

Posudek oponenta diplomové práce

Autor: Bc. Eliška Nečasová
Téma: Pyridinium funkcionalizované karbonylové sloučeniny jako elektrolyty pro redoxní průtočné baterie
Školitel: prof. Ing. Filip Bureš, Ph.D.

Předložená diplomová práce Bc. Elišky Nečasové se zabývá přípravou organických elektrolytů pro redoxní průtočné baterie (RPB) se zaměřením na konjugované karbonylové sloučeniny nesoucí pyridylový resp. pyridiniový zbytek. Práce je členěna standardním způsobem do tří částí, a to na teoretickou část (23 stran), experimentální část (11 stran) a výsledky a diskuse (16 stran). Doplněna je úvodem, závěrem, obsahem, cíli práce, seznamem zkratk a značek, seznamem obrázků, seznamem schémat, seznamem tabulek, seznamem citované literatury a přílohami.

Práce je sepsána klasickým stylem, dodržuje logickou návaznost jednotlivých kapitol. V teoretické části je čtenář seznámen se základní podstatou a principy fungování RPB, detailně jsou popsány výhody a nevýhody RPB oproti konvenčním bateriím a je vypracována analýza dříve studovaných redoxně-aktivních materiálů s následným zaměřením na ve vodě rozpustné elektrolyty. Z uvedených poznatků jasně vyplývá, proč autorka zvolila pro svoji práci právě studované deriváty. Je třeba ocenit zařazení kapitoly zahrnující retrosyntetickou analýzu navržených derivátů.

Experimentální část popisuje nejprve obecně použité metody a následně detailně postupy příprav všech studovaných derivátů. Struktura izolovaných derivátů je jednoznačně prokázána dostupnými analytickými metodami. Autorka zde prokázala základní i pokročilé syntetické schopnosti (např. práce pod inertní atmosférou) při syntéze navržených látek, vysoký standart při izolaci čistých produktů a jejich analýz s využitím dostupných analytických metod jakožto NMR, HR-MS technik i důkazů funkcionalit pomocí IR. Všechny deriváty byly plně charakterizovány, čistota produktů byla prokázána i pomocí elementární analýzy a měřením charakteristických bodů tání krystalických produktů. Kvalitně zpracovaná naměřená spektra a rovněž styl jejich vypisování v experimentální části splňují publikační standarty. Autorka tím prokazuje patřičné synteticko-analytické schopnosti organického chemika, jež jsou příslibem pro její případnou budoucí vědeckou kariéru.

Práce se opírá o komerčně dostupné aromatické karbonylové sloučeniny jakožto výchozí syntetické prekurzory. Jak je známo, jejich stabilita je zrádná i při správném skladování v temnu a chladu. Při tom v kapitole 3.1. je zmínka o jejich dostatečné čistotě a použití bez dalšího čištění. V kapitole 4.2. se pak píše, že čistota byla potvrzena jen u (mezi)produktů, nikoliv u těchto výchozích materiálů. Obecně je dobrým zvykem aromatické aldehydy před jejich použitím v reakci predestilovat (např. Kugelrohr destilace) a odstranit tak především produkty oxidace, které mohou mít zásadní vliv na průběh reakce a izolovaný výtěžek.

Pomocí aldolové kondenzace byly připraveny α,β -nenasycené karbonylové sloučeniny **3–6**, ve schématech je demonstrována jejich *trans*-isomerie. Byla isomerie určena pomocí spin-spinových interakcí v NMR spektrech nebo jen na základě obecně platných předpokladů? Byly reakcí skutečně připraveny výlučně *trans* isomery?

Pro kvarternizaci připravených pyridinových derivátů bylo použito velkého nadbytku alkylačního činidla MeI, dle údajů z kapitoly 3.1.2 až 20-ti násobný přebytek, u přípravy derivátu **11**, v kapitole 3.2, je deklarován zhruba 300 násobný přebytek MeI. Vzhledem k toxické povaze tohoto činidla – jakým způsobem byl bezpečně likvidován přebytek MeI po provedení těchto reakcí?

Kvarternizace pyridinových derivátů reakcí s nadbytkem metyljodidu jako alkylačního činidla probíhá pomalu a autorka u derivátu **11** deklaruje reakční čas 4 dny. Je známe, že při dlouhých reakčních časech reaguje methylenchlorid s pyridinovými substráty a tvoří odpovídající soli; *J. Org. Chem.* **2010**, *75*, 4292–4295. Pozorovala autorka rovněž tvorbu těchto nežádoucích produktů, např. v MALDI-MS?

V diskuzi jsou vzájemně detailně porovnány a vyhodnoceny jednotlivé syntetické přístupy a dosažené výtěžky a analyzovány dosažené výstupy. Trochu chybí kritický komentář k velmi rozdílným dosaženým výtěžkům pro bazickou vs. kyselou aldolizaci, např. pro derivát **13** je uvedeno 20% vs. 88% výtěžek ve prospěch bazické katalýzy. Kapitola je řazena logicky od syntéz studovaných látek přes studium analytických dat a finální rozbor elektrochemických vlastností jednotlivých derivátů pomocí cyklické voltametrie v závislosti na různém pH elektrolytu.

V diskuzi naměřených a kalkulovaných hodnot m/z HR-MS se píše, že "... je vidět shoda do limitu 4 ppm, z čehož lze usuzovat na přítomnost a dostatečnou čistotu ...", první stanovisko lze považovat za pravdivé, druhé nikoliv.

Podrobně diskutovaná analýza elektrochemických dat získaných cyklickou voltametrií ukázala navzdory očekávání ireverzibilní redoxní vlastnosti většiny připravených derivátů, vyjma derivátu **8**. To však nijak nesnižuje kvalitu předkládané práce. Velice zajímavé by bylo porovnání redoxních vlastností připravených pyridinových derivátů po výměně jodidového aniontu (poměrně snadno proveditelné) za jiný protiiont, jak autorka sama navrhuje v závěru kapitoly 4.3. Zásadní informaci pro aplikaci pyridinových derivátů v RPB je jejich dostatečná rozpustnost ve vodných prostředích, jak je diskutováno v kapitole 4.4, v závislosti na různém pH.

Diplomová práce přesně cituje 53 literárních zdrojů, což je dostatečný rozsah. Většina citací je z poslední dekády což dokládá aktuálnost tématu uskládování nárazově produkované elektrické energie.

Všechna schémata a obrázky struktur jsou zpracovány jednotně a velmi přehledně. Rovněž uvedená spektra jsou zpracována na vysoké úrovni. Práce je celkově sepsána výjimečně přehledně a pečlivě. Snadno se čte. Všechny závěry jsou podloženy a v rámci možnosti diskutovány. Text je prostý překlepů a lze najít jen minimum stylistických nepřesností jako např. "... nižší dopad na životní *klima*", kde pravděpodobně chybí adjektivum.

Závěr:

Cíle diplomové práce byly naplněny beze zbytku. Drobné připomínky a komentáře oponenta neovlivňují hodnotu dosažených výsledků ani nesnižují množství vykonané práce, a samotnou diplomovou práci Bc. Elišky Nečasové

doporučuji k obhajobě

a hodnotím ji známkou

A

V Praze, 23.5.2019

Ing. Aleš Marek, Ph.D.

