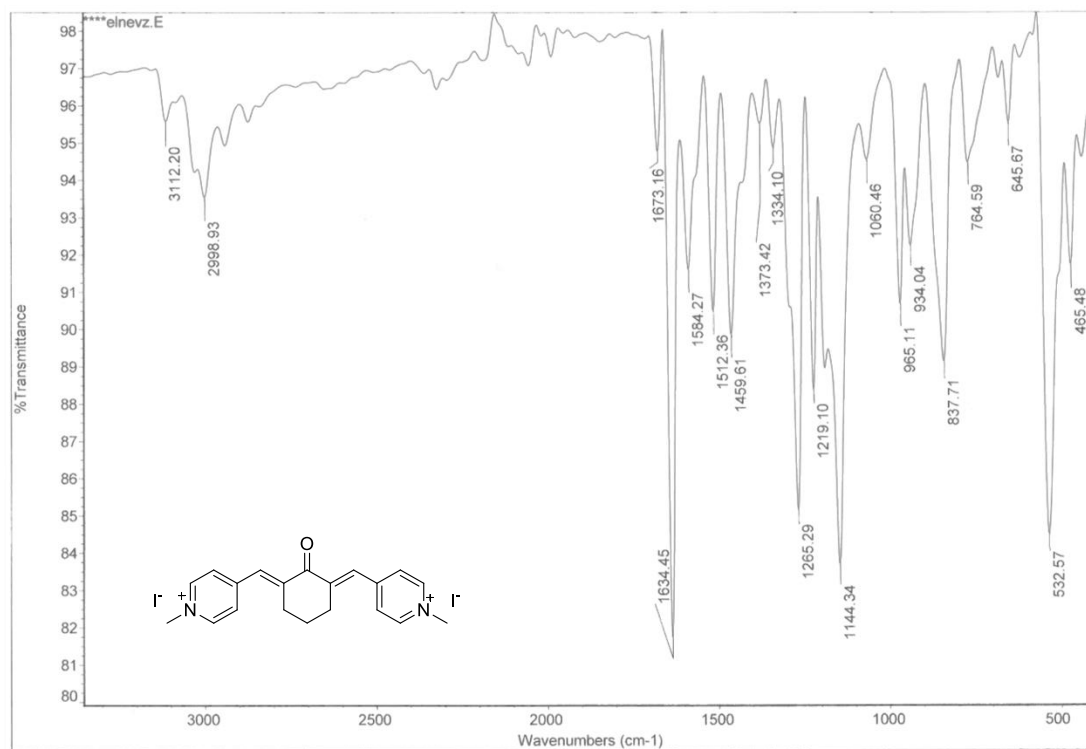
Příloha 56. IČ spektrum sloučeniny 12.



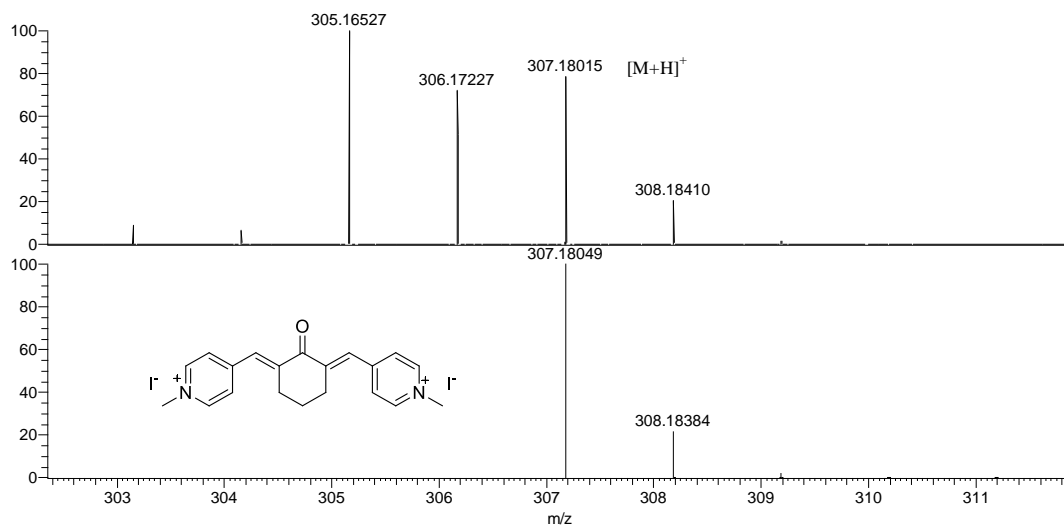
Příloha 57. Experimentální (nahore) a simulované (dole) HR-MALDI-MS spektrum sloučeniny 12.



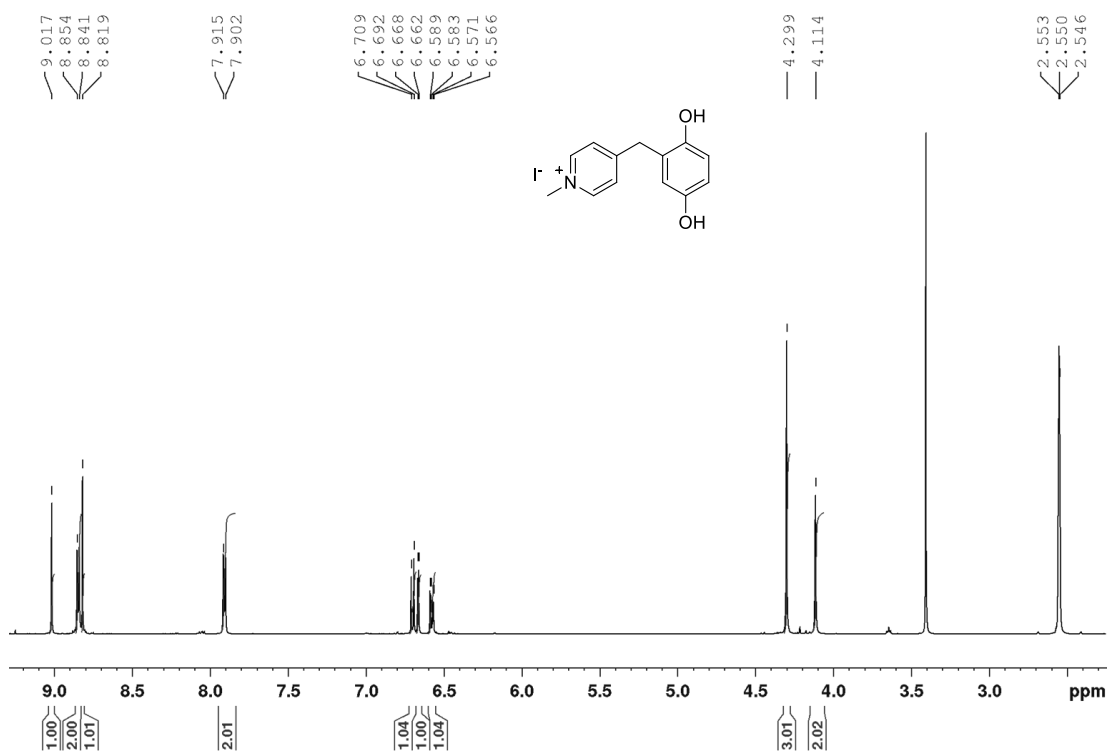
Příloha 58. $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, d_6 -DMSO, 25 °C) spektrum sloučeniny 13.

Příloha 59. ^{13}C -NMR (125 MHz, d_6 -DMSO, 25 °C) spektrum sloučeniny 13.

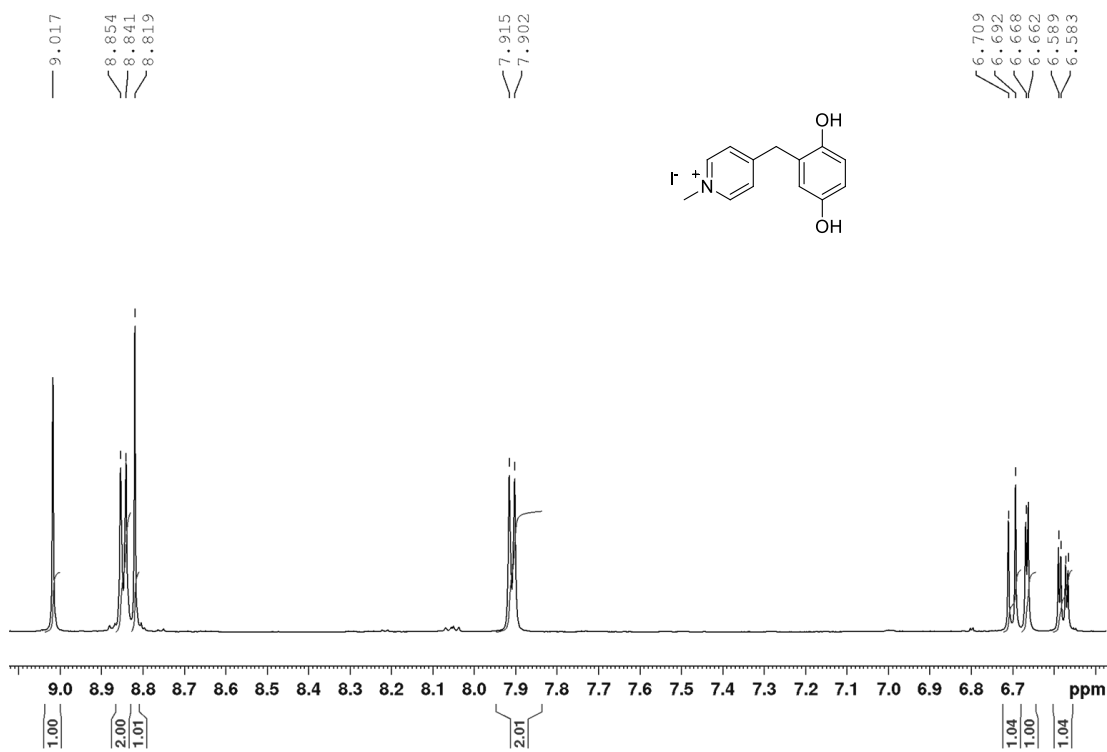
Příloha 60. IČ spektrum sloučeniny 13.



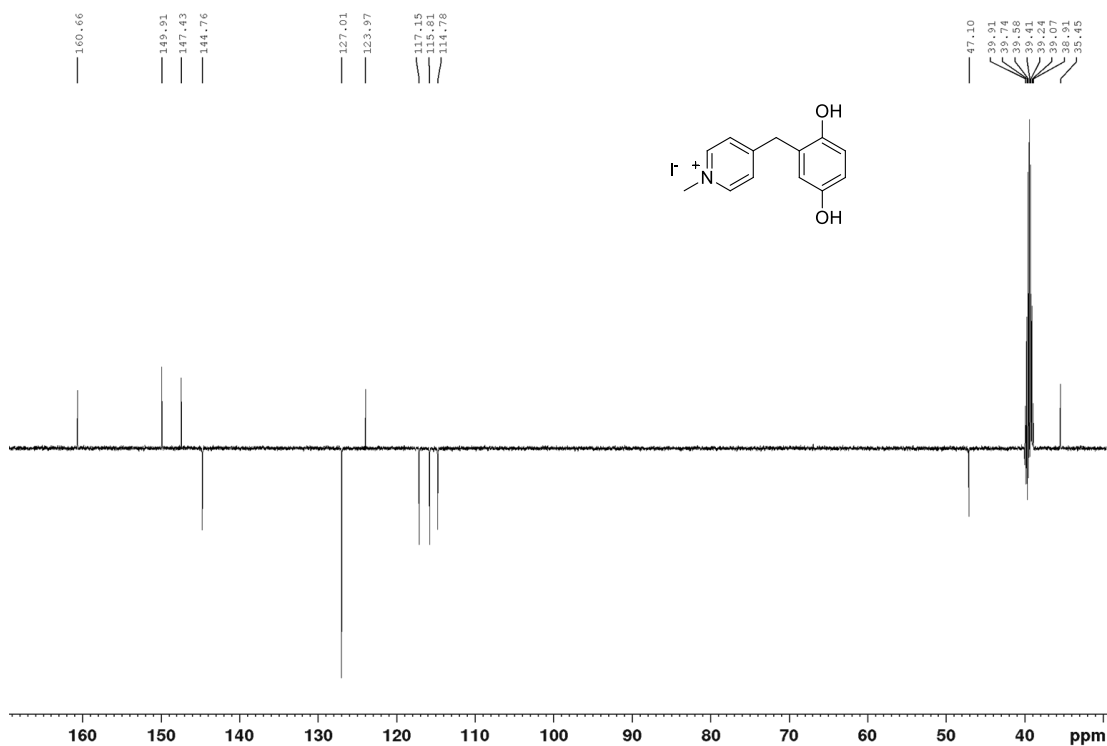
Příloha 61. Experimentální (nahore) a simulované (dole) HR-MALDI-MS spektrum sloučeniny **13**.



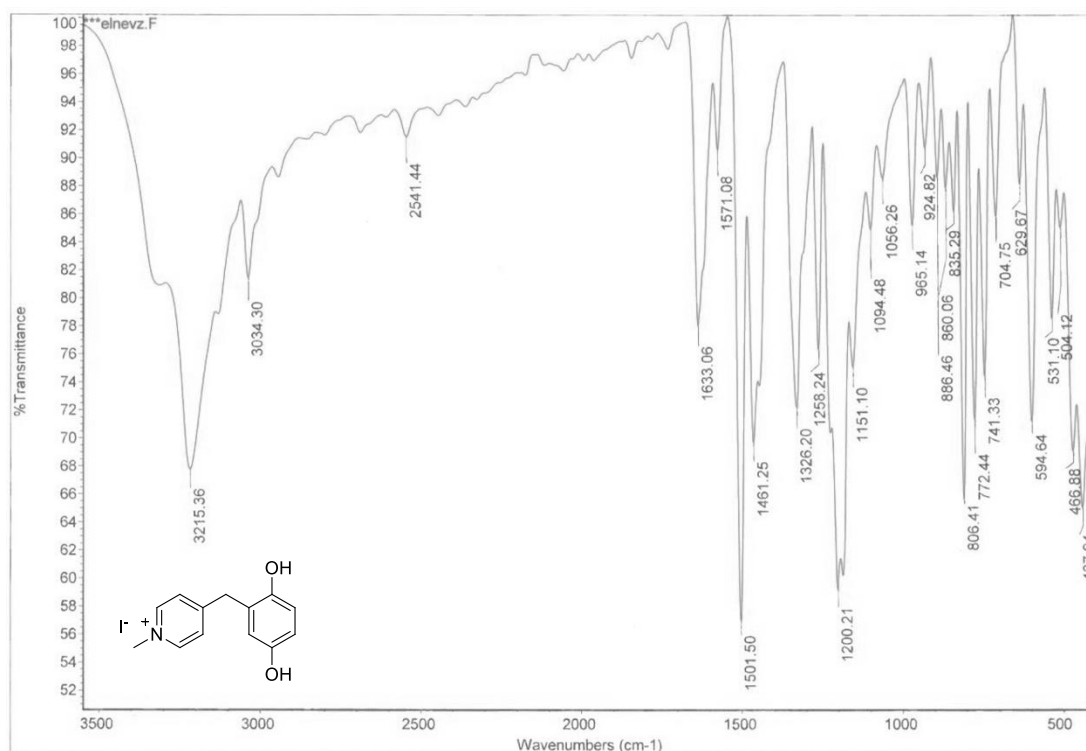
Příloha 62. ¹H-NMR (500 MHz, *d*₆-DMSO, 25 °C) spektrum sloučeniny **14**.



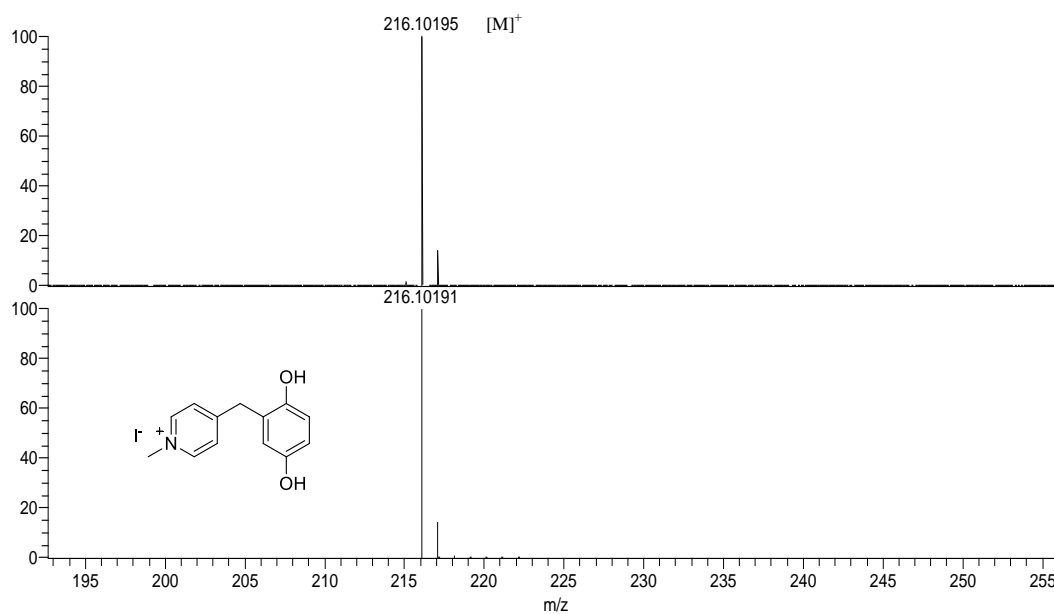
Příloha 63. ¹H-NMR (500 MHz, *d*₆-DMSO, 25 °C) spektrum sloučeniny **14** - detail oblasti 6,5–9,1 ppm.



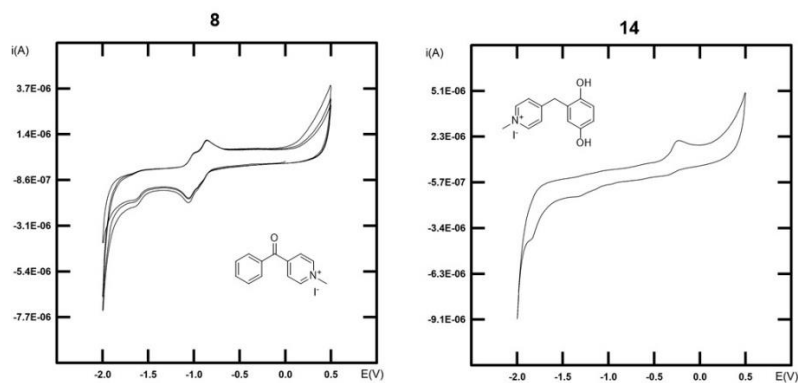
Příloha 64. ¹³C-NMR (125 MHz, *d*₆-DMSO, 25 °C) spektrum sloučeniny **14**.



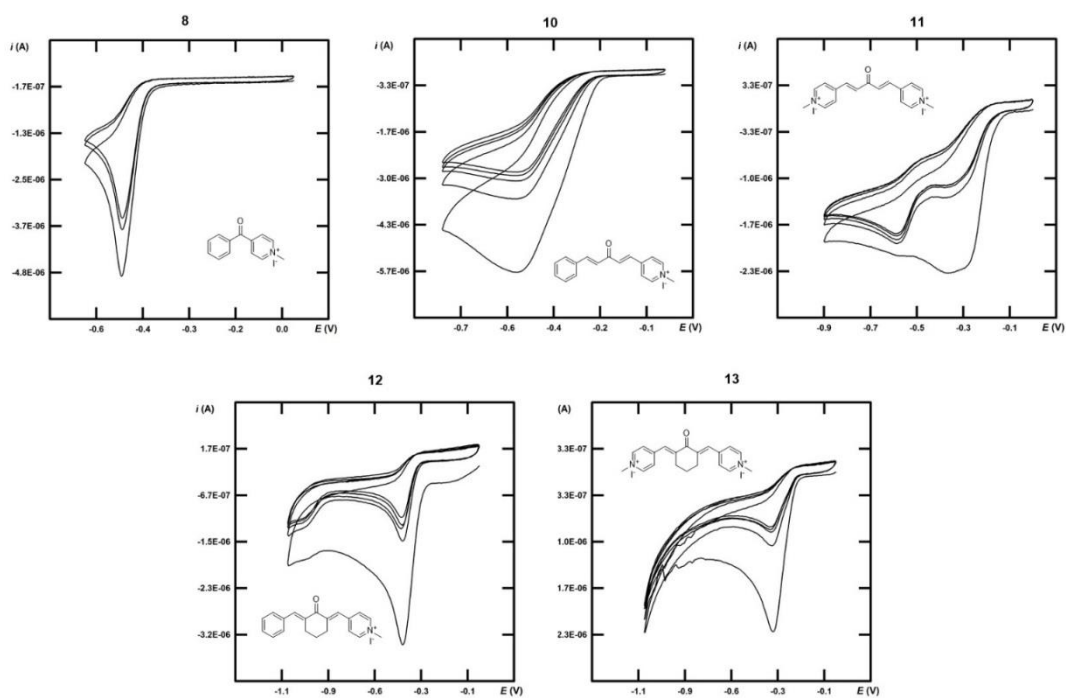
Příloha 65. IČ spektrum sloučeniny 14.



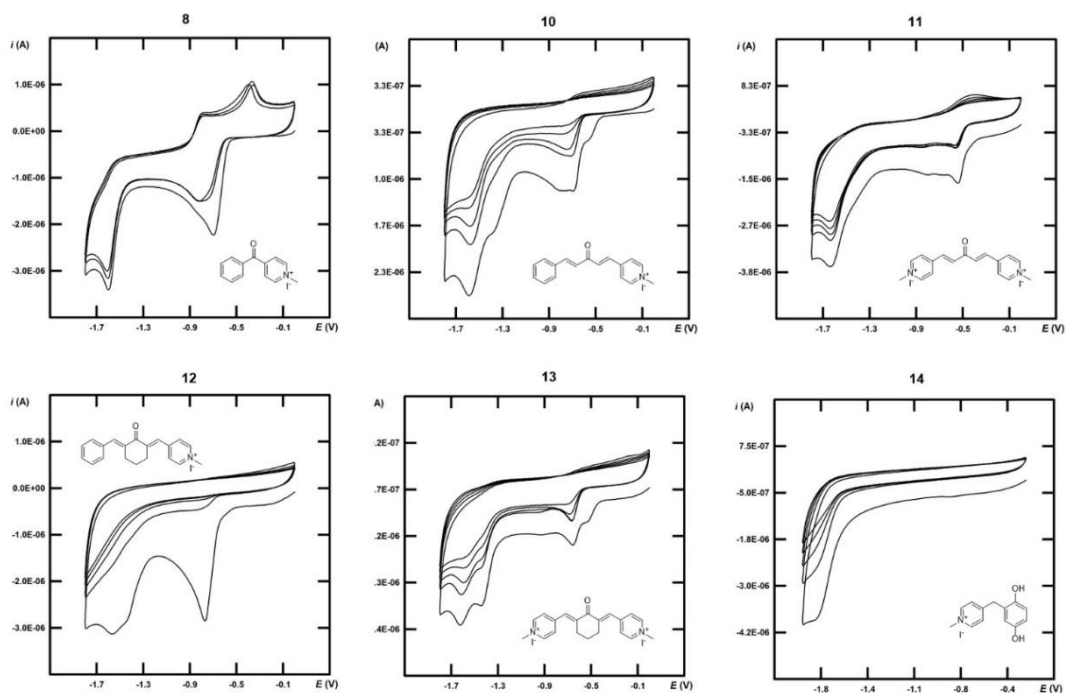
Příloha 66. Experimentální (nahore) a simulované (dole) HR-MALDI-MS spektrum sloučeniny 14.



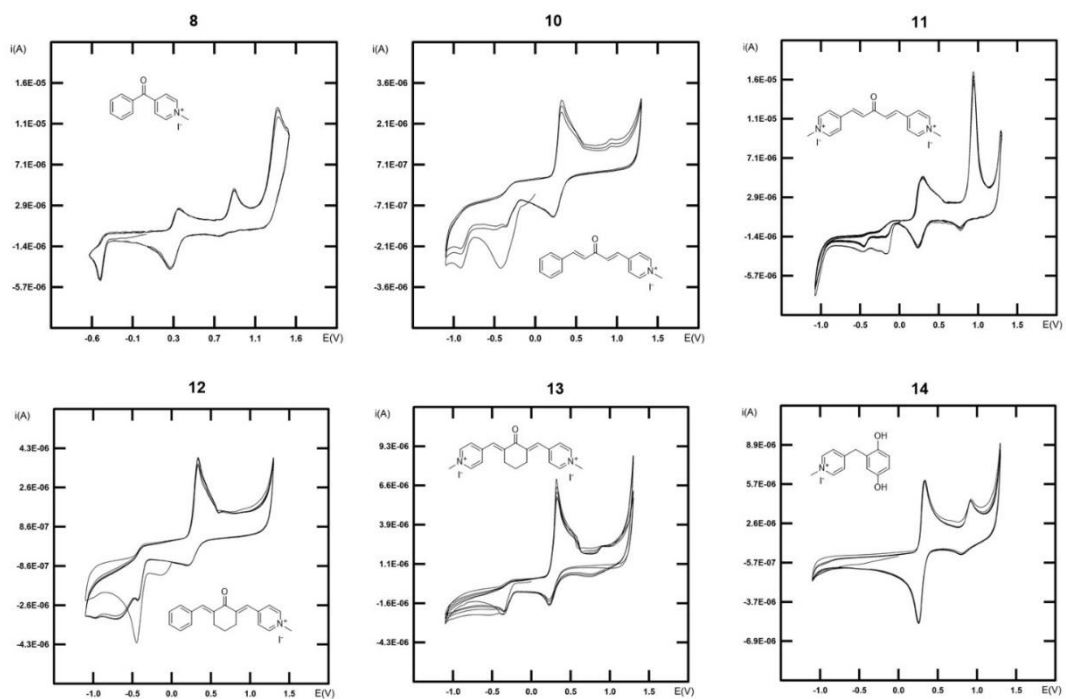
Příloha 67. Cyklické voltamogramy sloučenin **8** a **14** získané při skenovací rychlosti $100 \text{ m} \times \text{V} \times \text{s}^{-1}$ v 1 M NaOH jako pracovním elektrolytu.



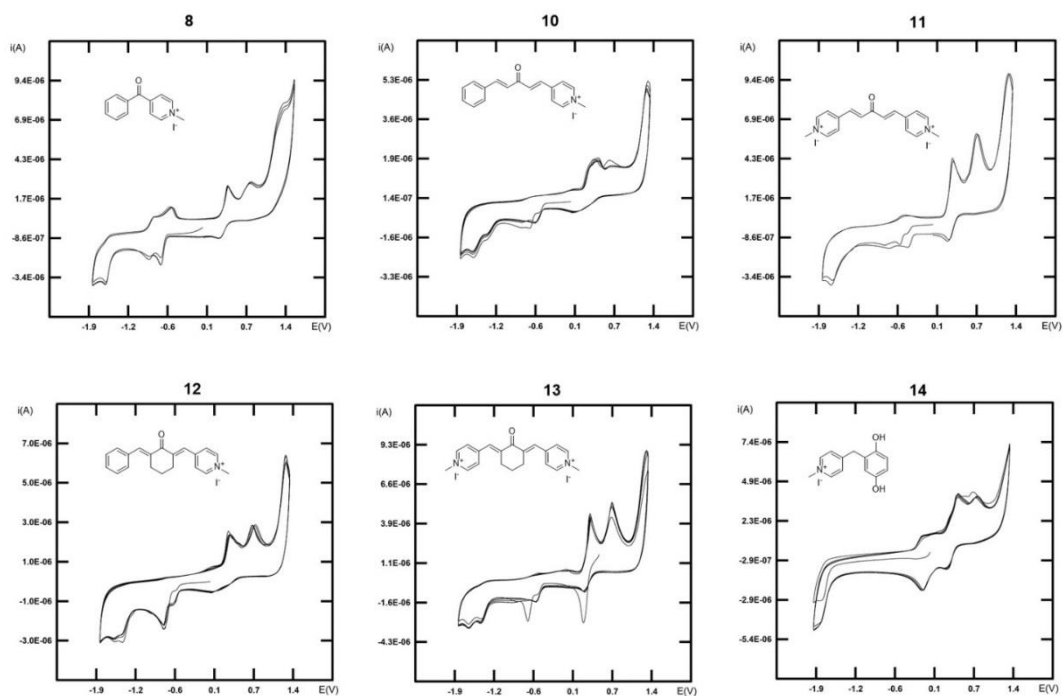
Příloha 68. Cyklické voltamogramy zachycující redukcí sloučenin **8** a **10–13** v potenciálovém okně 0 až $-1,1 \text{ V}$ při skenovací rychlosti $100 \text{ m} \times \text{V} \times \text{s}^{-1}$ v 1 M H_2SO_4 jako pracovním elektrolytu.



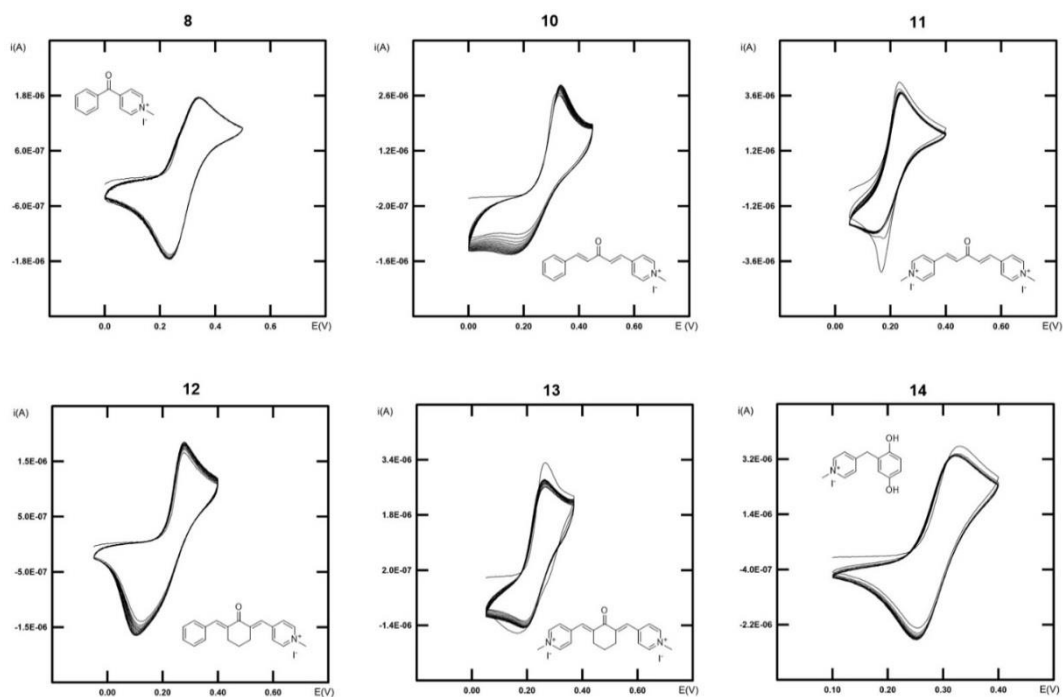
Příloha 69. Cyklické voltamogramy zachycující redukcí sloučenin **8** a **10–14** v potenciálovém okně 0 až $-1,8$ V při skenovací rychlosti $100 \text{ m} \times \text{V} \times \text{s}^{-1}$ v $1 \text{ M Na}_2\text{SO}_4$ jako pracovním elektrolytu.



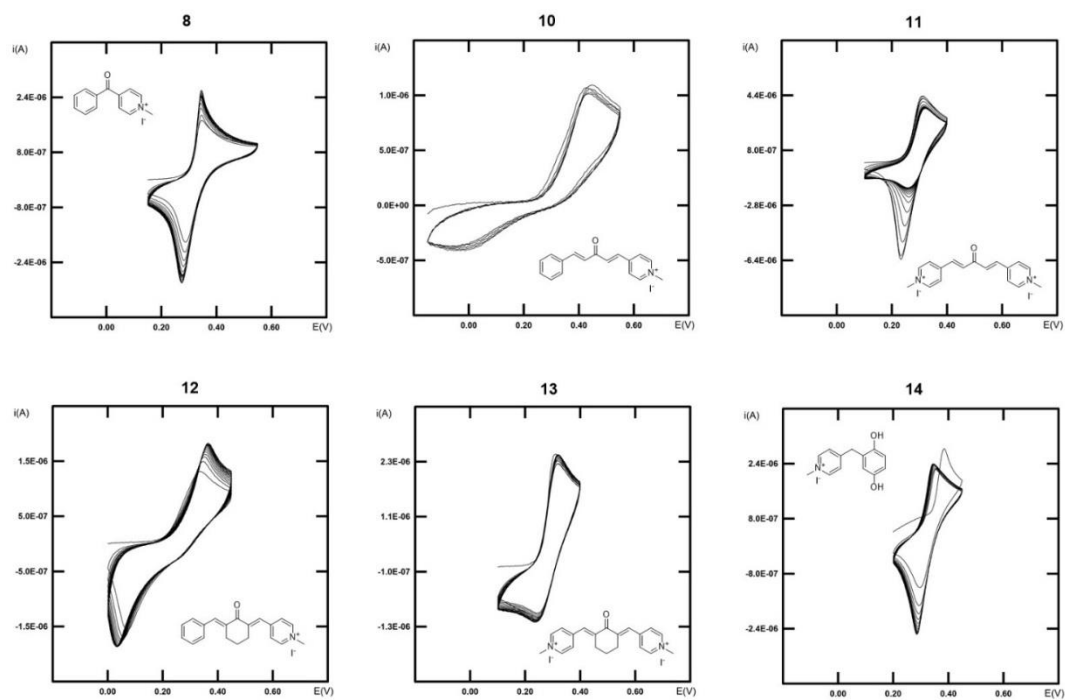
Příloha 70. Cyklické voltamogramy sloučenin **8** a **10–14** získané při skenovací rychlosti $100 \text{ m} \times \text{V} \times \text{s}^{-1}$ v celém potenciálovém okně $1 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ jako pracovním elektrolytu.



Příloha 71. Cyklické voltamogramy sloučenin **8** a **10–14** získané při skenovací rychlosti $100 \text{ m} \times \text{V} \times \text{s}^{-1}$ v celém potenciálovém okně $1 \text{ M Na}_2\text{SO}_4$ jako pracovním elektrolytu.



Příloha 72. Cyklické voltamogramy reverzibilní oxidace I^-/I_3^- u sloučenin **8** a **10–14** získané po 15 cyklech při skenovací rychlosti $50 \text{ m} \times \text{V} \times \text{s}^{-1}$ v $1 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ jako pracovním elektrolytu.



Příloha 73. Cyklické voltamogramy reverzibilní oxidace I^-/I_3^- u sloučenin **8** a **10–14** získané po 15 cyklech při skenovací rychlosti $50 \text{ mV} \times \text{s}^{-1}$ v 1 M Na_2SO_4 jako pracovním elektrolytu.

Údaje pro knihovnickou databázi

Název práce	Pyridinium funkcionalizované karbonylové sloučeniny jako elektrolyty pro redoxní průtočné baterie
Autor práce	Bc. Eliška Nečasová
Obor	Organická chemie
Rok obhajoby	2019
Vedoucí práce	prof. Ing. Filip Bureš, Ph.D.
Anotace	<p>Byla provedena literární rešerše zaměřená na přípravu organických elektrolytů pro redoxní průtočné baterie, která byla soustředěna především na konjugované karbonylové sloučeniny nesoucí pyridylový resp. pyridiniový zbytek. Diskutovány byly základní parametry redoxních průtočných baterií, jednotlivé třídy elektrolytů a rovněž možnost jejich solubilizace ve vodném prostředí. V experimentální části bylo co nejjednodušší cestou, která zahrnovala adici organokovové sloučeniny a/nebo bazicky či kyselou katalyzovanou aldolovou kondenzací, připraveno šest derivátů pyridinu se systematicky měněnou strukturou. Ty byly následně <i>N</i>-methylovány na cílové pyridiniové soli. Základní redoxní vlastnosti všech cílových sloučenin byly studovány prostřednictvím cyklické voltametrie a byly vyvozeny vztahy typu struktura-vlastnosti. Byla rovněž studována rozpustnost pyridiniových solí ve vodě. Struktura a čistota připravených sloučenin a meziproductů byla potvrzena pomocí všech dostupných analytických metod, strukturní analýza byla demonstrována na vybraných derivátech.</p>
Klíčová slova	redoxní průtočná baterie; organický elektrolyt; karbonylová sloučenina; pyridin; cyklická voltametrie