



ÚOCHB AV
ČR
IOCB PRAGUE

Ústav organické chemie a biochemie
Akademie věd České republiky, v. v. i.
Institute of Organic Chemistry and Biochemistry
of the Czech Academy of Sciences

Posudek oponenta diplomové práce

Autor práce: **Bc. Kamil Rak**

Téma: **„Viologen a jeho strukturní analoga jako aktivní redoxní systémy pro organické průtočné baterie“**

Vedoucí práce: **Ing. Milan Klikar, Ph.D.**

Předložená diplomová práce Bc. Kamila Raka se zabývá syntézou a studiem vlastností nových analogů bipyridiniových solí, které mohou naleznout uplatnění jako elektrolyt pro organické průtočné baterie. Zpracování této velice aktuální tematiky na pomezí organické syntézy a elektrochemie je členěno standardním způsobem do čtyř částí, a to na literární rešerši (30 stran), experimentální část (26 stran), výsledky a diskuzi (20 stran) a přílohu s NMR a MS spektry nově připravených sloučenin (33 stran). Doplněno je obvyklým úvodem, závěrem, seznamem citované literatury i seznamem použitých zkratk.

V teoretické části je čtenář hlouběji seznámen s problematikou organických průtočných baterií. Podrobná literární rešerše zahrnuje jejich historický vývoj, důležité fyzikální a technologické aspekty i přehled současných trendů v organických redoxně aktivních materiálech.

Experimentální část přehledně popisuje přípravu jednotlivých derivátů, přičemž na základě uvedených postupů není pochyb o reprodukovatelnosti dosažených výsledků. Veškeré syntetizované sloučeniny jsou pak plně charakterizovány pomocí ^1H a ^{13}C NMR, HRMS, elementární analýzou a v případě krystalických materiálů i bodem tání.

V diskuzi autor nejprve popisuje přípravu iontových sloučenin obsahujících 1,3-dikarbonylový motiv, bohužel tyto deriváty nebyly pro další využití shledány dostatečně hydrolyticky stabilní. Proto byla pozornost zaměřena na analoga bipyridiniových solí; na základě podrobné studie struktura – elektrochemické vlastnosti i dalších limitujících parametrů (stabilita, rozpustnost) bylo vybráno 10 derivátů, které jsou slibnými kandidáty pro budoucí využití a mohou přistoupit k pokročilým elektrochemickým testům.

Celkem bylo připraveno 30 nových sloučenin, což je více než čtyřnásobný počet oproti požadovanému cíli diplomové práce. Navíc nad rámec zadání byly u vybraných derivátů naměřeny základní elektrochemické parametry a ověřena jejich rozpustnost či chemická stabilita. Autor práce tak musel připravit velké množství sloučenin ve vysoké čistotě, rutinně zvládnout práci s činidly, u kterých jsou přepokládány karcinogenní a mutagenní účinky, či poradit si se zpracováním početných spektrálních i elektrochemických dat.

Diplomová práce je psána klasickým stylem a má logickou návaznost jednotlivých kapitol. Vizuální stránka působí čistě, veškerá reakční schémata i cyklické voltamogramy jsou zpracovány pečlivě, řádně označeny a korelují s popisem v textu.

Práce cituje 76 literárních zdrojů převážně z poslední dekády, což znovu dokládá aktuálnost tématu. Citace jsou uvedeny v jednotném stylu a podle platných norem; vzhledem k poměrně úzkému zaměření práce pokládám jejich počet za více než dostačující. V seznamu se vyskytuje pouze několik nevýznamných překlepů (např. *Dalton T.* namísto *Dalton Trans.*), vytknout lze snad pouze citování s použitím DOI i přesto, že článek má již přidělená čísla stránek v příslušném vydání (např. [47]). Diplomant se však z nějakého důvodu – pravděpodobně díky nastavení citačního softwaru – rozhodl omezit výčet autorů na 10 osob, případní další jsou uvedeni „et al.“ Domnívám se, že takováto úspora místa není v případě kvalifikační práce vhodná a osobně se přikláním k úplnému výčtu autorů. Např. citované články [15] a [20] mají celkový počet autorů 11 a v prvním zmíněném případě je navíc „vynechaný“ autor korespondující osobou.

V předložené práci – snad jako v každém obdobném díle – se vyskytují drobná stylistická pochybení a překlepy (např. permatentní, antrachinonon, RFB namísto RPB). Ohledně „*N*-alkylace, která poskytla uspokojivé výtěžky až 94 %“ (str. 71) nezbyvá než podotknout, že by výtěžky některých jiných organických reakcí mohly autora poněkud zklamat.

V textu jsem našel podstatnější nesrovnalosti uvedené níže:

- U sloučenin, které mají náboj 2+ (**33b**, **35b**, **40b**, **43b**, **46b**), je chybně uvedená odpovídající hodnota *m/z* (je vypočtena pro náboj 1+).
- NMR spektra jsou detailně vypsána pro všechny připravené deriváty kromě jediného (**26**), jehož ¹³C NMR spektrum je „ve shodě s literaturou [67]“. Citovaná literatura však pro tuto sloučeninu uvádí pouze ¹H NMR spektrum (str. 50).
- Zápis ¹³C NMR spektra molekuly **22** obsahuje o dva uhlíky méně než by měl, naopak u molekuly **23a** se v zápisu vyskytuje o 2 uhlíky více než odpovídá teorii (str. 47).
- V úvodu teoretické části práce narazí čtenář na tvrzení: „Důležité pokroky ve větrných a fotovoltaických technologiích s sebou přinesly výrazné snížení ceny elektrické energie a tento typ elektráren v některých zemích již úspěšně konkuruje konvenčním tepelným elektrárnám,“ s připojeným odkazem [1]. Ovšem citovaná literatura se touto problematikou vůbec nezajímá.

- Testy rozpustnosti (při třech opakováních ve dvou elektrolytech) vyžadují obětovat opravdu vysoké množství připravené sloučeniny. U dvou nejrozpuštěnějších zástupců **35a** resp. **35b** vychází dle *Tabulky 4* celková potřeba pro všechny experimenty kolem 9 g resp. 14 g, přičemž v experimentální části je popisována příprava pouze 0,42 g resp. 1,16 g.
- Seznam zkratk by zasluhoval dodatečnou revizi, neboť zkratky 4-TMA, TBA, FcNCl a DBBB v textu nejsou a v seznamu ano, naopak zkratky TEA, TEAP, TFSI, DMS a DMSO v textu jsou a v seznamu chybí.
- Kapitola Úvodní shrnutí (3.1) patří svým obsahem spíše do závěru než do úvodu diskuse.

K diplomové práci mám následující náměty k diskusi a doplňující otázky:

- 1) O čistotě připravených sloučenin nemůže být pochyb. Přesto, pokud autor při interpretaci ^1H NMR spektra uvádí, že: „Chybějící signál CH_2 -skupiny byl ve spektru překryt signálem vody“ v $\text{DMSO-}d_6$ pro sloučeninu **18c** resp. v D_2O pro **43d**, je ideální toto tvrzení podložit vhodným dvojdímním spektrem. V tomto případě se nabízí např. jednoduché korelace ^1H - ^1H COSY nebo ^1H - ^{13}C HSQC.
- 2) V diskuzi na str. 72 se lze dočíst, že produktem hydrolyzy ftalimidu **18c** byla sloučenina **47**, jejíž struktura „byla jasně potvrzena NMR analýzou“. Příslušnou NMR analýzu však práce postrádá. Mohl by autor objasnit, na základě jakých NMR spekter došel k výše uvedenému závěru?
- 3) Při studiu vlastností v závislosti na struktuře byl nalezen trend, kdy $-\text{I}$ efekt propylsulfátového zbytku u sloučenin v sériích **c** a **d** posouvá hodnotu redukčního potenciálu k pozitivnějším hodnotám oproti methylovaným analogům v sériích **a** a **b**. Toto pravidlo nesplňuje pouze jediný derivát: naftyridin **33c** má v neutrálním elektrolytu hodnotu zápornější než methylovaný **33a**. Měl by autor vysvětlit pro tuto výjimku?

Závěr:

Cíle diplomové práce byly naplněny beze zbytku. Uvedené připomínky nijak neovlivňují hodnotu zjištěných výsledků ani nesnižují kvalitu předložené práce, a samotnou diplomovou práci
Bc. Kamila Raka

doporučuji k obhajobě

a hodnotím jí známkou

výborně.

V Praze, 24. 6. 2020

Ing. Břetislav Brož, Ph. D.

Syntéza radioaktivně značených sloučenin

Ústav organické chemie a biochemie AV ČR, v.v.i.

