

Univerzita Pardubice
Fakulta chemicko-technologická

**Laktámy jako redoxní systémy pro organické
průtočné baterie**

Kamil Rak

Bakalářská práce

2018

Univerzita Pardubice
Fakulta chemicko-technologická
Akademický rok: 2017/2018

ZADÁNÍ BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

(PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

Jméno a příjmení: **Kamil Rak**
Osobní číslo: **C15060**
Studijní program: **B2802 Chemie a technická chemie**
Studijní obor: **Chemie a technická chemie**
Název tématu: **Laktámy jako redoxní systémy pro organické průtočné baterie**
Zadávací 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 příprav a využití cyklických karbonylových sloučenin pro organické průtočné baterie.
2. Vhodným postupem připravte alespoň dvě takové sloučeniny.
3. Sepište závěrečnou zprávu.

Rozsah grafických prací:

Rozsah pracovní zprávy:

Forma zpracování bakalářské práce: **tištěná**

Seznam odborné literatury:

Všechna dostupná chemická literatura.

Vedoucí bakalářské práce:

Ing. Milan Klikar

Ústav organické chemie a technologie

Datum zadání bakalářské práce: **28. února 2018**

Termín odevzdání bakalářské práce: **3. července 2018**



prof. Ing. Petr Kalenda, CSc.
děkan

L.S.



prof. Ing. Miloš Sedlák, DrSc.
vedoucí katedry

Prohlašuji:

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

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

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

V Pardubicích dne 18. 6. 2018

Kamil Rak

PODĚKOVÁNÍ

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

ANOTACE

Redoxní průtočné baterie patří mezi zařízení potenciálně využitelné v průmyslovém měřítku, a to ve spojení se solárními nebo větrnými elektrárnami. Tato práce se zabývá organickými redoxně-aktivními materiály, které mohou být v těchto zařízeních účinně využity, přičemž se soustředí zejména na heterocyklické sloučeniny obsahující redoxně-aktivní karbonylové skupiny. V rámci experimentální části byly proto připraveny čtyři finální redoxně-aktivní molekuly obsahující laktámové funkční uspořádání a vhodné solubilizující skupiny. Struktura a čistota těchto redoxních sloučenin byla ověřena pomocí bodů tání, ^1H a ^{13}C NMR spektroskopie, HR-MALDI spektrometrie, IČ spektroskopie či elementární analýzou. Rovněž byla stanovena jejich rozpustnost ve vodě při 25 °C.

KLÍČOVÁ SLOVA

Redoxní průtočná baterie, organická průtočná baterie, elektrochemický článek, anolyt, katolyt, redoxně-aktivní materiál, karbonylová skupina.

TITLE

Lactams as redox species for redox flow batteries.

ANNOTATION

Redox flow battery is a device that may be used industrially in conjunction with solar or wind power plants. In this bachelor work, I present redox-active materials, that could potentially be used in such batteries. This work focuses on heterocyclic compounds containing redox-active carbonyl groups. In the experimental part, four final redox-active molecules containing lactam ring and solubilizing functional groups were prepared. The structure and purity of target compounds were verified by measuring the melting point, ^1H and ^{13}C -NMR spectroscopy, HR-MALDI spectrometry and elemental analysis. Also, the solubility in water at temperature 25 °C was measured.

KEYWORDS

Redox flow battery, organic flow battery, electrochemical cell, anolyte, catholyte, redox-active material, carbonyl group.

CÍLE PRÁCE

- Provést literární rešerši příprav a využití cyklických karbonylových sloučenin pro organické průtočné baterie.
- Vhodným postupem připravit alespoň dvě takové sloučeniny a ověřit jejich strukturu, čistotu a rozpustnost dostupnými analytickými metodami.
- Sepsat závěrečnou zprávu.

OBSAH

0	ÚVOD	15
1	TEORETICKÁ ČÁST	16
1.1	Obecná charakteristika redoxních průtočných baterií	17
1.2	Historie redoxních průtočných baterií	19
1.3	Jednotlivé části redoxní průtočné baterie.....	19
1.3.1	Separátory	19
1.3.2	Elektrody.....	20
1.3.3	Redoxně-aktivní materiály a rozpouštědla	20
1.4	Výhody a nevýhody redoxních průtočných baterií.....	21
1.5	Nevodné redoxní průtočné baterie	22
1.6	Vodné redoxní průtočné baterie.....	22
1.7	Používané organické redoxní materiály pro redoxní průtočné baterie	23
1.7.1	Redoxní materiály na bázi TEMPO.....	23
1.7.2	Redoxní materiály na bázi alkoxybenzenu	23
1.7.3	Redoxní materiály na bázi heteroaromátů	24
1.7.4	Redoxní materiály na bázi metallocenů.....	24
1.7.5	Redoxní materiály na bázi polymerů	25
1.7.6	Redoxní karbonylové sloučeniny na bázi chinonů pro RPB	25
1.7.7	Redoxní heterocyklické karbonylové sloučeniny pro RPB	28
2	EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST	32
2.1	Obecné metody	32
2.2	Příprava imidazolidin-2,4,5-trionu 28 (kyselina parabanová)	32
2.3	Příprava 2-sulfanylidenimidazolidin-4,5-dionu 30 (kyselina thioparabanová)	33
2.4	Příprava 2,2'-(2,4,5-trioxoimidazolidin-1,3-diyl)diethanové kyseliny 36	34
2.4.1	Příprava <i>N,N'</i> -disubstituované močoviny 33	34
2.4.2	Cyklizační kondenzace vedoucí k diesteru imidazolidin-2,4,5-trionu 35	35
2.4.3	Hydrolyza diesteru imidazolidin-2,4,5-trionu 35	36
2.5	Příprava (5-oxo-2-sulfanylidenimidazolidin-1-yl)ethanové kyseliny 39	37
2.5.1	Příprava esteru 2-thiohydantoinu 38	37

2.5.2	Hydrolýza esteru 2-thiohydantoinu 38	38
3	VÝSLEDKY A DISKUZE	39
3.1	Úvodní shrnutí	39
3.2	Zhodnocení syntézy cílových sloučenin 28, 30, 36 a 39	40
3.3	Stanovení rozpustnosti cílových sloučenin ve vodě	42
4	ZÁVĚR	44
5	LITERATURA	45
6	PŘÍLOHY	48

SEZNAM OBRÁZKŮ

Obrázek 1 – Obecné schéma redoxní průtočné baterie.....	17
Obrázek 2 – Vybrané deriváty TEMPO testované v RPB.....	23
Obrázek 3 – Vybrané deriváty alkoxybenzenu testované v RPB.	23
Obrázek 4 – Vybrané deriváty pyridinu/pyridinia testované v RPB.	24
Obrázek 5 – Vybrané deriváty ferrocenu testované v RPB.	25
Obrázek 6 – Vybrané polymerní materiály testované v RPB.	25
Obrázek 7 – Schéma redoxního děje v AQDS/Br ₂ redoxní průtočné baterie.	26
Obrázek 8 – Vybrané deriváty (hydro)chinonů testované v RPB.	27
Obrázek 9 – Redoxní průběh pro tiron/Pb redoxní průtočnou baterii.	27
Obrázek 10 – Průběh redoxní reakce v BQDS/ARS redoxní průtočné baterii.	28
Obrázek 11 – Vybraní zástupci redoxních heterocyklických karbonylových sloučenin pro RPB.....	29
Obrázek 12 – Redoxní průběh u vybrané nevodné RPB založené na ftalimidu 20.....	29

SEZNAM TABULEK

Tabulka 1 – Porovnání parametrů vybraných vodných RPB.	31
Tabulka 2 – Fyzikální hodnoty sloučenin při přípravě produktu 28	33
Tabulka 3 – Fyzikální hodnoty sloučenin při přípravě produktu 30	34
Tabulka 4 – Fyzikální hodnoty sloučenin při přípravě produktu 33	35
Tabulka 5 – Fyzikální hodnoty sloučenin při přípravě produktu 35	36
Tabulka 6 – Fyzikální hodnoty sloučenin při přípravě produktu 36	36
Tabulka 7 – Fyzikální hodnoty sloučenin při přípravě produktu 38	37
Tabulka 8 – Fyzikální hodnoty sloučenin při přípravě produktu 39	38
Tabulka 9 – Průměrné hodnoty rozpustnosti cílových molekul 28, 30, 36 a 39	43

SEZNAM SCHÉMÁT

Schéma 1 – Příprava kyseliny parabanové 28	32
Schéma 2 – Příprava kyseliny thioparabanové 30	33
Schéma 3 – Příprava <i>N,N'</i> -disubstituované močoviny 33	34
Schéma 4 – Příprava diesteru imidazolidin-2,4,5-trionu 35	35
Schéma 5 – Hydrolýza diesteru 35 vedoucí k cílové sloučenině 36	36
Schéma 6 – Příprava esteru 2-thiohydantoinu 38	37
Schéma 7 – Hydrolýza esteru 2-thiohydantoinu vedoucí k finální sloučenině 39	38
Schéma 8 – Shrnutí syntetických postupů vedoucích k cílovým sloučeninám 28, 30, 36 a 39	40
Schéma 9 – Neúspěšná syntetická cesta k derivátu 41	42

SEZNAM ROVNIC

Rovnice 1 – Výpočet elektrického výkonu RPB.	18
Rovnice 2 – Výpočet volumetrické kapacity RPB.	18
Rovnice 3 – Výpočet hustoty energie RPB.	18
Rovnice 4 – Výpočet Coulombické účinnosti RPB.	19

SEZNAM ZKRATEK

AQDS	9,10-antrachinon-2,7-disulfonová kyselina
ARS	3,4-dihydroxy-9,10-antrachinon-2-sulfonová kyselina
BP	bakalářská práce
BQDS	1,2-benzochinon-3,5-disulfonová kyselina
CE	coulombická účinnost
Cp	cyklopentadien(ylový)
DBMMB	2,5-di- <i>terc</i> -butyl-1-methoxy-4-[2'-methoxyethoxy]benzen
DCE	dichlorethan
DCM	dichlormethan
DME	dimethoxyethan
DMSO	dimethylsulfoxid
EtOAc	ethylacetát
FMN-Na	sodná sůl flavin mononukleotidu
FT-IR	infračervená spektroskopie s Fourierovou transformací
GC	plynová chromatografie
IČ	infračervené
MALDI	matrix-assisted laser desorption/ionization
MePh	<i>N</i> -methylftalimid
MS	hmotnostní spektrometrie
MV	methylviologen
RPB	redoxní průtočná baterie
TEMPO	2,2,6,6-tetramethylpiperidin-1-oxyl
Tiron	4,5-dibenzochinon-1,3-benzendisulfonát
TKEN	tetrahydroxyethylamonium
TKMP	tetrahydroxymethylfosfonium
UV	ultrafialové

ÚVOD

Tato práce se zabývá obecnou charakteristikou redoxních průtočných baterií, zejména pak redoxně-aktivními elektrolyty, které jsou základní komponentou těchto baterií. V minulosti byly využívány hlavně anorganické materiály, které mají své výhody, ale i řadu nevýhod. Proto se od nich postupně ustupuje ve snaze nahradit je materiály organickými, které jsou cenově dostupnější, nabízí větší flexibilitu pro úpravu redoxních vlastností a rovněž jsou ekologicky přijatelnější. Tato bakalářská práce se soustředí zejména na vodné průtočné baterie s organickými elektrolyty, které mají největší potenciál komerčně prorazit, neboť voda jako médium představuje nehořlavou, netoxickou, bezpečnou a levnou variantu vůči organickým rozpouštědlům. Ve vodných průtočných bateriích již byla testována řada organických redoxních elektrolytů. Mezi slibnou a široce zkoumanou oblast patří především chinony (zejména deriváty antrachinonu), které byly vůbec prvními organickými látkami využívanými v reálných průtočných bateriích. Od té doby jsou hledány a testovány další organické elektrolyty, především na bázi heterocyklických sloučenin, které by se svojí účinností, životností a elektrochemickou i kinetickou charakteristikou byly schopné konkurovat elektrolytům anorganickým.

V experimentální části této bakalářské práce bylo proto snahou připravit organické heterocyklické sloučeniny nesoucí redoxně-aktivní karbonylové skupiny. Celkově byly syntetizovány čtyři cílové molekuly na bázi pětičlenného cyklu s laktámovým funkčním uspořádáním. Společným prvkem při přípravě pak byla vzájemná cyklizační kondenzace mezi (ne)substituovanou (thio)močovinou a derivátem šŕavelové kyseliny. Cílové sloučeniny byly navíc designovány tak, aby obsahovaly vhodné solubilizující skupiny a tím byla zaručena jejich vysoká rozpustnost ve vodě. Přestože jsou dvě ze čtyř cílových molekul komerčně dostupné, jejich prodejní cena je zcela neadekvátní, neboť se je podařilo připravit z levných výchozích látek ve vysokých výtěžcích bez nutnosti složité purifikace. Navíc se podařilo tříkrokovou reakcí připravit i zcela novou, dosud nepopsanou finální sloučeninu v uspokojivém výtěžku. Struktura a čistota všech meziproductů i cílových sloučenin byla ověřena dostupnými analytickými metodami. Všechny tyto cílové sloučeniny navíc prokázaly velice dobrou rozpustnost ve vodě při 25 °C, což je činí potenciálně využitelnými ve vodných průtočných bateriích.

1 TEORETICKÁ ČÁST

V dnešní době je globální poptávka po elektrické energii uspokojena zejména díky fosilním palivům a jaderným elektrárnám. Tyto konvenční zdroje fungují velmi dobře a jsou využívány v celosvětovém měřítku již od začátku 19. století. Od této doby je však jejich obrovskou nevýhodou zásadní dopad na životní prostředí. Tepelné elektrárny spalující uhlí emitují nejen skleníkové plyny, ale rovněž těžké kovy a jemný poléhavý prach. Oxid uhličitý a další skleníkové plyny jsou však důvodem nežádoucí změny klimatu. Za poslední dvě staletí se např. koncentrace CO_2 v atmosféře zvýšila z 280 ppm na 404 ppm.¹ Jaderné elektrárny, které měly omezit spotřebu fosilních paliv, ale mají také své nevýhody, a zásoby jaderných zdrojů jsou stejně jako zásoby hnědého uhlí omezeny. Proto je v současné době největší snahou v oblasti energetiky využívat co nejvíce potenciál obnovitelných zdrojů energie jako je energie geotermální, solární, vodní či větrná. Získávání energie z geotermálních a vodních zdrojů je však vztaženo pouze na určité geografické oblasti a je tedy limitováno především omezenou dostupností a ekologickým dopadem na konkrétní území. Zdá se tedy, že využití solární a větrné energie je pro budoucnost energetiky nejlepší volbou. V posledních desetiletích již bylo postaveno velké množství solárních a větrných elektráren a očekává se další nárůst jejich popularity. Problémem je, že takto získaná elektrická energie je závislá na počasí a denním cyklu, je tedy proměnná, diskontinuální. Elektrické rozvodné sítě však na toto proměnné chování nejsou stavěny. Proto je třeba přebytek takto získané energie uložit a následně ji využívat dle aktuálních potřeb koncových odběratelů. Proto jsou pro překonání dočasných změn produkce a spotřeby elektrické energie z obnovitelných zdrojů vyvíjeny nové úložné jednotky. Obnovitelné zdroje energie je tedy třeba spojit s vhodným úložným systémem.^{2,3}

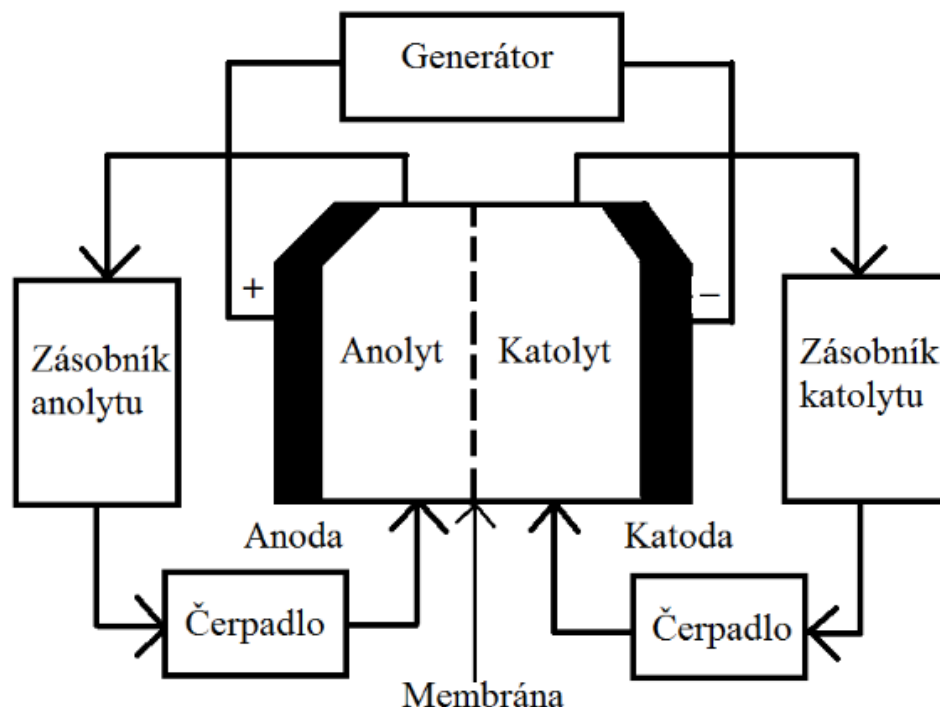
Jednou z možností úložného systému je využití tzv. redoxní průtočné baterie. Takováto zařízení uchovávají energii uvnitř externích nádrží a shromažďují ji nebo uvolňují tak,

že dochází k přeměně chemické energie v elektrickou. Takovéto redoxní baterie lze pak uplatnit např. v průmyslových budovách nebo domácnostech, kde mohou uchovávat proměnnou elektrickou energii vyrobenou solárními panely nebo větrnou turbínou. Tento způsob uchovávání energie je pak velmi podobný tomu, jaký využívají rostliny při fotosyntéze a buněčném dýchání.^{2,3}

1.1 Obecná charakteristika redoxních průtočných baterií

Základními částmi redoxní průtočné baterie (RPB) je tedy elektrochemický článek a dva externí zásobníky. Na rozdíl od tradičních baterií jsou roztoky elektrolytů uloženy právě v těchto zásobnících a do elektrochemického článku jsou čerpány pomocí čerpadel. Vlastní elektrochemický článek je složen ze dvou inertních elektrod a separační polopropustné membrány. Tato membrána není propustná pro redoxně-aktivní materiály, odděluje tedy obě elektrolytická média, avšak umožňuje zejména e^-/H^+ výměnu (obecně iontovou výměnu) mezi oběma redoxními médii (Obrázek 1). Redoxně-aktivní materiály tedy nejsou ve formě pevných elektrod, ale jsou rozpuštěny ve vhodném rozpouštědle ve formě elektrolytu, proto jsou nazývány jako „katolyty“ a „anolyty“.²

Při nabíjení RPB vnějším zdrojem elektrické energie (např. solárními články) je přivedeno na inertní elektrody vnější napětí, čímž v prostoru elektrochemického článku dochází k oxidaci katolytu/redukci anolytu a tím přeměně elektrické energie v chemickou, která je následně uskladněna v externích tancích (stav nabití baterie). Při vybíjení RPB dochází k opačnému procesu, tedy k samovolnému oxidačně-redukčnímu ději mezi anolytem a katolytem (e^-/H^+ výměna skrze membránu). Generovaná elektrická energie je skrze inertní elektrody odváděna do rozvodné sítě. Tento proces se neustále opakuje.²



Obrázek 1 – Obecné schéma redoxní průtočné baterie.

Nejčastěji měřenými fyzikálními charakteristikami RPB je její výkon, kapacita a hustota energie. Elektrický výkon je určen plochou inertních elektrod, hustota energie RPB je naopak dána objemem anolytu/katolytu.⁴ Zvyšování výkonu RPB lze tedy dosáhnout zvýšením povrchu inertních elektrod nebo zvýšením koncentrace redoxně-aktivních látek v elektrolytu.⁵ Elektrický výkon se dá vypočítat velmi jednoduše ze znalosti proudu a napětí viz *Rovnice 1*, kde P je elektrický výkon, U je elektrické napětí (resp. rozdíl potenciálů katolytu a anolytu) a I je elektrický proud. Jednotkou elektrického výkonu je watt. Podobně se dá počítat měrný výkon, což je výkon vztažený k pracovní ploše.

$$P = U \cdot I$$

Rovnice 1 – Výpočet elektrického výkonu RPB.

Volumetrická kapacita RPB indikuje množství náboje, které je možné uložit v určitém množství elektrolytu, viz *Rovnice 2*, kde C značí volumetrickou kapacitu, m značí hmotnost, n je počet vyměněných elektronů, F je Faradayova konstanta, M je molární hmotnost a V je objem.² Volumetrická kapacita je tedy závislá na množství redoxně-aktivního materiálu a na počtu vyměněných elektronů, které se účastní redoxního procesu. Nejčastěji používanou jednotkou je Ah^{-1} .

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

Rovnice 2 – Výpočet volumetrické kapacity RPB.

Hustota energie E je přímo úměrná kapacitě a napětí RPB, kdy základní jednotkou je Wh^{-1} (*Rovnice 3*). Hustota energie je závislá zejména na množství vyměněných elektronů, rozpustnosti redoxně-aktivního materiálu a potenciálovém rozdílu mezi katolytem a anolytem. Při výběru redoxně-aktivního materiálu hraje tedy jeho vysoká rozpustnost klíčovou roli. Rovněž by se měla brát v potaz i molekulové hmotnosti elektrolytů, neboť malé molekuly spíše zaručují díky rychlé kinetice redox děje dosažení vysokých hustot energie. Důležitý je také redoxní potenciál. Abychom dosáhli maximálního potenciálového výkonu, měl by se potenciál anolytu a katolytu nacházet blízko mezní hodnotě operačního potenciálu rozpouštědla.

$$E = C \cdot U$$

Rovnice 3 – Výpočet hustoty energie RPB.

Coulombická účinnost (proudová, Faradayova) je dalším důležitým parametrem pro určení výkonu baterie. Coulombická účinnost (CE) se dá počítat s použitím stejné metody jako pro konvenční baterie určením množství vydaného náboje při vybíjecím procesu Q_D na množství dodaného náboje v nabíjecím procesu Q_C , viz *Rovnice 4*.

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

Rovnice 4 – Výpočet Coulombické účinnosti RPB.

CE se po vynásobení 100 udává v %. Ideální by bylo dosažení limitní hodnoty 100 %. Reálně je dosahováno nižších účinností, což je dáno částečným nežádoucím přechodem redoxního materiálu skrze membránu a ireverzibilitou redoxní reakce. Vysoká CE je však nezbytná, proto se používají vysoce selektivní membrány, které jsou drahé, ale úspěšně brání průchodu redoxního materiálu.⁶

1.2 Historie redoxních průtočných baterií

První typ průtočné baterie patentoval Kangro⁷ v roce 1949. Tento systém využíval síran chromitý jako katolyt i anolyt a kyselinu sírovou jako pomocný elektrolyt. Výzkum RPB pak dále pokračoval v 70. letech 20. století. První moderní RPB byly konstruovány L. Thallerem v laboratořích NASA. Tato energická úložiště na bázi Fe-Cr redox systémů byla využívána pro uchovávání solární energie.⁸ První RPB systémy však rychle ztrácely svoji kapacitu v důsledku průchodu redoxního materiálu skrze membránu, neboť tehdy neexistovaly membrány, které by měly potřebnou selektivitu. Postupem času docházelo k vylepšování vlastností polopropustných membrán a tím k nárůstu zájmu o RPB využívající redoxně-aktivní materiály na bázi přechodných kovů. V dnešní době jsou populární především vanadové redoxní průtočné baterie, využívající čtyř možných oxidačních stavů vanadu. Přes řadu výhod (dlouhá životnost, vysoká hustota energie) je však zřejmým nedostatkem RPB na bázi kovů jejich nedostupnost, vysoká cena a toxicita. Navíc tyto baterie často využívají brom jako redoxní protějšek ke kovovým iontům a operují v silně kyselém prostředí. Proto se nyní výzkum ubírá směrem vedoucím k redoxním materiálům na bázi čistě organických látek. Průtočné organické redoxní baterie jsou tedy poměrně novou technologií, jejímž průkopníkem byla především skupina M. J. Azize.⁹ Organické RPB představují v současné době bezpečnou, levnou a ekologickou variantu k uchovávání elektrické energie.²

1.3 Jednotlivé části redoxní průtočné baterie

1.3.1 Separátory

K zabránění kontaktu obou redoxně-aktivních elektrolytů se používají separátory na bázi semipermeabilních membrán. Ideální membrána umožňuje rychlou iontovou výměnu a transport pomocného elektrolytu, znemožňuje však průchod redoxního materiálu. Když

elektrochemicky aktivní materiál difunduje přes separátor, výrazně tím snižuje účinnost RPB. Proto je separátor s vysokou molekulární selektivitou v RPB zcela nezbytný. Membrána musí mít póry v řádu desetin až jednotek nm, proto nelze použít levné polyethylenové a polypropylenové membrány, které mají póry široké okolo 50 nm. Kromě správné velikosti pórů musí membrána umožňovat také transport iontů s dostatečnou rychlostí. Důležitá je rovněž mechanická odolnost a chemická inertnost membrány. Zanesení membrány opět totiž snižuje výkon RPB.^{2,6}

Nejvíce používanou membránou je Nafion, což je sulfonovaný polymer tetrafluoroethylenu. Složitá struktura Nafionu však vyžaduje náročný výrobní proces, což znemožňuje jeho širší použití. Dalším zajímavým typem membrány je dialyzační membrána, která je mnohem levnější než Nafion a její póry mají velikost od 1 do 10 nm.²

1.3.2 Elektrody

Elektrody v RPB se neúčastní redoxní reakce, ale poskytují aktivní povrch pro transport elektronů z/do reakce redoxních párů katolytu a anolytu. Tyto inertní elektrody musí mít výbornou elektrickou vodivost, velký specifický povrch, stabilitu v operačním rozsahu RPB a chemickou inertnost vůči elektrolytu. Elektrody by dále měly mít dobrou smáčivost v elektrolytu a umožňovat rychlou kinetiku transportních reakcí. Často používané elektrody jsou grafitová plst' a uhlový papír. Také se používají elektrody ve formě kovové pěny.²

1.3.3 Redoxně-aktivní materiály a rozpouštědla

Redoxně-aktivní materiál je klíčovou složkou elektrochemického článku v RPB. Má zásadní vliv na elektrochemické chování a výkon průtočné baterie. Jak bylo zmíněno v předchozí kapitole, použité aktivní materiály na bázi kovových redoxních párů rozpuštěných ve vodném prostředí jsou v poslední době postupně nahrazovány organickými redoxně-aktivními látkami. Jelikož je drtivá většina organických materiálů nerozpustná ve vodě, která je nejžádanějším rozpouštědlem v RPB (netoxicity, nehořlavost, bezpečnost, dostupnost), je třeba buď organické sloučeniny opatřit vhodnými solubilizujícími skupinami, nebo vodu nahradit nepopulárními organickými rozpouštědly. Organická aprotická rozpouštědla mají vyšší elektrochemickou stabilitu a širší potenciálové okno než rozpouštědla protická (voda), čímž lze často docílit vyšších hustot energie. Jejich iontová vodivost je však nižší, což naopak limituje proudovou hustotu. Proto je pro účely RPB v dnešní době navrhována a testována široká škála ve vodě rozpustných organických redoxních molekul. Tyto organické materiály musí mít alespoň dva stabilní a elektrochemicky reverzibilní redoxní stavy.²

Jak již bylo zmíněno, hustota energie RPB je úměrná koncentraci redoxního materiálu a potenciálovému rozdílu probíhajících redoxních dějů. Proto se hledají takové katolyty a anolyty, které disponují co největším potenciálovým rozdílem v potenciálovém oknu daného elektrolytu (rozpouštědla). Potenciál organických molekul se však dá na rozdíl od anorganických materiálů snadno modifikovat strukturálním „tuningem“. Obecným principem je zavádění elektronakceptorních skupin (např. $-\text{SO}_3\text{H}$ nebo $-\text{NO}_2$), což může zvýšit elektronovou afinitu molekuly a vést ke zvýšenému redoxnímu potenciálu. Opačnou roli pak zastávají elektrondonorní skupiny (např. $-\text{NH}_2$ nebo $-\text{OH}$), které mohou snižovat redoxní potenciál molekuly. Elektrondonorní skupiny se proto zavádějí na redoxní materiály na straně anody, naopak elektronakceptorními skupinami jsou substituovány redoxní materiály na straně katody. Takto jednoduše lze pak dosáhnout vysokého potenciálového rozdílu mezi katolytem a anolytem. Redoxní potenciál daného elektrolytu je také závislý na hodnotách pH roztoku. Katolyt a anolyt tak mohou pracovat při stejných i různých hodnotách pH a to v případě, že dokážeme tento rozdíl udržet stabilní. Avšak existují i organické látky, jejichž redoxní potenciál je na pH nezávislý (např. organické radikály, organokovové komplexy).^{6,10} Se žádoucí vysokou koncentrací redoxně-aktivního materiálu v daném rozpouštědle pak souvisí ještě jeden doposud nezmiňovaný parametr a tím je viskozita elektrolytu. Při vysokých koncentracích anolytu/katolytu často vzrůstá a zapříčiňuje pokles výkonu RPB, neboť dojde ke snížení mobility nosičů náboje.²

1.4 Výhody a nevýhody redoxních průtočných baterií

Největší výhodou RPB je flexibilita jejich parametrů, které se mohou velmi jednoduše měnit, a to buď zvyšováním/snižováním objemu zásobníku, vlastností membrány nebo velikostí elektrochemické cely. Design se tak v mnoha parametrech může přizpůsobit konečné potřebě zákazníka. RPB se dají dobře využít i v průmyslovém měřítku, mají komerčně dostupné iontově-výměnné membrány a jsou založeny na levných pracovních elektrolytech. Elektrolyty podstupují pouze reverzibilní procesy a baterie by teoreticky měly mít nekonečnou sérii cyklů. Údržba je snadná a je spojena pouze s minimálními náklady, navíc RPB nejsou ovlivněny teplotními extrémy. RPB mohou dále přepnout mezi nabíjecím a vybíjecím cyklem ve zlomku sekundy a mohou elektrickou energii ukládat nebo uvolňovat po dlouhé desítky hodin. RPB se také dají použít ve formě pohyblivých kontejnerů, které se dají využít v regionech bez přístupu elektrické energie. RPB obvykle využívají vodné elektrolyty, které jsou bezpečné, šetrné k životnímu prostředí a nehořlavé. RPB jsou však oproti klasickým bateriím komplikovanější a používají další pomocná zařízení, jako jsou membrány, čerpadla, senzory a elektrolytické

zásobníky. Problémem také je, že ve srovnání se zmíněnými Li-ion či olovenými bateriemi mají nižší hustotu energie. Hustota energie dosahuje u RPB typicky 1-10 Whl⁻¹. Vanadová RPB má hustotu energie 25 Whl⁻¹, Li-ion baterie dosahuje hodnot 100 Whl⁻¹.^{2,11,12}

Výhodou organických RPB oproti anorganickým je jejich dostupnost, nižší cena a nižší toxicita a dopad na životní prostředí. Dalším problémem anorganických látek je, že již zde není příliš velký prostor pro zlepšení, protože elektrochemické vlastnosti anorganických materiálů jsou omezeny jejich vnitřními vlastnostmi a nedají se upravovat funkčními skupinami jako organické materiály.⁶

1.5 Nevodné redoxní průtočné baterie

Nevodné RPB používají pro rozpuštění redoxně-aktivních materiálů organická rozpouštědla. Mají potenciál dosáhnout vyšších hustot energie a vyšších napětí článku, které by ve vodě již způsobily elektrolýzu.¹³ Avšak iontová vodivost nevodných elektrolytů je mnohem nižší než u vodných elektrolytů. Měrný výkon je tedy také nižší. Problémem je rovněž neexistence vhodných membrán pro tyto systémy. Používané iontově-výměnné membrány obvykle zvyšují odpor, jsou velmi drahé a mají nežádoucí interakce s redoxním materiálem. Důsledkem je nízká proudová hustota < 0,5 mA/cm².¹⁴ Nevodné RPB se tedy zatím příliš nepoužívají a i v budoucnu se očekává využití spíše vodných RPB.^{2,6}

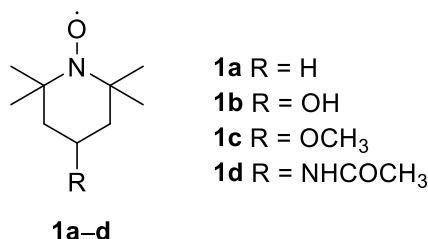
1.6 Vodné redoxní průtočné baterie

Vodné RPB používají redoxní materiály rozpustné ve vodných elektrolytech (standardně 1 M kyselina sírová). Ve vodě by měla být rozpustná oxidovaná i redukovaná forma. Jak již bylo uvedeno, tento typ baterií se vyznačuje nízkou cenou, velkou bezpečností, netěkavostí a mnohem vyšší konduktivitou než analogické nevodné typy. Fyzikální parametry elektrolytů se pak liší podle použitého pomocného elektrolytu (kyseliny, zásady, soli – H₂SO₄, Na₂SO₄, NaOH, apod.). Výhodná je také nízká viskozita vody, což snižuje cenu čerpání a zvyšuje iontovou vodivost.⁶ Naopak RPB na bázi vodných elektrolytů narážejí na omezení spojené s pracovním napětím, které z důvodu elektrolýzy vody limituje k napětí 1,23 V. Výběr materiálů pro konstrukci RPB je také omezen, neboť elektrochemický článek pracuje za vysoce korozivních podmínek.¹¹

1.7 Používané organické redoxní materiály pro redoxní průtočné baterie

1.7.1 Redoxní materiály na bázi TEMPO

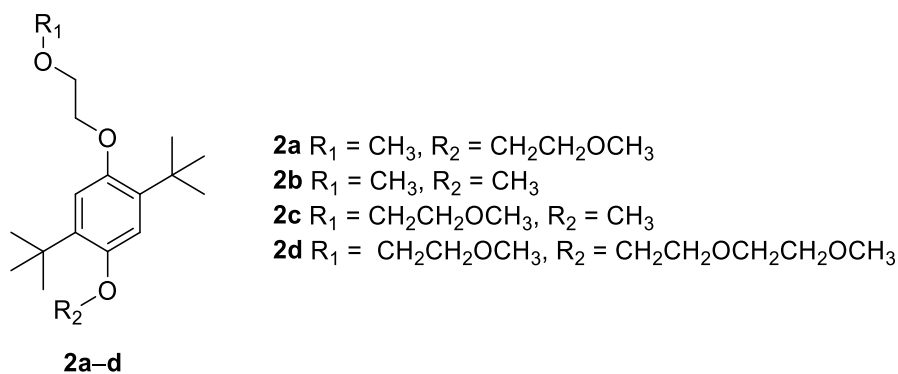
Wei¹⁵ a jeho tým v roce 20 sestavili RPB baterii využívající jako redoxně-aktivní materiál 2,2,6,6-tetramethylpiperidin-1-yl)oxyl, tzv. TEMPO **1a**. Jedná se o stabilní heterocyklický nitroxidový radikál s dobrým redoxním potenciálem, rychlou kinetikou redoxní reakce a chemickou stabilitou. Podstupuje vysoce reverzibilní redox děj bez vedlejších reakcí. TEMPO je vysoce rozpustné v organických rozpouštědlech, čímž je vhodné především pro nevodné RPB. Pokud je do polohy 4 zavedena hydroxyskupina (**1b**), zvýší se jeho rozpustnost ve vodě a dá se potenciálně využít i pro vodné systémy. Do polohy 4 byly zavedeny i další funkční skupiny a tyto molekuly **1c–d** na bázi TEMPO byly rovněž testovány v nevodných RPB (Obrázek 2).⁴



Obrázek 2 – Vybrané deriváty TEMPO testované v RPB.

1.7.2 Redoxní materiály na bázi alkoxybenzenu

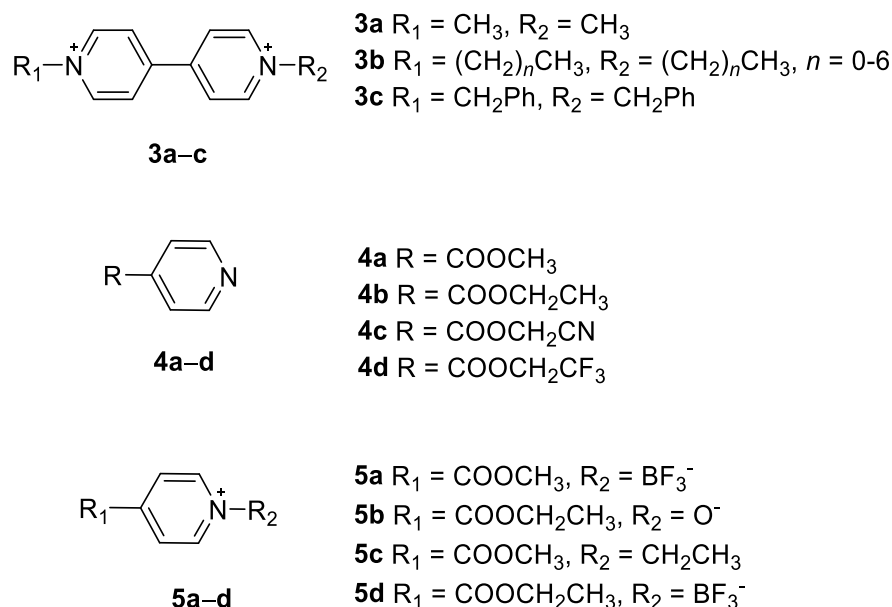
Huang¹⁶ a jeho tým v roce 2014 využili sloučeniny **2a–d** (Obrázek 3) na bázi dialkoxy-di-*tert*-butylbenzenu jako další možnou alternativu organických redoxních systémů pro RPB. Navíc připojení dlouhých (oligo)ethylenglykolových řetězců navyšuje rozpustnost v organických rozpouštědlech. Rozpustnost alkoxybenzenů ve vodě není příliš vysoká, proto se hodí především pro nevodné systémy.



Obrázek 3 – Vybrané deriváty alkoxybenzenu testované v RPB.

1.7.3 Redoxní materiály na bázi heteroaromátů

Nejčastěji využívanými heteroaromáty pro potřeby RPB jsou deriváty pyridinu/pyridinia, mezi nimiž je vysoká pozornost věnována především 4,4'-bipyridiniu, tzv. viologenu. Základní 4,4'-bipyridin je velmi omezeně rozpustný ve vodě, avšak methylovací obou pyridiniových dusíků je získán methyl-viologen **3a** (Obrázek 4), jehož rozpustnost ve vodě rapidně vzroste (až 3 M roztoky).¹⁷ Viologeny existují ve třech hlavních oxidačních stavech. Základní stav viologenu může odevzdat buď jeden elektron k vytvoření radikalkationtu, nebo elektrony dva, což vede k neutrální chinoidní struktuře.¹⁸ Značnou nevýhodou methyl-viologenu je však jeho značná toxicita. Proto byly testovány i další deriváty viologenu **3b–c** s prodlužovanými alkylovými řetězci. Deriváty pyridinu **4a–d** byly studovány Sanfordovou¹⁹ skupinou a byly aplikovány v nevodných RPB. Výhodný se zdá být zejména derivát **4d**, který je díky elektronakceptornímu efektu trifluormethyl skupiny vysoce stabilní. Deriváty pyridinia **5a–d** využívají silných koordinačních vlastností dusíku a je u nich možné podobně jako u viologenu dosáhnout dvouelektronové redukce.⁶

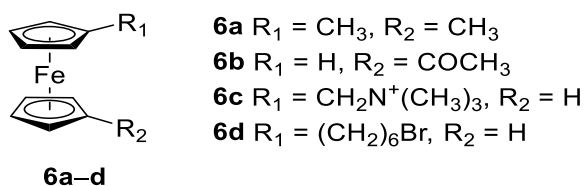


Obrázek 4 – Vybrané deriváty pyridinu/pyridinia testované v RPB.

1.7.4 Redoxní materiály na bázi metallocenů

Metallocen je sloučenina, která se skládá ze dvou cyklopentadienylových (Cp) ligandů navázaných na kovovém centru v oxidačním stavu II. Redoxní reakce metallocenu je standardní redoxní reverzibilní proces s širokým potenciálovým oknem a jednoduchým elektronovým transportem bez výrazné změny v molekule. Klíčová vlastnost metallocenů je schopnost existovat v několika oxidačních stavech s různým počtem d-elektronů, čímž se liší od jiných

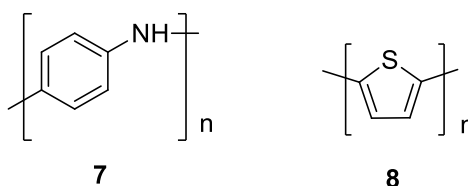
anorganických a organokovových komplexů. Cp jádra v metallocenu umožňují vysokou flexibilitu pro úpravu fyzikálních a chemických vlastností skrze zavedené funkční skupiny. Hodí se pro použití ve vodných i nevodných RPB, ačkoliv metalloceny bez zavedených funkčních skupin jsou ve vodě takřka nerozpustné. Zavedením vhodných solubilizujících funkčních skupin lze rozpustnost metallocenů ve vodě navýšit. Centrální kovový kation je nejčastěji reprezentován Fe^{2+} iontem, a proto poté mluvíme o RPB využívajících redoxních systémů na bázi ferrocenu, jako např. sloučeniny **6a–6d** (Obrázek 5).^{6,20}



Obrázek 5 – Vybrané deriváty ferrocenu testované v RPB.

1.7.5 Redoxní materiály na bázi polymerů

Jednou z nevýhod RPB je použití drahých Nafion membrán. Použitím polymerů s vyššími molekulovými hmotnostmi je umožněno použití levnějších membrán se síťovým efektem. V roce 2013 Zhao²¹ a jeho tým vytvořili první polymerní hybridní průtočnou baterii na bázi redoxního anilinového monomeru **7** (Obrázek 6). Problémem bylo, že se částice shlukovaly a zanášely membránu. Analogicky byl Ohem²² studován polythiofen **8** (Obrázek 6), který byl dispergován v propylenkarbonátu. Díky vysokým molekulovým hmotnostem měl však systém příliš nízkou vodivost, pomalou kinetiku redoxního děje a nízké využití aktivního materiálu.

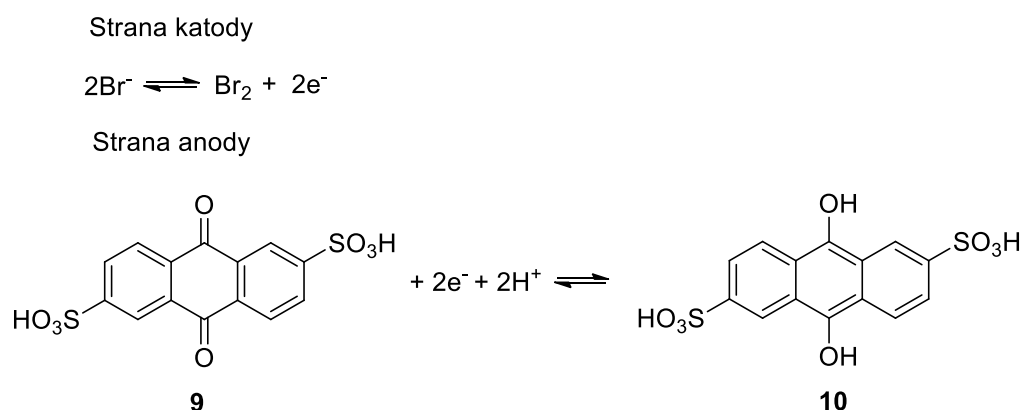


Obrázek 6 – Vybrané polymerní materiály testované v RPB.

1.7.6 Redoxní karbonylové sloučeniny na bázi chinonů pro RPB

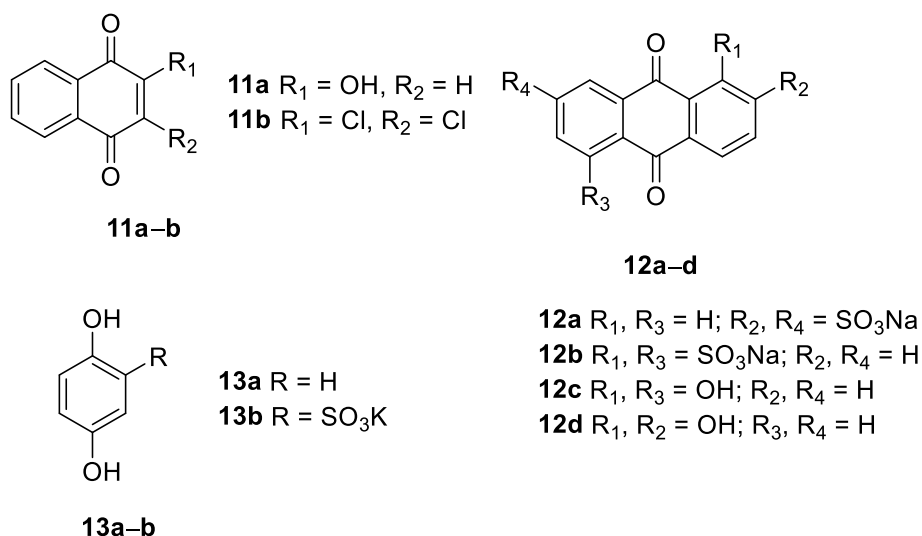
Chinony byly naprosto první skupinou látek, které byly testovány pro účely RPB. První skupinou látek byly proto, že podstupují rychlou a reverzibilní dvouelektronovou reakci (chinon vs. hydrochinon). Také se jedná o jednoduché a levné molekuly, které se dají snadno průmyslově vyrábět. Průkopníkem těchto průtočných baterií byl Aziz⁹ a jeho skupina. První jejich práce pochází z let 2013 a 2014, v níž testovali baterii na bázi antrachinon-2,6-disulfonové kyseliny **9** (AQDS) v kyselině sírové jako anolytu, katolytem byl pak bróm v HBr.

K oddělení katolytu a anolytu byla použita Nafion membrána. Tento článek dosahoval měrného výkonu $0,6 \text{ W/cm}^2$ při proudové hustotě $1,3 \text{ A/cm}^2$ s coulombickou účinností 95 %. Článek vykazoval udržitelnost kapacity vyšší než 99 % za cyklus. Hustota energie byla $9,4 \text{ Whl}^{-1}$.¹² Tato hodnota se zatím nemůže rovnat klasickým lithiovým bateriím, které dosahují až 500 Whl^{-1} .²³ Azizova skupina se rovněž zabývala obměnou funkčních skupin na původním AQDS substrátu, čímž byl upravován zejména redukční potenciál a rozpustnost anolytů. Bylo zjištěno, že zavedením dvou hydroxyskupin do poloh 1 a 8 dojde ke zvýšení potenciálu otevřeného obvodu o 11 %. Na *Obrázku 7* je uvedeno schéma redoxního děje pro AQDS **9** v reálné RPB.



Obrázek 7 – Schéma redoxního děje v AQDS/Br₂ redoxní průtočné baterie.

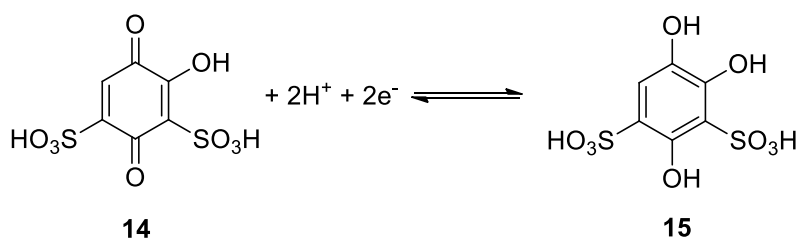
Chinony se hodí pro vodné i nevodné RPB, jsou studovány velmi důkladně již několik let, přičemž bylo objeveno v rámci RPB velké množství vhodných chinoidních struktur. Dají se využít v kombinaci s anorganickými látkami jako je kadmium, olovo nebo lithium. Často se využívají zejména deriváty naftochinonu **11a–b**, antrachinonu **12a–d** a hydrochinonu **13a–b**. Jako nejslibnější se zatím jeví právě deriváty antrachinonu (*Obrázek 8*).^{2,24} Jak již bylo zmíněno, vhodnou substitucí základních skeletů chinonů lze výrazně vylepšit jejich redoxní vlastnosti (zavedení elektrondonorních či akceptorních substituentů). Vhodnou substitucí tedy můžeme konečný redoxní potenciál základních chinonů upravit na požadovanou hodnotu. Samotné chinony jsou rovněž omezeně rozpustné ve vodě, což je pro jejich použití ve vodných RPB značně limitující. Proto jsou základní skelety chinonů dekorovány solubilizujícími karboxylovými, hydroxylovými nebo sulfonovými skupiny, respektive jejich solemi. Například benzochinon má rozpustnost ve vodě pouze 0,1 mol/l, naopak jeho dvojnásobnou sulfonaci jako v případě 1,2-benzochinon-3,5-disulfonové kyseliny (BQDS) již lze dosáhnout rozpustnosti 1,7 mol/l při 25 °C. Rozpustnost lze výrazně navýšit i zvyšováním teploty, toho se však v praxi příliš nevyužívá, neboť baterie pracují při pokojové teplotě.²⁵



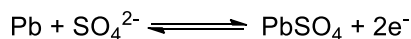
Obrázek 8 – Vybrané deriváty (hydro)chinonů testované v RPB.

Jeden z vybraných příkladů chinoidní struktury uplatněné ve vodné RPB je organicko-anorganický hybridní systém založený na roztoku benzochinonu (tironu) **14** v kyselině sírové jako katolytu a Pb^{2+}/Pb hybridní anodě.²⁶ Prostředí je silně kyselé a korozivní, ale použití kyseliny je nutné, protože redoxní proces při pH vyšším než 4 probíhá komplikovaně. Průběh redoxních reakcí pro tento systém je uveden na *Obrázku 9*. Nabíjecí a vybíjecí testy odhalily reverzibilní reakci s průměrnou $CE = 93 \%$ a energickou účinností 82% po dobu 9 cyklů. Testy byly prováděny při proudové hustotě 10 mA/cm^2 a hustota energie dosáhla $2,8 \text{ Whl}^{-1}$.

Strana katody



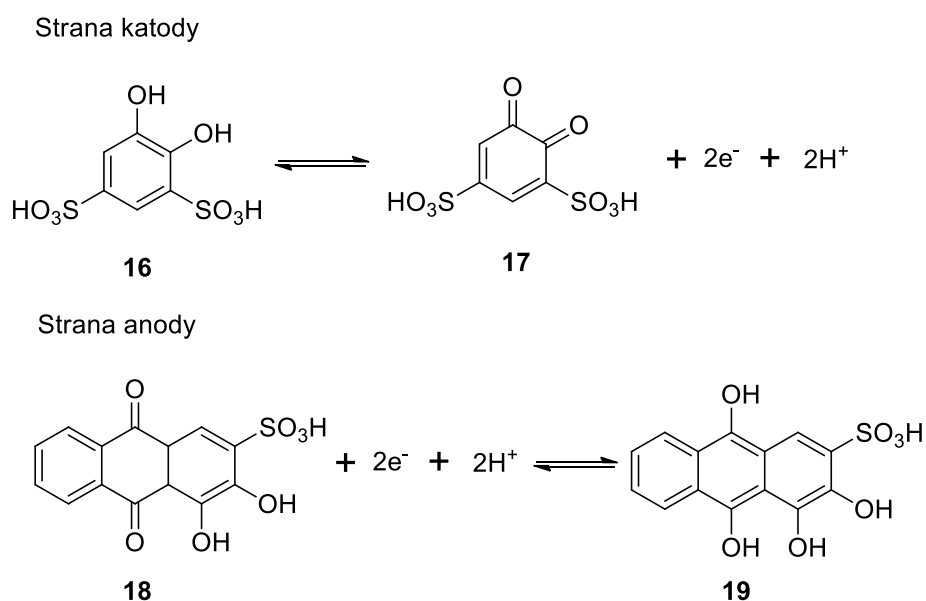
Strana anody



Obrázek 9 – Redoxní průběh pro tiron/Pb redoxní průtočnou baterii.

V nedávné době se začaly konstruovat RPB založené pouze na organických materiálech, jak na straně katolytu, tak i anolytu. Výhodami takovéhoto systému je, že jsou poměrně levné a jejich redoxní vlastnosti se dají v obou případech snadno upravovat. Jeden z takovéhoto systému byl navržen například Zhangovým kolektivem.²⁷ Tento systém využívá roztoky BQDS **16**/ARS (3,4-dihydroxy-9,10-antrachinon-2-sulfonová kyselina) **18** jako katolytu/anolytu v kyselině sírové. Oba elektrolyty jsou pak odděleny Nafion membránou. Pro změření výkonu

konstruované RPB byly prováděny experimentální testy za různých proudových hustot. Byly provedeny tři nabíjecí a vybíjecí cykly s udržení kapacit 98 % a $CE = 99$ % při proudové hustotě 60 mA/cm^2 (hustota energie $0,4 \text{ Whl}^{-1}$). Systém však ještě nebyl zcela optimalizován a docházelo k potenciálovým ztrátám. Navíc byla hustota energie a proudová hustota značně limitována nízkou rozpustností obou molekul, zejména však ARS. Průběh zmíněné redoxní reakce je naznačen na *Obrázku 10*.



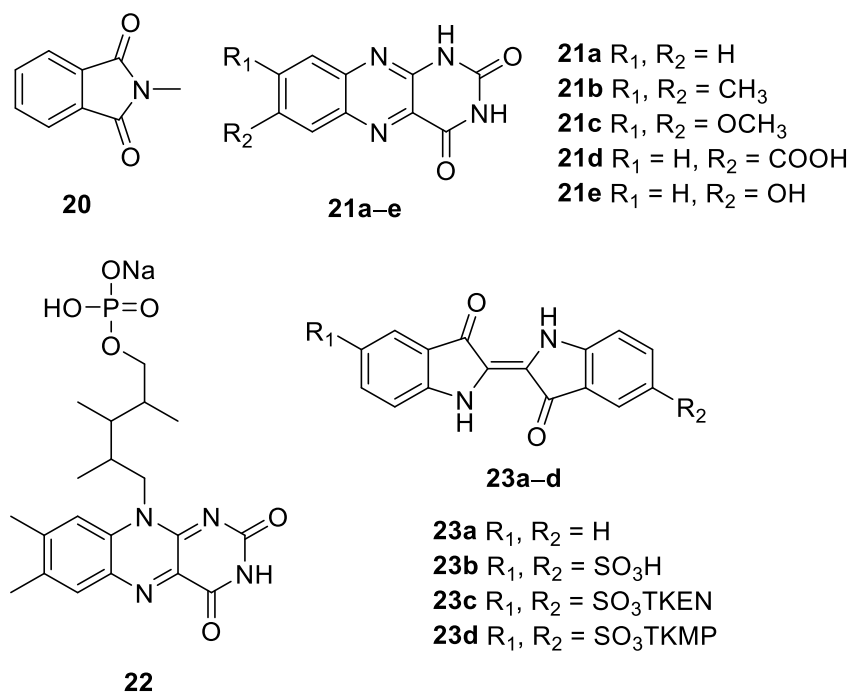
Obrázek 10 – Průběh redoxní reakce v BQDS/ARS redoxní průtočné baterii.

1.7.7 Redoxní heterocyklické karbonylové sloučeniny pro RPB

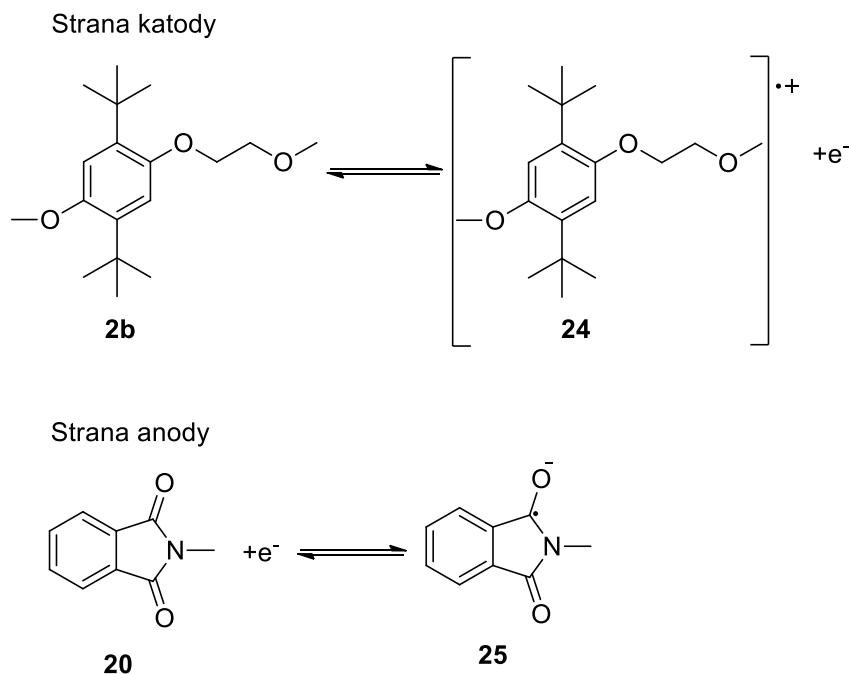
Heterocyklické karbonylové sloučeniny tvoří další významnou a perspektivní skupinu organických elektroaktivních sloučenin, které postupně nacházejí uplatnění v RPB. Mezi tyto stabilní sloučeniny patří především cyklické amidy (laktámy), imidy, deriváty močoviny, apod. Základními strukturálními motivy jsou pak zejména ftalimidy (**20**), alloxaziny (**21**), flaviny (**22**) či indigo (**23**). Vybrané konkrétní deriváty testované v RPB jsou uvedeny na *Obrázku 11*.

N-Methylftalimid **20** není rozpustný ve vodě a hodí se spíše pro použití v nevodných RPB. Li²⁸ a jeho tým vytvořili čistě organickou nevodnou RPB, ve které bylo jako anolytu využito právě ftalimidu **20**, katolyt byl dále zastoupen molekulou TEMPO. Tato baterie pracovala při proudové hustotě $0,35 \text{ mA/cm}^2$ a dosahovala pracovního napětí okolo 1,6 V. Navíc byl získán stabilní cyklický výkon s $CE = 90$ % a to přes 20 cyklů s hustotou energie $1,7 \text{ Whl}^{-1}$. Později byl testován analogický systém skládající se z molekuly **20** na straně anody a alkoxybenzenu **2b** na straně katody. Elektrochemický redox děj pro toto uspořádání je znázorněn na *Obrázku 12*, kdy v průběhu cyklu vznikají stabilní radikalkationty/anionty **24/25**. Oba redoxní materiály jsou navíc dobře rozpustné v DME ($0,7 \text{ mol/l}$ pro **20**; **2b** neomezeně

mísitelný). Navíc bylo experimentálně zjištěno, že difúzní koeficienty a rychlostní konstanty tohoto redoxního páru jsou podobné nebo i vyšší než u jiných redoxně-aktivních organických materiálů používaných ve vodných průtočných bateriích.^{2,14}



Obrázek 11 – Vybrání zástupci redoxních heterocyklických karbonylových sloučenin pro RPB.



Obrázek 12 – Redoxní průběh u vybrané nevodné RPB založené na ftalimidu **20**.

Lin²⁹ a jeho tým studovali alloxazinové deriváty **21a–e**. Alloxaziny **21a–c** byly testovány jako elektrolyt pro nevodné RPB, avšak vykazovaly nízkou rozpustnost i v organických

rozpouštědlech. Proto byl následně základní skelet alloxazinu vhodně substituován solubilizujícími karboxylovými či hydroxylovými skupinami (**21d–e**) pro využití ve vodných RPB. Bylo zjištěno, že především přítomnost karboxylové funkční skupiny navyšuje rozpustnost alloxazinového derivátu **21d** až na 2 mol/l v alkalických elektrolytech jako je např. roztok KOH. Při použití tohoto derivátu s ferrokyanidovým nebo ferrikyanidovým roztokem jako katolytem měla tato RPB potenciál otevřeného okruhu 1,2 V. Udržovala si kapacitu 99,7 % za cyklus a po 400 cyklech si udržela 95 % původní kapacity. Elektrochemické studie dále ukázaly měrný výkon $0,35 \text{ Wcm}^{-2}$ při proudové hustotě $0,58 \text{ Acm}^{-2}$.

Pro účely RPB byl testován také flavin mononukleotid **22**, který zvolila Mengova³⁰ skupina jako anolyt vzhledem k jeho dobré 0,1 M rozpustnosti v roztoku KOH. Navíc rozpustnost lze dále navýšit pomocí nikotinamidu jako aditiva, čímž byly získány až 1,5 M elektrolyty.

Při použití v RPB s ferrokyanidem jako katolytem baterie dosahovala cyklického výkonu 99 % po dobu 100 cyklů při proudové hustotě 80 mAcmm^{-2} . Coulombická účinnost byla vyšší než 99 %. Po 400 cyklech byl cyklický výkon 91 %. Elektrochemie FMN-Na (sodná sůl flavin mononukleotidu) byla zkoumána cyklickou voltametrií při různých pH. Nejlepší vlastnosti vykazuje při pH vyšším než 10, kdy ztrácí tři protony. Za těchto podmínek poskytuje dvouelektronovou reverzibilní reakci.³¹

Indigo je látka, která se používá zejména jako barvivo. Gonzálezova³² skupina však nedávno vydala článek, zabývající se elektrochemickými vlastnostmi a rozpustností derivátů indiga **23a–23d** jako potenciálními adepty pro vodné RPB. Cyklickou voltametrií byly ověřeny reverzibilní a rychlé redoxní procesy těchto derivátů. Dále byla nízká rozpustnost ve vodě nesubstituovaného indiga řešena zavedením solubilizujících sřfoskupin (**23b–23d**), viz *Obrázek 11*. Bylo zjištěno, že nejen základní indigo **23a**, ale i sulfonovaný derivát **23b** mají příliš nízkou rozpustnost ve vodě, proto se pro využití ve vodných RPB nehodí. Naopak rozpustnost derivátů **23c–23d** nesoucí vysoce solubilizující TKEN/TKMP protiionty je již výrazně vyšší. Jejich velkou výhodou je také to, že dokáží pracovat při neutrálních nekorozivních podmínkách. Nejvyšších rozpustností (až 1,6 M) dosahují však v 0,1 M roztoku HClO₄. Rozpustnost a elektrochemické vlastnosti derivátů indiga **23a–23b** je předurčující k jejich potenciálně úspěšnému využití v RPB.

Tabulka 1 – Porovnání parametrů vybraných vodných RPB.

RPB	Hustota energie [Whl⁻¹]	Coulombická účinnost [%]	Udržení kapacity za cyklus [%]	Rozpustnost [mol/l]
AQDS 9 /Br ₂ ^[a,c]	9,4	95	99,97	1 ^[f]
Tiron 15 /Pb ^[a,d]	2,8	93		0,25 ^[f]
BQDS 16 /ARS 18 ^[a,c]	0,4	99	98	0,05 ^[f]
MePh 20 /DBMMB 2b ^[b,c]	1,7	90		0,7 ^[g]
Alloxazin 21d /K ₄ [Fe(CN) ₆] ^[a,e]		99,7	99,98	2 ^[h]
FMN-Na 22 /K ₄ [Fe(CN) ₆] ^[a,e]		99		1,5 ^[h]

^[a] Nafion membrána; ^[b] Nepem membrána; ^[c] elektroda ze skelného uhlíku; ^[d] grafitová elektroda; ^[e] elektrody na bázi uhlíkové plsti; ^[f] 1M H₂SO₄; ^[g] 1M NaClO₄; ^[h] 1M KOH.

2 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

2.1 Obecné metody

Rozpouštědla a činidla použitá při syntéze byla zakoupena od firem TCI, Aldrich, Fluka nebo Penta a byla použita bez dalšího čištění. Použitá rozpouštědla byla odpařována na odparce Heidolph Laborota 4001. Sloupcová chromatografie byla prováděna na silikagelu (SiO_2 60, velikost částic 0,040-0,063 mm, Merck) a za použití komerčně dostupných rozpouštědel. Tenkovrstvá chromatografie byla prováděna na aluminiových destičkách potažených silikagem SiO_2 60 F₂₅₄ (Merck) s vizualizací pomocí UV lampy (254 nebo 360 nm). Body tání byly stanoveny v otevřených kapilárách na přístroji Buchi B-540. ^1H a ^{13}C NMR spektra byla měřena v CDCl_3 nebo DMSO při 25 °C na přístroji *Bruker AVANCE III* při frekvencích 400/100 MHz a *Bruker AscendTM* při frekvencích 500/125 MHz pro ^1H resp. ^{13}C spektra. Chemické posuny jsou uvedeny v jednotkách ppm relativně k signálu Me_4Si . Reziduální signály rozpouštědel byly použity jako vnitřní standard (CDCl_3 – 7,25 a 77,23; d_6 -DMSO – 2,55 a 39,51; D_2O – 4.80 ppm pro ^1H - resp. ^{13}C -NMR spektra). Interakční konstanty (J) jsou uvedeny v Hz. Pozorované signály jsou popsány jako s (singlet), bs (široký singlet), d (dublet), dd (dublet dubletu), t (triplet), q (kvartet) 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 Technologies 6890N (HP-5MS délka kolony 30 m, I.D. 0.25 mm, film 0.25 μm) opatřeného hmotovým detektorem Network MS detector 5973 (EI 70 eV, rozsah 33-550 Da). Hmotnostní spektra s vysokým rozlišením byla měřena metodou „dried droplet“ pomocí MALDI hmotnostního spektrometru *LTQ Orbitrap XL* (Thermo Fisher Scientific) vybaveného dusíkovým UV laserem (337 nm, 60 Hz). Spektra byla měřena v režimu pozitivních iontů, v normálním hmotnostním rozsahu s rozlišením 100 000 při $m/z = 400$. Jako matrice byla použita 2,5-dihydroxybenzoová kyselina (DHB). Elementární analýzy byly prováděny na přístroji EA 1108 Fisons.

2.2 Příprava imidazolidin-2,4,5-trionu 28 (kyselina parabanová)

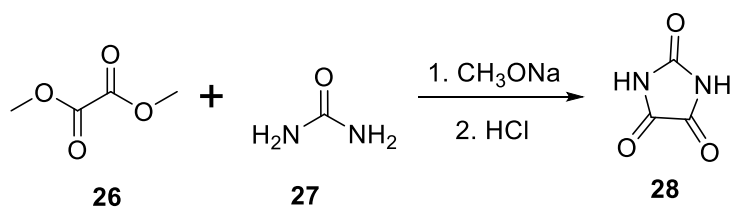


Schéma 1 – Příprava kyseliny parabanové 28.

Syntéza byla vedena analogicky dle postupu Murrayho.³³ Do 100 ml baňky bylo předloženo 35 ml methanolu a poté bylo přidáno 2,5 g sodíku (po malých dílkách). Na baňku byl nasazen chladič a roztok byl míchán do rozpuštění sodíku. Poté bylo do roztoku připraveného methanolátu sodného za horka přidáno 3,25 g močoviny **27**, po jejím rozpuštění byl roztok ochlazen v ledové lázni a bylo přikapáno 7,5 g dimethyl oxalátu **26** rozpuštěného v 20 ml methanolu. Reakční směs byla následně míchána při laboratorní teplotě po dobu 1 hodiny. Poté bylo přidáno 10 ml 36% HCl. Vyloučená sraženina NaCl byla odfiltrována na Büchnerově nálevce. Filtrát byl odpařen na vakuové odparce a získaný surový produkt byl rekrystalován z vody. Po řádném vysušení bylo získáno 4,96 g bílého krystalického produktu **28** v 80% výtěžku. $B_t = 235,5\text{--}240,1$ °C (lit³⁴. 238–240 °C), $R_f = 0,7$ (SiO₂, EtOAc). EI-MS (70 eV) m/z (rel.int.): 114 ([M]⁺, 95), 86 (73), 70 (17), 43 (100). ¹H-NMR (400 MHz, DMSO, 25 °C): $\delta = 11,84$ ppm (s, 2H, NH). ¹³C-NMR (100 MHz, DMSO, 25 °C): $\delta = 154,8; 159,9$ ppm. FT-IR (HATR): $\nu_{\max} = 3091, 1722, 1598, 1332, 985, 802, 743, 591$ cm⁻¹. Elementární analýza pro C₃H₂N₂O₃; vypočteno: C (31,59 %), H (1,77 %), N (24,56 %); nalezeno: C (31,49 %), H (1,69 %), N (24,52 %).

Tabulka 2 – Fyzikální hodnoty sloučenin při přípravě produktu **28**.

Látka	M [g/mol]	ρ [g/cm ³]	n [mmol]	Počet ekvivalentů	V [ml]	m [g]	m_{produkt} [g]	Výtěžek [%]
26	118,09	1,148	63	1,2	6,54	7,5	–	–
27	60,06	–	54	1	–	3,25	–	–
Na	23		109	2		2,5		
28	114,06			–		6,17	4,96	80

2.3 Příprava 2-sulfanylidenimidazolidin-4,5-dionu **30** (kyselina thioparabanová)

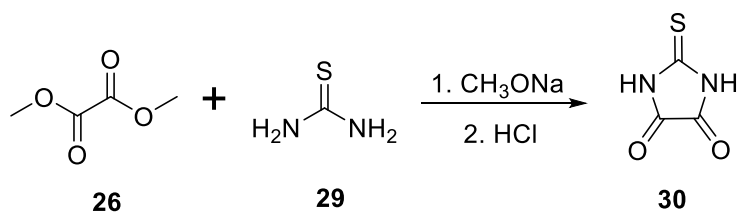


Schéma 2 – Příprava kyseliny thioparabanové **30**.

Syntéza byla vedena analogicky dle postupu Michaela.³⁵ Do 100 ml baňky bylo předloženo 35 ml methanolu a poté bylo přidáno 2,5 g sodíku (po malých dílkách). Na baňku byl nasazen chladič a roztok byl míchán do rozpuštění sodíku. Poté bylo do roztoku připraveného

methanolátu sodného za horka přidáno 4,12 g thiomocoviny **29**, po jejím rozpuštění byl roztok ochlazen v ledové lázni a bylo přikapáno 7,50 g dimethyl oxalátu **26** rozpuštěného v 20 ml methanolu. Reakční směs byla následně míchána při laboratorní teplotě po dobu 1 hodiny. Poté bylo přidáno 10 ml 36% HCl. Vyloučená sraženina NaCl byla odfiltrována na Büchnerově nálevce. Filtrát byl odpařen na vakuové odparce a získaný surový produkt byl rekrystalován z vody. Rekrystalizovaný produkt však stále obsahoval část nezreagované thiomocoviny **37**, která byla oddělena pomocí sloupcové chromatografie (SiO₂; EtOAc). Po odpaření bylo připraveno 4,33 g žlutooranžového krystalického produktu **30** v 62% výtěžku.

$B_f = 211,6\text{--}215,8\text{ }^\circ\text{C}$ (lit³⁶. 215–220 °C), $R_f = 0,9$ (SiO₂, EtOAc). EI-MS (70 eV) m/z (rel. int.): 130 ([M]⁺, 100), 59 (57). ¹H-NMR (400 MHz, DMSO, 25 °C): $\delta = 12,88$ ppm (s, 2H, NH). ¹³C-NMR (100 MHz, DMSO, 25 °C): $\delta = 158,38; 183,47$ ppm. FT-IR (HATR): $\nu_{\text{max}} = 3207, 1751, 1468, 1313, 1161, 713, 627, 583\text{ cm}^{-1}$. Elementární analýza pro C₃H₂N₂O₂S; vypočteno: C (27,69 %), H (1,55 %), N (21,53 %), S (24,64 %); nalezeno: C (27,93 %), H (1,50 %), N (21,70 %), S (25,02 %).

Tabulka 3 – Fyzikální hodnoty sloučenin při přípravě produktu **30**.

Látka	M [g/mol]	ρ [g/cm ³]	n [mmol]	Počet ekvivalentů	V [ml]	m [g]	m_{produkt} [g]	Výtěžek [%]
26	118,09	1,148	63	1,2	6,54	7,5	–	–
29	76,12	1,405	54	1	2,93	4,12	–	–
Na	23		109	2		2,5		
30	130,12	–		–	–	7,04	4,33	62

2.4 Příprava 2,2'-(2,4,5-trioximidazolidin-1,3-diyl)diethanové kyseliny **36**

2.4.1 Příprava N,N' -disubstituované močoviny **33**

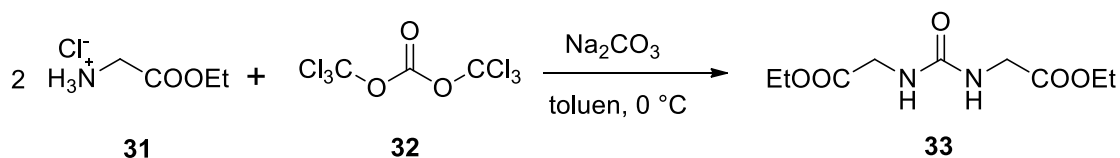


Schéma 3 – Příprava N,N' -disubstituované močoviny **33**.

Syntéza byla vedena identicky dle postupu Changa.³⁷ V 250 ml baňce bylo rozpuštěno 9,32 g glycínu **31** v minimu vody (cca 30 ml) a k tomuto roztoku byl přidán nasycený roztok Na₂CO₃ (11,3 g v 70 ml vody). Připravený roztok byl ochlazen na 0 °C a za intenzivního míchání byl

přikapáván roztok trifosgenu **32** v 30 ml toluenu. Reakční směs byla míchána 30 minut při 0 °C a dalších 30 minut již při laboratorní teplotě. Vzniklá sraženina produktu byla odfiltrována na Büchnerově nálevce a poté rekrystalována ze směsi EtOH/voda 1:3. Po důkladném vysušení bylo získáno 4,35 g bílé krystalické močoviny **33** v 71% (26%) výtěžku. $B_t = 135,6\text{--}139,5$ °C (lit.³⁷ 142–143,5 °C), EI-MS (70 eV) m/z (rel. int.): 232 ($[M]^+$, 4), 159 (100), 113 (57), 102 (25), 85 (50), 74 (26), 56 (50). $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3 , 25 °C): $\delta = 1,26$ (t, 6H, $J = 6,8$ Hz, CH_3), 3,98 (s, 4H, CH_2), 4,18 (q, 4H, $J = 7,2$ Hz, CH_2), 5,41 ppm (bs, 2H, NH). $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3 , 25 °C): $\delta = 14,33; 42,43; 61,63; 157,80; 171,65$ ppm.

Tabulka 4 – Fyzikální hodnoty sloučenin při přípravě produktu **33**.

Látka	M [g/mol]	ρ [g/cm ³]	n [mmol]	Počet ekvivalentů	V [ml]	m [g]	m_{produkt} [g]	Výtěžek k [%]
31	139,58	1	67	2,5	9,32	9,32	–	–
32	296,75	–	27	1	–	7,9	–	–
Na_2CO_3	106		107	4		11,3		
33	232	–			–	6,16	4,35	71

2.4.2 Cyklizační kondenzace vedoucí k diesteru imidazolidin-2,4,5-trionu **35**

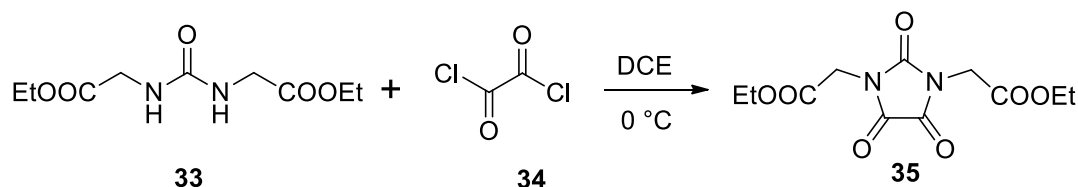


Schéma 4 – Příprava diesteru imidazolidin-2,4,5-trionu **35**.

Syntéza byla vedena analogicky dle postupu Ishiiho.³⁸ 2,93 g výchozí močoviny **33** bylo rozpuštěno v 200 ml dichlorethanu, roztok byl ochlazen na 0 °C a bylo přikapáváno 1,62 ml oxalylchloridu **34**. Následně byl roztok 1 hodinu míchán při laboratorní teplotě a poté zahříván na 50 °C po dobu 16 hodin. Reakční směs byla extrahována nasyceným vodným roztokem Na_2CO_3 (4x 20 ml) a vodou (3x 10 ml). Organický podíl byl vysušen bezv. Na_2SO_4 a rozpouštědlo bylo odpařeno. Bylo připraveno 3,28 g bílého krystalického meziproductu **35** v 91% výtěžku (bez nutnosti dalšího čištění). $B_t = 103,8\text{--}109,2$ °C, $R_f = 0,9$ (SiO_2 , EtOAc). EI-MS (70 eV) m/z (rel. int.): 286 ($[M]^+$, 1), 214 (100), 186 (18), 168 (35), 157 (47), 140 (81), 56 (58). $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3 , 25 °C): $\delta = 1,28$ (t, 6H, $J = 7,2$ Hz, CH_3), 4,23 (q, 4H, $J = 7,2$ Hz, CH_2), 4,40 ppm (s, 4H, CH_2). $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3 , 25 °C): $\delta = 14,21; 40,00; 62,75; 152,59; 155,89; 165,93$ ppm.

Tabulka 5 – Fyzikální hodnoty sloučenin při přípravě produktu 35.

Látka	<i>M</i> [g/mol]	ρ [g/cm ³]	<i>n</i> [mmol]	Počet ekvivalentů	<i>V</i> [ml]	<i>m</i> [g]	<i>m</i> _{produkt} [g]	Výtěžek [%]
33	232	–	13	1	–	2,93	–	–
34	127	1,48	19	1,5	1,62	2,40	–	–
35	286	–	–	–	–	3,61	3,28	91

2.4.3 Hydrolýza diesteru imidazolidin-2,4,5-trionu 35

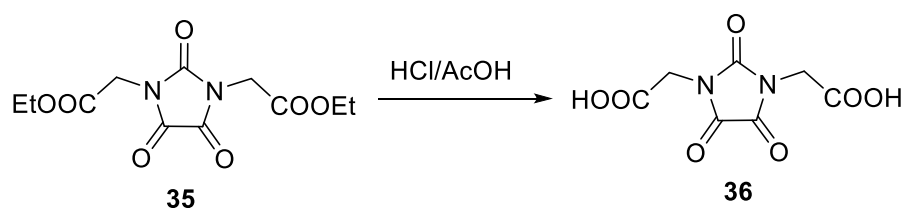


Schéma 5 – Hydrolýza diesteru 35 vedoucí k cílové sloučenině 36.

Reakce byla vedena analogicky dle Jacobsona.³⁹ Do 100 ml baňky bylo předloženo 3,28 g diesteru 35, 12 ml kyseliny octové a 6 ml 36% kyseliny chlorovodíkové. Reakční směs byla refluxována po dobu 4 hodin. Poté byla reakční směs naředěna vodou a extrahována EtOAc (4x 20 ml). Spojené organické podíly byly spojeny, vysušeny bezv. Na₂SO₄ a rozpouštědlo bylo odpařeno. Bylo připraveno 2,25 g bílého krystalického produktu 36 v 86% výtěžku. Finální produkt nebyl dále čištěn. *B_t* = 197,4–204,9 °C, *R_f* = 0,4 (SiO₂, MeOH). HR-FT-MALDI-MS (DHB) *m/z*: vypočteno pro C₇H₇N₂O₇Na⁺ ([M+Na]⁺): 253,00672; nalezeno 253,00704.

¹H-NMR (400 MHz, DMSO, 25 °C): δ = 4,39 (s, 4H, CH₂), 13,55 ppm (bs, 2H, COOH).

¹³C-NMR (100 MHz, DMSO, 25 °C): δ = 40,01; 152,89; 156,37; 167,83 ppm. FT-IR (HATR):

ν_{\max} = 2998, 1713, 1430, 1245, 1153, 595 cm⁻¹. Elementární analýza: vypočteno pro C₇H₆N₂O₇: C (36,53 %), H (2,63 %), N (12,17 %); nalezeno: C (36,60 %), H (2,80 %), N (11,59 %).

Tabulka 6 – Fyzikální hodnoty sloučenin při přípravě produktu 36.

Látka	<i>M</i> [g/mol]	ρ [g/cm ³]	<i>n</i> [mmol]	Počet ekvivalentů	<i>V</i> [ml]	<i>m</i> [g]	<i>m</i> _{produkt} [g]	Výtěžek [%]
35	286	–	11	1	–	3,28	–	–
AcOH	60,05	1,055	189	–	12	11,37	–	–
HCl	36,45	1,19	138	–	6	5,04	–	–
36	230	–	–	–	–	2,63	2,25	86

2.5 Příprava (5-oxo-2-sulfanylidimidazolidin-1-yl)ethanové kyseliny 39

2.5.1 Příprava esteru 2-thiohydantoinu 38

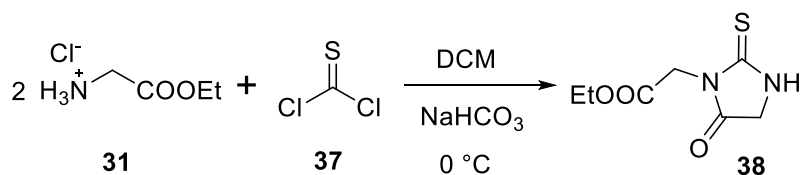
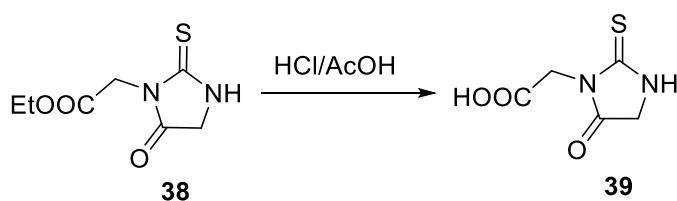


Schéma 6 – Příprava esteru 2-thiohydantoinu 38.

Syntéza byla vedena analogicky dle Gondela.⁴⁰ Ve 100 ml baňce bylo suspendováno 1,4 g glycinu **31** v 25 ml dichlormethanu a při teplotě 0 °C bylo přidáno 8 g (50 ml) vodného roztoku NaHCO₃. Dvofázový systém byl při této teplotě míchán po dobu 15 minut. Poté bylo míchání zastaveno a do spodní organické fáze bylo přidáno 0,58 g thiofosgenu **37**. Reakční směs byla dále intenzivně míchána již při laboratorní teplotě po dobu 6 hodin. Po uplynutí této doby byla reakční směs extrahována pomocí EtOAc (3x 20 ml). Organický podíl byl následně promyt vodou (3x 15 ml), vysušen bezv. Na₂SO₄ a rozpouštědla byla odpařena. Surový meziprodukt byl následně rekrystalizován z EtOH. Po vysušení bylo získáno 0,6 g hnědého krystalického meziproduktu **38** v 60% výtěžku. $B_t = 90,5\text{--}94,4\text{ }^\circ\text{C}$ (lit⁴¹. 96–97 °C), $R_f = 0,8$ (SiO₂, EtOAc). EI-MS (70eV) m/z (rel. int.): 202 ([M]⁺, 100), 156 (36), 130 (36), 102 (11), 72 (55). ¹H-NMR (400 MHz, DMSO, 25 °C): $\delta = 1,25$ (t, 3H, $J = 6,8$ Hz CH₃), 4,18 (q, 2H, $J = 7,2$ Hz, CH₂), 4,33 (s, 2H, CH₂), 4,49 (s, 2H, CH₂), 10,50 ppm (s, 1H, NH). ¹³C-NMR (100 MHz, DMSO, 25 °C): $\delta = 14,00$; 41,37; 48,62; 61,25; 167,03; 172,12; 182,57 ppm.

Tabulka 7 – Fyzikální hodnoty sloučenin při přípravě produktu 38.

Látka	M [g/mol]	ρ [g/cm ³]	n [mmol]	Počet ekvivalentů	V [ml]	m [g]	m_{produkt} [g]	Výtěžek k [%]
31	139,5	1	10	2	1,4	1,4	–	–
37	115	1,5	5	1	0,39	0,58	–	–
NaHCO ₃	84		40	8		3,36		
38	202	–			–	1,01	0,6	60

2.5.2 Hydrolýza esteru 2-thiohydantoinu **38**Schéma 7 – Hydrolýza esteru 2-thiohydantoinu vedoucí k finální sloučenině **39**.

Reakce byla vedena analogicky dle Jacobsona.³⁹ Do 100ml baňky bylo předloženo 0,4 g esteru **38**, 4 ml kyseliny octové a 2 ml 36% kyseliny chlorovodíkové. Směs byla 4 hodiny refluxována. Reakční směs byla poté naředěna vodou a extrahována EtOAc (4x 10 ml). Organické podíly byly spojeny, vysušeny bezv. Na₂SO₄ a rozpouštědlo bylo odpařeno. Bylo připraveno 0,2 g žluté krystalické látky **39** v 58% výtěžku. Cílový produkt **39** nebyl dále čištěn. $B_t = 208,6\text{--}213,4\text{ }^\circ\text{C}$ (lit⁴². 214–215 °C), $R_f = 0,7$ (SiO₂, MeOH). ¹H-NMR (500 MHz, DMSO, 25 °C): $\delta = 4,29$ (s, 2H, CH₂), 4,40 (s, 2H, CH₂), 10,39 (s, 1H, NH), 13,13 ppm (s, 1H, COOH). ¹³C-NMR (125 MHz, DMSO, 25 °C): $\delta = 41,35$; 48,48; 168,24; 172,09; 182,76 ppm. FT-IR (HATR): $\nu_{\text{max}} = 3361, 2940, 1724, 1511, 1327, 1175, 695, 552\text{ cm}^{-1}$. Elementární analýza: vypočteno pro C₅H₆N₂O₃S: C (34,48 %), H (3,47 %), N (16,08 %), S (18,41 %); nalezeno: C (35,09 %), H (3,57 %), N (15,89 %), S (18,02 %).

Tabulka 8 – Fyzikální hodnoty sloučenin při přípravě produktu **39**.

Látka	<i>M</i> [g/mol]	ρ [g/cm ³]	<i>n</i> [mmol]	Počet ekvivalentů	<i>V</i> [ml]	<i>m</i> [g]	<i>m</i> _{produkt} [g]	Výtěžek [%]
38	202	–	2	1	–	0,4	–	–
AcOH	60,05	1,055	63		4	3,79		
HCl	36,45	1,19	46		2	1,68		
39	174	–			–	0,35	0,2	58

3 VÝSLEDKY A DISKUZE

3.1 Úvodní shrnutí

Cílem předložené bakalářské práce bylo v rámci experimentální části připravit alespoň dvě redoxně-aktivní organické heterocyklické sloučeniny obsahující laktámovou funkční skupinu. Mají-li být tyto sloučeniny dále potenciálně využitelné v RPB, musí nejen podléhat reverzibilnímu redox ději, ale rovněž se z hlediska kinetiky tohoto děje musí jednat o molekuly malé (pohyblivé) a strukturně jednoduché. Z tohoto hlediska byl za základní skelet cílové molekuly zvolen prostý imidazolidin-2,4,5-trion, triviálně parabanová kyselina (**28**). Tato pětičlenná heterocyklická sloučenina strukturálně kombinuje redoxně-aktivní karbonylové sloučeniny s kyselými $-NH$ skupinami (laktámové, imidické uspořádání). Parabanovou kyselinu lze velmi snadno připravit cyklizační kondenzací močoviny s funkčními deriváty šťavelové kyseliny. Prostou náhradou močoviny za thiomčovinu lze analogicky získat thioparabanovou kyselinu (**30**). Obě tyto kyseliny jsou komerčně dostupné, avšak jejich prodejní cena je s přihlédnutím ke snadné přípravě vycházející z levných surovin kupodivu velmi vysoká (dle SigmaAldrich – parabanová kys.: 5 g za 12 000 Kč; thioparabanová kys.: 50 mg za 3 960 Kč). V experimentální části BP proto byla demonstrována snadná a levná příprava obou kyselin v gramových množstvích. Pro potencionální využití obou kyselin v RPB je nezbytná jejich vysoká rozpustnost ve vodě. Na základě toho je možno základní skelet parabanové kyseliny N,N' -disubstituovat vhodnými solubilizujícími skupinami a tím dosáhnout požadované rozpustnosti ve vodě. Z tohoto důvodu bylo snahou připravit další dva cílové redoxně-aktivní deriváty (thio)parabanové kyseliny nesoucí vybrané, solubilizující $-CH_2COOH$ skupiny.

Celkově tedy byly v rámci experimentální části laboratorně připraveny čtyři cílové sloučeniny s laktámovým funkčním uspořádáním. Parabanová **28** a thioparabanová kyselina **30** jsou komerčně dostupné, naopak derivát parabanové kyseliny **36** nesoucí solubilizující $-CH_2COOH$ skupiny je nový, v literatuře doposud nepopsaný. Analogický thioderivát **41** nebyl připraven, neboť při jeho syntéze docházelo k odlišnému uzavírání cyklu poskytující publikačně známou sloučeninu **39**. Následně byla testována rozpustnost všech cílových sloučenin v demineralizované vodě při 25 °C, závěry jsou pak shrnuty v kapitole 3.3. V budoucnu bude dále třeba stanovit jejich rozpustnost i stabilitu v rámci podmínek uvnitř elektrochemického článku, to znamená v kyselých (1M H_2SO_4), neutrálních (1M Na_2SO_4) i bazických (1M $NaOH$) elektrolytech. Rovněž bude nutné provést sérii elektrochemických

experimentů pomocí cyklické voltametrie k ověření reverzibility, stability a kinetiky oxidačně-redukčních dějů probíhajících u cílových sloučenin **28**, **30**, **36** a **39**. Na základě stability, rozpustnosti a elektrochemického chování bude rozhodnuto, zda-li mají cílové sloučeniny potenciál stát se redoxně-aktivními materiály pro testování ve vodných redoxních průtočných bateriích.

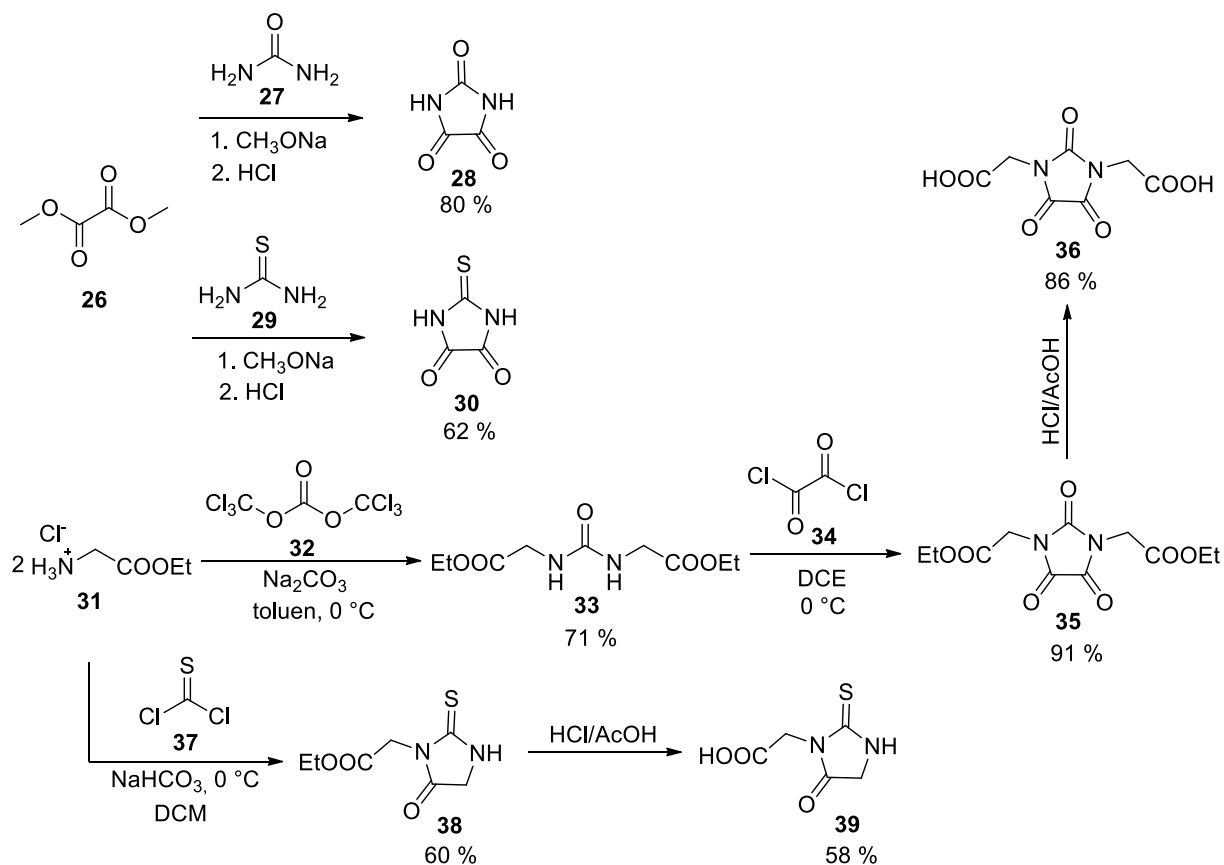


Schéma 8 – Shrnutí syntetických postupů vedoucích k cílovým sloučeninám 28, 30, 36 a 39.

3.2 Zhodnocení syntézy cílových sloučenin 28, 30, 36 a 39

Jak bylo zmíněno v předchozí kapitole, parabanová kyselina je velmi snadno dostupná reakcí močoviny s funkčním derivátem šťavelové kyseliny. Proto byla syntéza všech čtyř cílových sloučenin vedena touto posloupností: využití/příprava (ne)substituované (thio)močoviny → cyklizační kondenzace s funkčním derivátem šťavelové kyseliny (uzavírání pětičlenného cyklu) → hydrolýza poskytující volné solubilizující $-\text{CH}_2\text{COOH}$ skupiny (pro sloučeniny **36** a **39**). Všechny cílové sloučeniny byly tedy připraveny jedno- až tříkrokovými reakcemi z komerčně dostupných a levných látek bez nutnosti složité purifikace v uspokojivých výtěžcích. Na *Schématu 8* jsou pak shrnuty jednotlivé syntetické cesty poskytující cílové sloučeniny **28**, **30**, **36** a **39**.

VÝSLEDKY A DISKUZE

Příprava (thio)parabanové kyseliny **28/30** byla založena na bazicky katalyzované kondenzaci (thio)močoviny **27/29** s dimethyl oxalátem **26**. Pro posunutí rovnováhy směrem k produktům byly využity 2 ekvivalenty (thio)močoviny vůči oxalátu. Nejprve byl připraven pomocí sodíku methanolát sodný v methanolu, ve kterém byla rozpuštěna a částečně deprotonována výchozí (thio)močovina **27/29**. Po přidavku dimethyl oxalátu **26** docházelo k uzavření pětičlenného kruhu poskytující sodnou sůl (thio)parabanové kyseliny. Po následném vykyselení reakční směsi a odfiltrování NaCl jako vedlejšího produktu byla získána cílová (thio)parabanová kyselina **28/30**, která byla buď rekrystalizována z vody, nebo v případě thioparabanové kyseliny dále čištěna i sloupcovou chromatografií, neboť po krystalizaci byla stále v produktu **30** obsažena nezreagovaná thiomčovina **29**. Tato jednoduchá kondenzace levných výchozích látek poskytuje sloučeniny **28** a **30** v dobrých výtěžcích (80/62 %). Proto jsou zářezající vysoké komerční ceny těchto kyselin uvedené v předchozí kapitole. Jelikož výchozí (thio)močovina **27/29** není rozpustná v chlorovaných rozpouštědlech (DCM, DCE), není možné využít kondenzaci s oxalyldichloridem **34** jako při přípravě níže uvedené sloučeniny **36**.

Nahrazením obou atomů vodíku v parabanové kyselině solubilizujícími $-\text{CH}_2\text{COOH}$ skupinami byla získána nová, doposud nepopsaná cílová sloučenina **36**. Ta byla připravena tříkrokovou reakcí vycházející z komerčně dostupného hydrochloridu ethylesteru glycinu **31**. Ten po neutralizaci uhličitanem sodným podléhal jako *N*-nukleofil opakované reakci s trifosgenem **32**. Tato reakce poskytovala požadovanou *N,N'*-disubstituovanou močovinu **33** jako prekurzor zavádějící solubilizační skupiny (ve formě esteru). Substituovaná močovina **33** je již díky přítomným ethylskupinám rozpustná v chlorovaných rozpouštědlech, proto byla její cyklizace na parabanový kruh realizována pomocí oxalyldichloridu v DCE. Tato kondenzace pak poskytla meziproduct **35** ve vysokém 91% výtěžku. Diester **35** byl v závěrečném kroku snadno kysele hydrolyzován, čímž byl připraven finální produkt **36** nesoucí dvě solubilizující $-\text{CH}_2\text{COOH}$ skupiny. Celkový výtěžek celé reakční sekvence byl uspokojivých 56 %.

Obdobnou reakční sekvencí byla zamýšlena i příprava thioanalogu **41** (*Schéma 9*). V prvním reakčním kroku však není potřebný thiotrifosgen přístupný, proto bylo jako výchozí látky pro přípravu *N,N'*-disubstituované thiomčoviny využito přímo thiofosgenu. Výchozí glycin **31** byl neutralizován ve vodné vrstvě NaHCO_3 , thiofosgen byl rozpuštěn v DCM. Heterogenní reakční směs však neposkytla požadovanou *N,N'*-disubstituovanou thiomčovinu **40**, nýbrž již cyklický thiohydantoin **38**, což je ve shodě s literaturou.⁴³ Vznikající thiomčovina **40** se v bazickém prostředí pravděpodobně ihned deprotonuje a intramolekulárně atakuje esterovou skupinu, čímž dochází k uzavření pětičlenného cyklu thiohydantoinu **38**. Rozdíl v kyselosti

vodíků močoviny a (iso)thiomočoviny hraje tedy klíčovou roli. Za zvolených reakčních podmínek dominuje při přípravě *N,N'*-disubstituované močoviny dle GC/MS analýzy vznik požadovaného meziprojektu **33**, načež přítomnost analogického hydantoinu **42** je významně potlačena (nepatrný pík při GC/MS analýze). U thioderivátu je tomu tedy přesně naopak, kdy v reakční směsi dominuje právě thiohydantoin **38**. Po následné kyselé hydrolyze získaná sloučenina **39** však rovněž splňuje požadavky na redoxně-aktivní látku obsahující laktámové funkční uspořádání, proto byla i tato molekula zařazena mezi cílové sloučeniny. Sloučenina **39** tedy byla připravena popsanou dvoukrokovou reakční cestou v celkovém 35 % výtěžku.

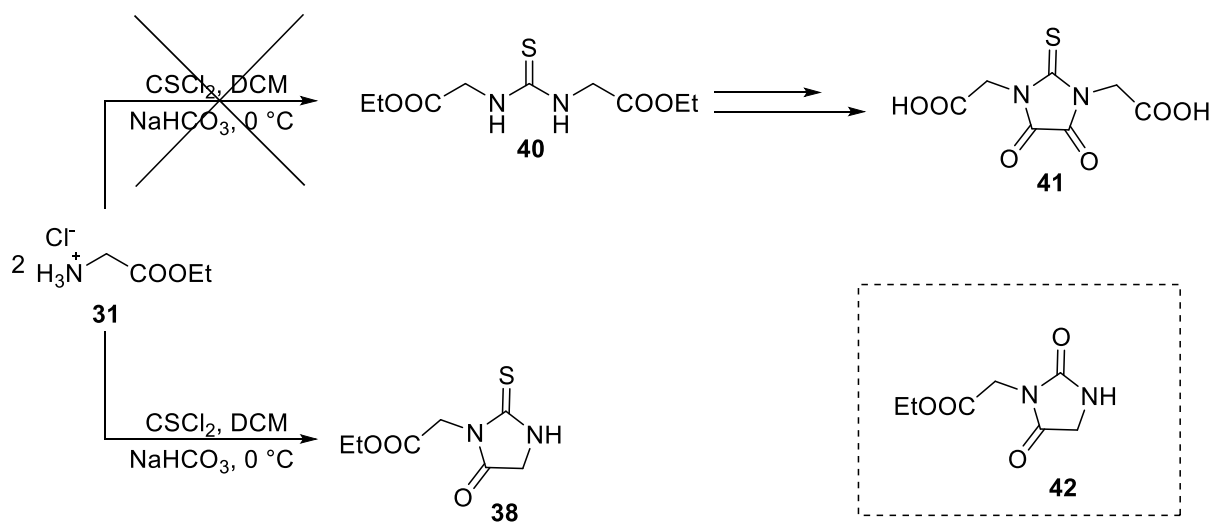


Schéma 9 – Neúspěšná syntetická cesta k derivátu 41.

Struktura a čistota všech meziprojektů i finálních sloučenin byla ověřena pomocí bodů tání, hmotnostní GC/MS nebo MALDI spektrometrií, ^1H a ^{13}C NMR spektroskopii, elementární analýzou i IČ spektroskopii. Všechna získaná analytická data poté korespondovala s dostupnou literaturou uvedenou v experimentální části. Hmotnostní GC/MS či MALDI spektra, jakož i ^1H a ^{13}C NMR spektra všech finálních sloučenin **28**, **30**, **36** a **39** jsou přiložena na konci této BP (sekce 6. Přílohy).

3.3 Stanovení rozpustnosti cílových sloučenin ve vodě

Jak již bylo řečeno v teoretické části práce, rozpustnost redoxně-aktivního materiálu ve vodě hraje klíčovou roli při jeho potencionálním využití ve vodné RPB. Na tomto základě byla stanovena rozpustnost všech cílových sloučenin **28**, **30**, **36** a **39** v demineralizované vodě při $25\text{ }^\circ\text{C}$. Stanovení probíhalo v měrné zkumavce obsahující míchadlo, která byla umístěna v temperované nádobě. Do zkumavky byly předloženy 2 ml demineralizované vody

a po vytemperování na 25 °C byla za míchání v dávkách po několika miligramech přidávána cílová molekula. Přidávání bylo zastaveno ve chvíli, kdy ani po 15minutovém míchání již viditelně nedocházelo k rozpuštění mírného nadbytku látky ve svém nasyceném roztoku.

Ze změny hmotnosti měrné zkumavky před a po stanovení bylo určeno množství rozpuštěné látky. Takto bylo stanovení rozpustnosti pro každou sloučeninu minimálně 3x opakováno k zajištění konzistentnosti dat. Stanovené hodnoty rozpustností jsou uvedeny v *Tabulce 9*. Jak parabanová **28** tak i thioparabanová kyselina **30** prokázaly překvapivě vysoké rozpustnosti ve vodě, kdy se koncentrace pohybovaly okolo 0,8 mol/l. Zavedení dvou solubilizujících –CH₂COOH skupin v případě sloučeniny **36** vede k očekávanému, ale nikterak dramatickému navýšení rozpustnosti (cca 1 mol/l roztok). Naopak přítomnost pouze jedné solubilizující skupiny a především rozšíření alifatické podílu o CH₂-můstek u thiohydantoinu **39** způsobí naopak prudký pokles rozpustnosti ve vodě ($c = 0,24$ mol/l).

Tabulka 9 – Průměrné hodnoty rozpustnosti cílových molekul **28**, **30**, **36** a **39**.

Sloučenina	Rozpustnost ^[a]	Rozpustnost ^[a]
	[g/l]	[mol/l]
28	92	0,81
30	98	0,75
36	218	0,95
39	42	0,24

^[a] Měřeno v demineralizované vodě při 25 °C.

4 ZÁVĚR

V rámci předložené bakalářské práce byla provedena literární rešerše, ve které byla představena redoxní průtočná baterie jako moderní zařízení pro uchování energie, které by se potencionálně dalo využít ve spojení s větrnými nebo solárními elektrárnami. Čtenář byl seznámen se základními fyzikálními parametry, charakteristikami a jednotlivými částmi obecné redoxní průtočné baterie. Největší pozornost pak byla věnována organickým redoxně-aktivním materiálům, které mají potenciál v budoucnu v rámci RPB nahradit materiály anorganické. Zájem byl pak dle zadání BP soustředěn zejména na heterocyklické sloučeniny s karbonylovými skupinami. Ty byly rovněž i syntetickým cílem v rámci experimentální části bakalářské práce.

V experimentální části BP byly tedy připraveny celkem čtyři cílové pětičlenné heterocyklické sloučeniny vycházející z mateřské parabanové kyseliny. Ta byla postupně substituována solubilizujícími skupinami tak, aby bylo dosaženo co nejvyšší rozpustnosti ve vodě, nebo modifikována v rámci posouzení vlivu chalkogenu. Syntéza cílových molekul byla vedena ve smyslu použití/přípravy *N,N'*-(ne)disubstituovaných (thio)močovín, jejich cyklizační kondenzace s deriváty šťavelové kyseliny a následné hydrolýzy poskytující volné karboxylové skupiny (pro sloučeniny **36** a **39**). Finální produkty **28**, **30**, **36** a **39** byly získány v uspokojujících výtěžcích a požadované čistotě, která byla ověřována pomocí bodu tání, hmotnostní MALDI spektrometrií, elementární analýzou a ¹H-NMR a ¹³C-NMR spektroskopii. Navíc je sloučenina **36** úplně novou, v literatuře doposud nepopsanou molekulou. Stanovením rozpustnosti finálních sloučenin ve vodě při 25 °C bylo prokázáno, že zavedení dvou solubilizujících -CH₂COOH skupin na základní imidazolinový skelet vede ke zvýšení rozpustnosti cílové látky **36** ve srovnání se základní parabanovou kyselinou. V budoucnu pak bude testována stabilita a rozpustnost těchto finálních sloučenin v 1M roztocích elektrolytů (H₂SO₄, Na₂SO₄ a KOH). Rovněž budou změřeny jejich elektrochemické parametry pomocí cyklické voltametrie a posouzen, jak vliv připojených solubilizujících skupin, tak i efekt chalkogenu. Na základě těchto předběžných testů se pak mohou finální sloučeniny **28**, **30**, **39** a zejména **36** stát vhodnými adepty pro využití v reálné redoxní průtočné baterii.

5 LITERATURA

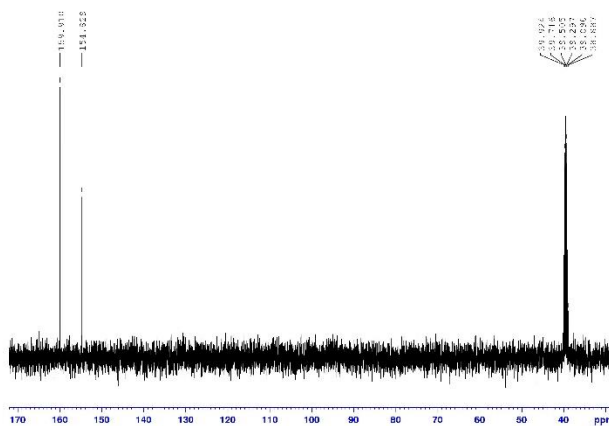
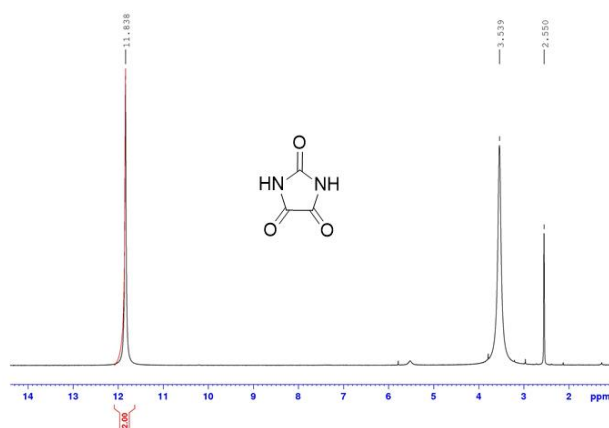
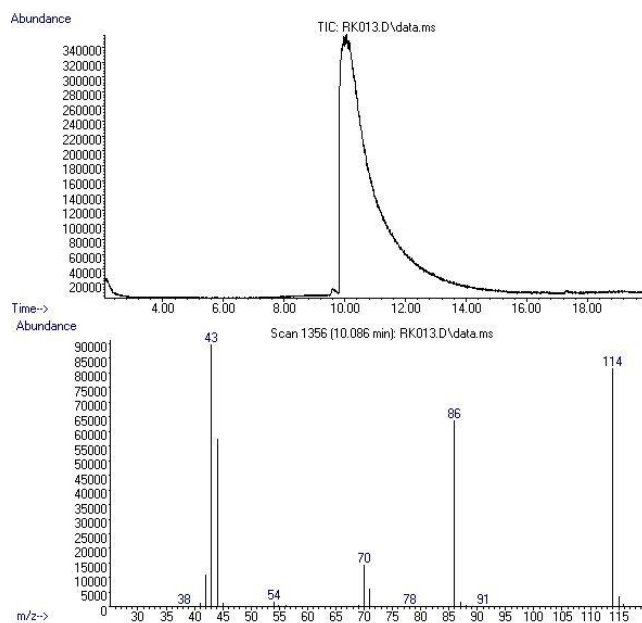
1. Tans, P.; Keeling R.; **2015**, <https://www.esrl.noaa.gov/gmd/ccgg/trends/>
2. Winsberg, J.; Hagemann, T.; Janoschka, T.; Hager, M. D.; Schubert, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2017**, *56*, 686.
3. Ding, Yu; Li, Yafei; Yu, Guihua, *Chem*, **2016**, *1*, 790.
4. Kosswattaarachchi, Anjula M.; Friedman, Alan E.; Cook, Timothy R., *ChemSusChem*, **2016**, *9*, 1.
5. Leung, P.; Shah, A. A.; Sanz, L.; Flox, C.; Morante, J. R.; Xu, Q.; Mohamed, M. R.; de Leon, C. P.; Walsh, F. C., *J. Power Sources*, **2017**, *360*, 243.
6. Ding, Y.; Zhang, C. K.; Zhang, L. Y.; Zhou, Y. E.; Yu, G. H., *Chem. Soc. Rev.*, **2018**, *47*, 69.
7. Kangro W., **1949**, DE914264.
8. Hagedorn, N. H.; NASA TM-83677 Redox Storage system, **1984**.
9. Huskinson, Brian; Marshak, Michael P.; Suh, Changwon; Er, Sueleyman; Gerhardt, Michael R.; Galvin, Cooper J.; Chen, Xudong; Aspuru-Guzik, Alan; Gordon, Roy G.; Aziz, Michael J., *Nature*, **2014**, *505*, 195.
10. Khataee, A.; Wedege, K.; Drazevic, E.; Bentien, A., *J. Mater. Chem. A*, **2017**, *5*, 21875.
11. Hu, B.; Seefeldt, C.; DeBruler, C.; Liu, T. L., *J. Mater. Chem. A*, **2017**, *5*, 22137.
12. Vanýsek, P.; Novák, V., *J. Energy Storage*, **2017**, *13*, 435.
13. Kosswattaarachchi, M. A.; Cook, R. T., *Electrochim. Acta*, **2018**, *261*, 296.
14. Wei, X.; Duan, W.; Huang, J.; Zhang, L.; Li, B.; Reed, D.; Xu, W.; Sprenkle, V.; Wang, W., *ACS Energy Letters*, **2016**, *1*, 705.
15. X. Wei, W. Xu, M. Vijayakumar, L. Cosimbescu, T. Liu, V. Sprenkle, W. Wang., *Adv. Mater.*, **2014**, *26*, 7649.
16. Huang, Jinhua; Cheng, Lei; Assary, Rajeev S.; Wang, Peiqi; Xue, Zheng; Burrell, Anthony K.; Curtiss, Larry A.; Zhang, Lu, *Adv. Energy Mater.*, **2015**, *5*, 1.

17. Hu, B.; Debruler, C.; Rhodes, Z.; Liu, T.; *J. Am. Chem. Soc.*, **2016**, *139*, 1207–1214.
18. Mortimer, R. J., *Electrochim. Acta*, **1999**, *44*, 2971.
19. Sevov, C. S.; Brooner, R. E. M.; Che'nard E.; Assary, R. S.; Moore, J. S.; Rodri'guez-Lo'pez, J.; Sanford, M. S.; *J. Am. Chem. Soc.*, **2015**, *137*, 14465.
20. Yu, D.; Yu, Z.; Yutao, L.; Goodenough, J. B.; Guihua, Y., *Energy Environ. Sci.*, **2017**, *10*, 491.
21. Zhao, Yongfu; Si, Shihui; Liao, Cui, *J. Power Sources*, **2013**, *241*, 449.
22. 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.
23. Jia, Chuankun; Pan, Feng; Zhu, Yun Guang; Huang, Qizhao; Lu, Li; Wang, Qing, *Science Advances*, **2015**, *1*, strana 1.
24. Er, S.; Suh, C.; Marshak, M. P.; Aspuru-Guzik, A., *Chem. Sci.*, **2015**, *6*, 885.
25. Yang, Bo; Hooper-Burkhardt, Lena; Wang, Fang; Surya Prakash, G. K.; Narayanan, S. R., *J. Electrochem. Soc.*, **2014**, *161*, 1371.
26. Xu, Yan; Wen, Yue-Hua; Cheng, Jie; Cao, Gao-Ping; Yang, Yu-Sheng, *Electrochim. Acta*, **2009**, *55*, 715.
27. Zhang, Shu; Li, Xin; Chu, Dandan, *Electrochim. Acta*, **2016**, *190*, 737.
28. Li, Zhen; Li, Sha; Liu, Suqin; Huang, Kelong; Fang, Dong; Wang, Fengchao; Peng, Sui, *Electrochem. Solid St.*, **2011**, *14*, 171.
29. Lin, K.; Gomez-Bombarelli, R.; Beh, E. S.; Tong, L.; Chen, Q.; Valle, A.; Aspuru-Guzik, A.; Aziz, M. J.; Gordon, R. G.; *Nature Energy*, **2016**, *1*, 16102.
30. Orita, A.; Verde, M. G.; Sakai, M.; Meng, Y. S.; *Nat. Commun.*, **2016**, *7*, 13230.
31. Wei, X. L.; Pan, W. X.; Duan, W. T.; Hollas, A.; Yang, Z.; Li, B.; Nie, Z. M.; Liu, J.; Reed, D.; Wang, W.; Sprenkle, V.; *ACS Energy Letters*, **2017**, *2*, 2187.
32. Carretero-Gonzalez, J.; Castillo-Martinez, E.; Armand, M., *Energ. Environ. Sci.*, **2016**, *9*, 3521.
33. Murray, *Org. Synth.*, **1963**, *4*, 744.

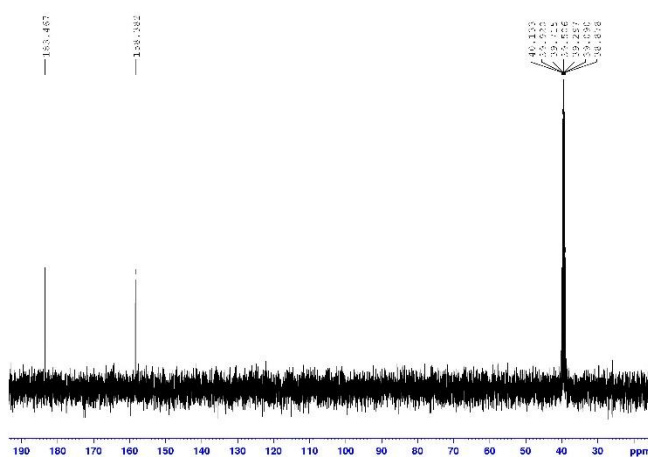
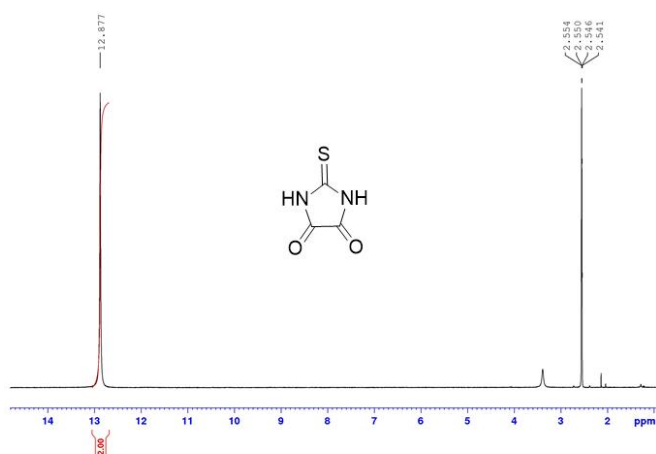
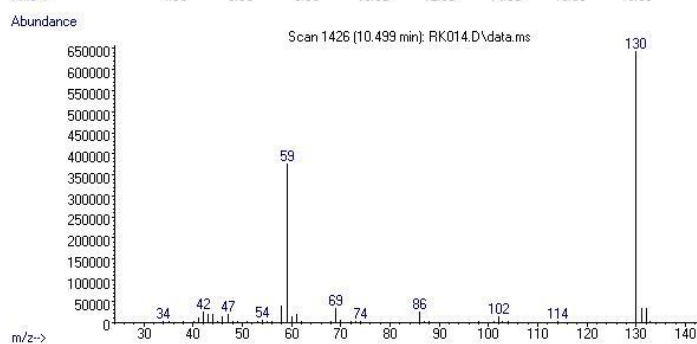
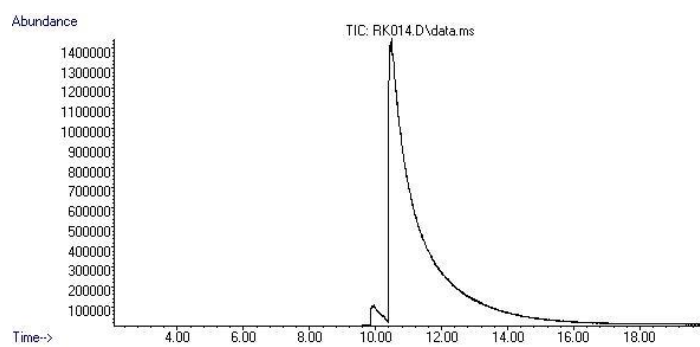
34. Yang, D.-L.; Li J.-R.; Lu H.-Y.; Zhang P.; Shi D.-X., *J. Chem. Res.*, **2014**, 38, 625.
35. Michael, *J. Prakt. Chem.*, **1894**, 2, 42.
36. Biltz; Topp, *Chem. Ber.*, **1913**, 46, 1399.
37. Chang. Y.-L.; West M.-A.; Fowler F. W.; Lauher J. W., *J. Am. Chem. Soc.*; **1993**, 115, 5991.
38. Ishii, Akira; Kotani, Takayuki; Nagaki, Yasuhiro; Shibayama, Yoji; Toyomaki, Yoshio; Okukado, Nobuhisa; Ienaga, Kazuharu; Okamoto, Kaoru, *J. Med. Chem.*, **1996**, 39, 1924.
39. Jacobson, Amstutz, *J. Org. Chem.*, **1956**, 21, 311.
40. Gondela, Andrzej; Tomczyk, Mateusz D.; Przepis, Łukasz; Walczak, Krzysztof Z., *Tetrahedron*, **2016**, 72, 5626.
41. Mayer; Thieme, *J. Prakt. Chem.*, **1965**, 27, 213.
42. Tarlton; McKay, *Can. J. Chem.*, **1958**, 36, 496.
43. Bulic, B.; Pickhardt, M.; Khlistunova, I.; Biernat, J.; Mandelkow, E.-M.; Mandelkow, E.; Waldmann, H.; *Angew. Chem. Int. Edit.*, **2007**, 46, 9215.

6 PŘÍLOHY

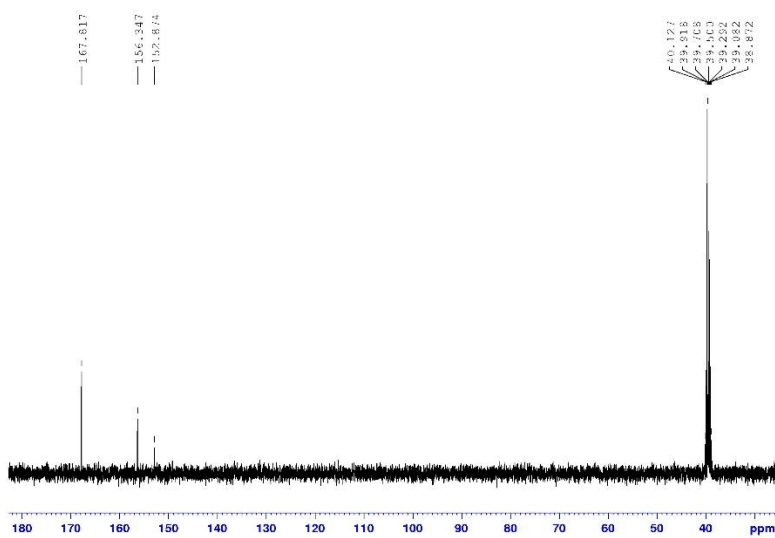
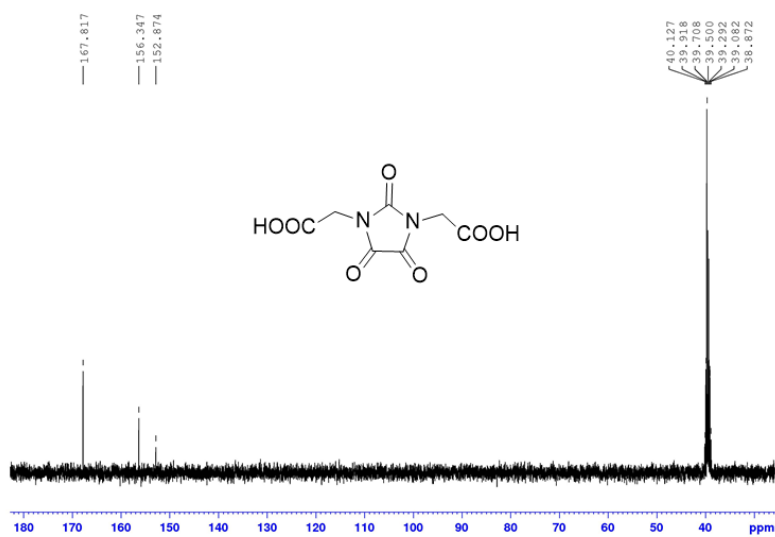
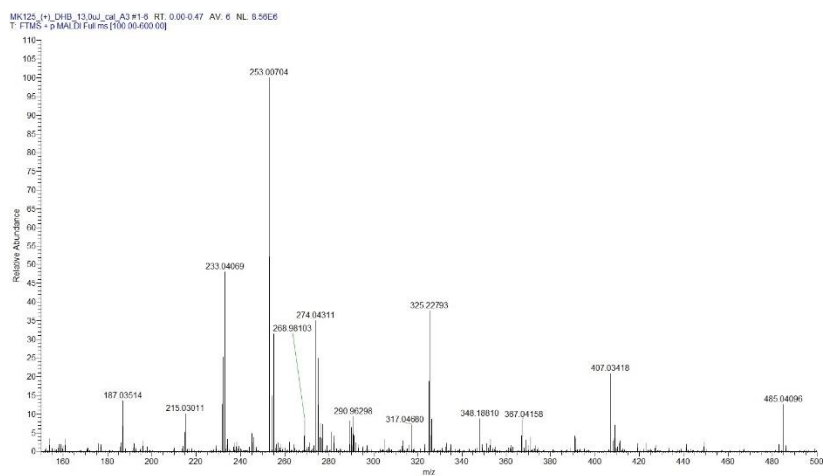
Příloha 1: GC-MS, $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, DMSO, 25 °C) a $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, DMSO, 25 °C) spektra sloučeniny **28**.



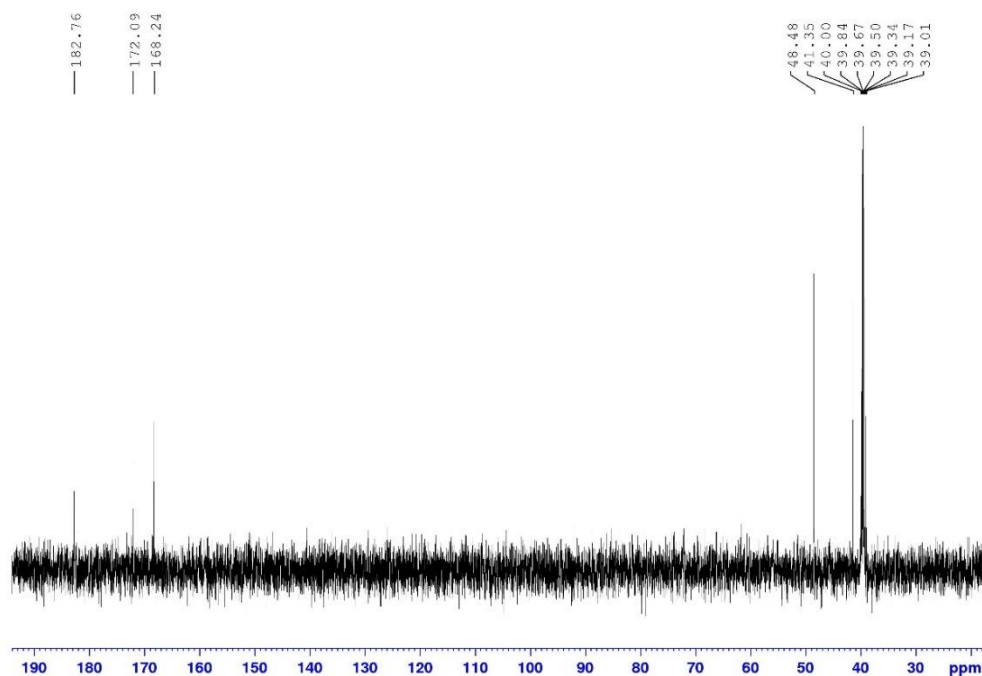
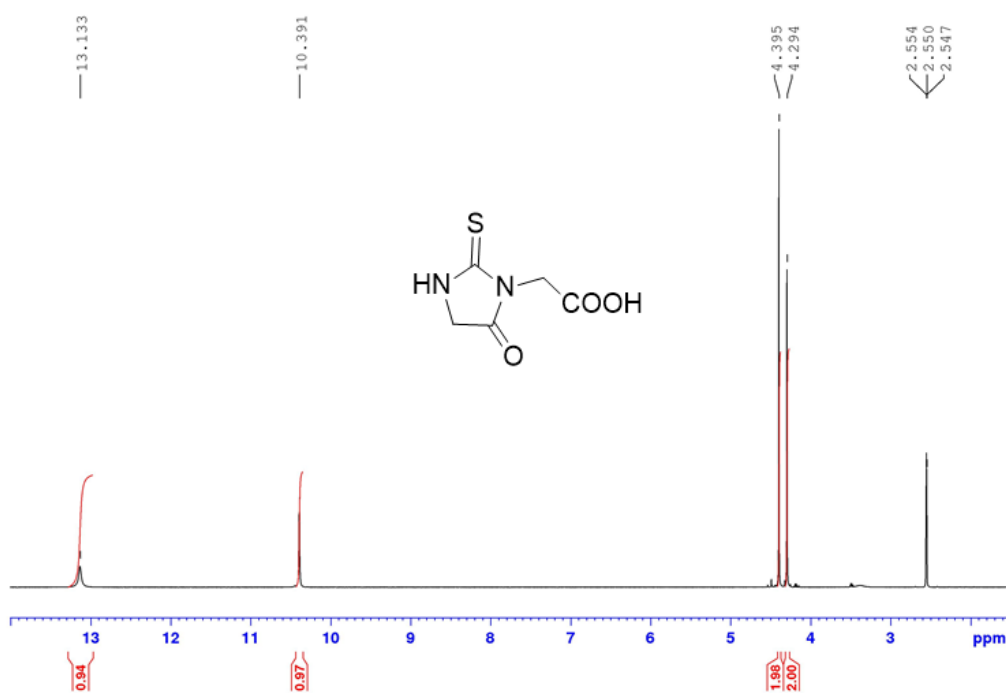
Příloha 2: GC-MS, $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3 , 25 °C), $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3 , 25 °C)
spektra sloučeniny **30**.



Příloha 3: HR-FT-MALDI-MS, $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, DMSO, 25 °C), $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, DMSO, 25 °C) spektra sloučeniny **36**.



Příloha 4: $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, DMSO, 25 °C), $^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, DMSO, 25 °C) spektra sloučeniny **39**.



ÚDAJE PRO KNIHOVNICKOU DATABÁZI

Název práce	Laktámy jako redoxní systémy pro organické průtočné baterie
Autor práce	Kamil Rak
Obor	Chemie a technická chemie
Rok obhajoby	2018
Vedoucí práce	Ing. Milan Klikar
Anotace	<p>Redoxní průtočné baterie patří mezi zařízení potenciálně využitelné v průmyslovém měřítku, a to ve spojení se solárními nebo větrnými elektrárnami. Tato práce se zabývá organickými redoxně-aktivními materiály, které mohou být v těchto zařízeních účinně využity, přičemž se soustředí zejména na heterocyklické sloučeniny obsahující redoxně-aktivní karbonylové skupiny. V rámci experimentální části byly proto připraveny čtyři finální redoxně-aktivní molekuly obsahující laktámové funkční uspořádání a vhodné solubilizující skupiny. Struktura a čistota těchto redoxních sloučenin byla ověřena pomocí bodů tání, ^1H a ^{13}C NMR spektroskopie, HR-MALDI spektrometrie, IČ spektroskopie či elementární analýzou. Rovněž byla stanovena jejich rozpustnost ve vodě při 25 °C.</p>
Klíčová slova	<p>redoxní průtočná baterie organická průtočná baterie elektrochemický článek anolyt katolyt redoxně-aktivní materiál karbonylová skupina</p>