

# VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

FAKULTA CHEMICKÁ  
ÚSTAV FYZIKÁLNÍ A SPOTŘEBNÍ CHEMIE

FACULTY OF CHEMISTRY  
INSTITUTE OF PHYSICAL AND APPLIED CHEMISTRY

RADIKÁLOVÉ MEZIPRODUKTY GENEROVANÉ ŠTĚPENÍM X-H  
VAZEB V RŮZNÝCH TYPECH H-DONORŮ

DIPLOMOVÁ PRÁCE  
MASTER'S THESIS

AUTOR PRÁCE  
AUTHOR

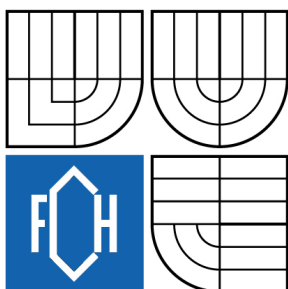
Bc. LENKA ŠAFAŘÍKOVÁ

BRNO 2010



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY



FAKULTA CHEMICKÁ

ÚSTAV FYZIKÁLNÍ A SPOTŘEBNÍ CHEMIE

FACULTY OF CHEMISTRY

INSTITUTE OF PHYSICAL AND APPLIED CHEMISTRY

# RADIKÁLOVÉ MEZIPRODUKTY GENEROVANÉ ŠTĚPENÍM X-H VAZEB V RŮZNÝCH TYPECH H-DONORŮ

RADICAL INTERMEDIATES GENERATED BY THE SPLITTING OF X-H BOND  
IN DIFFERENT TYPES OF H-DONORS

DIPLOMOVÁ PRÁCE

MASTER'S THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

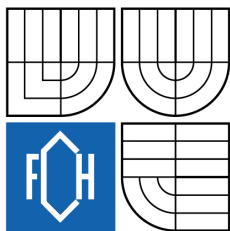
Bc. LENKA ŠAFAŘÍKOVÁ

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

prof. Ing. LADISLAV OMELKA, DrSc.

BRNO 2010



Vysoké učení technické v Brně  
**Fakulta chemická**  
Purkyňova 464/118, 61200 Brno 12

## Zadání diplomové práce

Číslo diplomové práce:	<b>FCH-DIP0419/2009</b>	Akademický rok: <b>2009/2010</b>
Ústav:	Ústav fyzikální a spotřební chemie	
Student(ka):	<b>Bc. Lenka Šafaříková</b>	
Studijní program:	Spotřební chemie (N2806)	
Studijní obor:	Spotřební chemie (2806T002)	
Vedoucí práce	<b>prof. Ing. Ladislav Omelka, DrSc.</b>	
Konzultanti:		

### Název diplomové práce:

Radikálové meziprodukty generované štěpením X-H vazeb v různých typech H-donorů

### Zadání diplomové práce:

Chování různých typů H-donorů (fenoly, aminy, sloučeniny s kyselými CH vazbami) bude sledováno v přítomnosti vhodně zvolených činidel, iniciujících odštěpení vodíkového atomu (PbO<sub>2</sub>, MnO<sub>2</sub> a pod.). Vznikající radikály budou studovány metodou EPR spektroskopie za použití techniky spin trappingu.

### Termín odevzdání diplomové práce: 14.5.2010

Diplomová práce se odevzdává ve třech exemplářích na sekretariát ústavu a v elektronické formě vedoucímu diplomové práce. Toto zadání je přílohou diplomové práce.

-----  
Bc. Lenka Šafaříková  
Student(ka)

-----  
prof. Ing. Ladislav Omelka, DrSc.  
Vedoucí práce

-----  
prof. Ing. Miloslav Pekař, CSc.  
Ředitel ústavu

V Brně, dne 1.12.2009

-----  
prof. Ing. Jaromír Havlica, DrSc.  
Děkan fakulty

## ABSTRAKT

V rámci předložené diplomové práce zabývající se studiem radikálových produktů rozpadu různých typů X-H vazeb byla primární pozornost soustředěna na detekci radikálových produktů rozpadu aminických N-H vazeb. Tento přístup byl realizován na sekundárních aminech charakteru N-alkylanilinu, jakož i na dalších strukturách typu  $R_1-NH-R_2$ . Účelem bylo prokázat tvorbu aminylových radikálů  $R_1-N\cdot-R_2$ , které patří mezi nestabilní radikály a jejich detekce je možná pouze za použití techniky tzv. spin-trappingu.

V sérii experimentů, při kterých byly jako iniciátory rozpadu použity sloučeniny olova a kobaltu, resp. stabilní radikál DPPH, byla existence těchto radikálových meziproductů jednoznačně prokázána pouze v případě N-alkylanilinů. U dalších sekundárních aminů zůstává detekce aminylových radikálů otevřeným problémem vzhledem k tomu, že v pozorovaných EPR spektrech jsou adukty aminylových radikálů s nitrososloučeninami přítomny v nízké koncentraci.

Kromě studia rozpadu N-H vazeb byly metodou spin-trappingu studovány rovněž produkty rozpadu fenolických O-H vazeb v molekulách vybraných fenolů, jakož i produkty rozpadu C-H vazeb v alkylových substituentech uvedených fenolů.

## ABSTRACT

In the frame of submitted diploma thesis dealing with the radical products of the decomposition of different X-H bonds, primary attention was focused on the detection of radical intermediates from decomposed N-H bonds. This access was realized with secondary amines of N-alkylaniline group, as well as with other structures  $R_1-NH-R_2$ . The aim was to confirm the formation of unstable aminyl radicals  $R_1-N\cdot-R_2$ , which is possible by using spin-trapping method.

In the series of experiments, where the compounds of lead and cobalt, as well as stable radical DPPH were applied as initiators of the decomposition, the unambiguous evidence for aminyl radicals was found only in the case of N-alkylanilines. With other secondary amines the detection of aminyl radicals is an open problem, because their adducts with nitrosobenzene are in very low concentration.

Besides the study of the decomposition of N-H bonds also the products of the decomposition of phenolic O-H bonds, as well as products of the decomposition of C-H bonds in alkylsubstituents in phenols was studied.

## KLÍČOVÁ SLOVA

Fenoxylové radikály, nitroxylové radikály, spin-trapping, EPR.

## KEYWORDS

Phenoxy radicals, nitroxyl radicals, spin-trapping, EPR.

ŠAFAŘÍKOVÁ, L. *Radikálové meziprodukty generované štěpením X-H vazeb v různých typech H-donorů*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2010. 61 s. Vedoucí diplomové práce prof. Ing. Ladislav Omelka, DrSc.

## PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že jsem diplomovou práci vypracovala samostatně a že všechny použité literární zdroje jsem správně a úplně citovala. Diplomová práce je z hlediska obsahu majetkem Fakulty chemické VUT v Brně a může být využita ke komerčním účelům jen se souhlasem vedoucího diplomové práce a děkana FCH VUT.

.....  
podpis studenta

### Poděkování

Ráda bych zde poděkovala vedoucímu mé diplomové práce prof. Ing. Ladislavu Omelkovi, DrSc. za odborné vedení a cenné rady v průběhu celé diplomové práce.

# OBSAH

<b>1</b>	<b>Úvod.....</b>	<b>6</b>
<b>2</b>	<b>Cíl práce .....</b>	<b>7</b>
<b>3</b>	<b>Současný stav řešené problematiky .....</b>	<b>8</b>
	3.1 <i>Elektronová paramagnetická rezonance – EPR.....</i>	8
	3.1.1 Princip metody .....	8
	3.1.2 Základní parametry spektra EPR .....	11
	3.1.3 Hyperjemná struktura EPR spekter.....	11
	3.1.4 Atomy, molekuly a ionty s nepárovým elektronem.....	12
	3.1.5 Parametrické částice a centra poskytující EPR signály .....	12
	3.1.6 Problémy studované EPR spektroskopii.....	13
	3.1.7 Aplikace .....	13
	3.1.8 Aplikace EPR na aromatické systémy .....	13
	3.1.9 Stabilizace volných radikálů .....	14
	3.2 <i>Spin-trapping.....</i>	15
	3.3 <i>Obecné vlastnosti základních typů radikálů generovaných štěpením X-H vazeb ....</i>	17
<b>4</b>	<b>Experimentální část .....</b>	<b>24</b>
	4.1 <i>Použité chemikálie.....</i>	24
	4.1.1 Použitá rozpouštědla .....	24
	4.1.2 Iniciátory rozpadu X-H vazeb.....	24
	4.1.3 Spin trapy .....	24
	4.1.4 Další použité chemikálie.....	24
	4.2 <i>Použité experimentální postupy .....</i>	24
	4.2.1 Studium štěpení O-H a C-H vazeb ve fenolech .....	24
	4.2.2 Studium štěpení N-H vazeb .....	24
	4.3 <i>Použité přístroje .....</i>	25
<b>5</b>	<b>Výsledky a diskuse .....</b>	<b>26</b>
	5.1 <i>Studium rozpadu N-H vazeb.....</i>	26
	5.1.1 Substituované alkylniliny .....	26
	5.2 <i>Studium rozpadu jiných typů X-H vazeb .....</i>	31
	5.2.1 Para-bisfenoly s vícečlenným můstkem.....	31
	5.2.2 Para-bisfenoly s jednočlenným můstkem .....	33
<b>6</b>	<b>Závěr.....</b>	<b>36</b>
<b>7</b>	<b>Literatura.....</b>	<b>37</b>
<b>8</b>	<b>Seznam použitých zkratk a symbolů .....</b>	<b>38</b>
<b>9</b>	<b>Seznam příloh .....</b>	<b>39</b>
<b>10</b>	<b>Přílohy .....</b>	<b>41</b>

# 1 ÚVOD

Mezi významnou skupinu radikálových reakcí patří reakce, při kterých působením vhodných činidel, někdy také účinkem tepla nebo záření, dochází ke ztrátě vodíkového atomu ze sloučenin obsahujících nejrůznější typy X-H vazeb. Toto odštěpení vodíku je např. základem oxidativní degradace různých typů materiálů (polymery, potraviny), kdy zejména homolytické rozštěpení C-H vazeb a následné vázání molekulového kyslíku na vznikající uhlíkatý radikál vede ke vzniku peroxidických sloučenin. Ty pak vstupují do následných řetězových reakcí, jejichž konečným výsledkem je totální nebo částečné znehodnocení výchozích látek.

Na druhé straně může vést odštěpení vodíkového atomu z některých typů látek (fenoly, aminy) k eliminaci reaktivních radikálů. Na tomto principu je např. založeno působení nejrůznějších antioxidantů, které tím, že reagují s reaktivními kyslíkatými radikály jako vodíkové donory z O-H, resp. N-H vazeb vypojují tyto kyslíkaté radikály z mechanismu oxidativní degradace převedením na neutrální molekuly.

Identifikace radikálových meziproduktů je možná jedině aplikací EPR spektroskopie. Vzhledem k vysoké reaktivitě radikálových meziproduktů je nutné aplikovat experimentální metodu nepřímé detekce, tzv. spin-trapping, která je založena na převedení reaktivního radikálu na lehce detekovatelný stabilní radikálový meziprodukt reakcí s vhodně zvolenou sloučeninou nejčastěji na bázi nitrososloučenin nebo nitronů.

Uvedený přístup byl aplikován při vypracování předložené diplomové práce.

## 2 CÍL PRÁCE

V rámci diplomové práce budou řešeny problémy spojené s identifikací některých typů reaktivních radikálů vznikajících v průběhu štěpení X-H vazeb z vybraných typů substrátů. Pozornost bude soustředěna především na EPR studium možnosti zachycení dusíkatých radikálů vznikajících při štěpení N-H vazeb v sekundárních aminech.

Budou provedeny rovněž experimenty směřující k objasnění mechanismu štěpení O-H a C-H vazeb v některých typech fenolických sloučenin.

Vzhledem k tomu, že je možné očekávat vznik radikálových meziproductů s vysokou reaktivitou, budou EPR měření realizována metodou spin-trappingu. EPR spektra s bohatou hyperjemnou strukturou budou interpretována na základě spektrální simulace. Jako iniciátory rozpadu X-H vazeb budou použita různá redox činidla ( $\text{PbO}_2$ ,  $\text{PbO}$ ,  $\text{CoO}$ ). Jako akceptor vodíku v procesu štěpení X-H vazeb budou použity rovněž katalyticky generované peroxylové, resp. alkoxylové radikály.

### 3 SOUČASNÝ STAV ŘEŠENÉ PROBLEMATIKY

#### 3.1 Elektronová paramagnetická rezonance – EPR

Elektronová paramagnetická rezonance (EPR), často nazývaná elektronová spinová rezonance (ESR), patří do skupiny magnetických rezonančních metod.

Elektronová paramagnetická rezonance je založena na přechodech mezi energetickými hladinami produkovanými ději v magnetickém poli nepárových elektronů. [1]

EPR je velmi účinná a citlivá metoda pro charakterizaci elektronových struktur s nenulovým spinem, tedy pro systémy obsahující alespoň jeden nepárový elektron.

Ve většině atomů a molekul jsou elektrony párové. Párové elektrony neposkytují EPR signál. Atomy a molekuly s nepárovými elektrony EPR signál poskytují.

Použití EPR je omezeno jen na systémy, které mají paramagnetickou povahu. Aplikace této techniky poskytuje velmi cenné informace o struktuře a vlastnostech látek a má své místo mezi moderními spektroskopickými metodami.

Základní koncept EPR je podobný jako koncepty v jaderné magnetické rezonanci, ačkoli aplikace a technické vybavení jsou docela odlišné. [2]

Elektron může být zobrazen jako rotační negativně nabitá částice. Její předností je náboj a rotace. Chová se jako magnet a může interagovat s vnějším magnetickým polem. Elektron má magnetický moment  $\mu = \frac{e}{m}$ , kde  $e$  je náboj elektronu a  $m$  je jeho hmotnost. Velikost magnetického momentu „klasického“ volného elektronu vyjadřuje  $\beta$ , Bohrov magneton, jenž má hodnotu  $\beta = 9,273 2 \cdot 10^{-24} \text{ JT}^{-1}$ . Protože elektron je subatomová částice, jeho hybnost a energie se řídí kvantově-mechanickými úvahami.

Každému elektronu je přiřazeno spinové kvantové číslo s hodnotou  $+\frac{1}{2}$  nebo  $-\frac{1}{2}$ . To znamená, že existují jen dvě možné orientace elektronu v magnetickém poli.

U molekul s párovými elektrony, kde každý z elektronu daného elektronového páru má opačný spin než elektron druhý, je celkový magnetický moment elektronu roven nule a EPR spektrum nemůžeme pozorovat. Podmínkou vzniku EPR spekter je přítomnost nepárového elektronu v molekule, tudíž lze EPR spektra měřit u radikálů, případně u ionradikálů. Výjimkou z tohoto pravidla jsou molekuly s párovými elektrony v excitovaném tripletovém stavu, kde excitovaný elektron v protivazebném orbitalu i zbylý elektron v orbitalu vazebném mají paralelní spiny, takže celkový spin a magnetický moment elektronů takto excitované molekuly je nenulový.

##### 3.1.1 Princip metody

Elektron jako elementární částice nesoucí záporný náboj je charakterizován tzv. spinovým momentem hybnosti  $\vec{s}$ . Pro jeho absolutní hodnotu platí:

$$|\vec{s}| = \sqrt{s \cdot (s + 1)} \cdot \hbar, \quad (1)$$

kde  $s$  je spinové kvantové číslo s hodnotou  $s = \frac{1}{2}$ . [3],[4]

Jestliže vložíme částici, která má nenulovou hodnotu spinu (např. volný radikál) do vnějšího magnetického pole, dochází k rozštěpení původní hladiny elektronu na 2 podhladinu o různých energetických hodnotách. Tyto 2 podhladinu jsou charakterizovány kvantovými

číslly  $m_s = \pm \frac{1}{2}$ . Uvedené 2 hladiny jsou výsledkem vzájemné interakce mezi vnějším magnetickým polem o indukci  $B_0$  a magnetickým momentem elektronu  $\mu$ , který je úměrný spinu, jeho vektor má však opačný směr. Energie vzájemné interakce je udána vztahem:

$$E = -\mu_z \cdot B_0, \quad (2)$$

kde  $\mu_z$  je projekce magnetického momentu elektronu do směru pole.

Pro energii elektronu v magnetostatickém poli tedy platí vztah:

$$E = \pm \frac{1}{2} g \cdot \beta \cdot B_0, \quad (3)$$

kde  $g$  představuje hodnotu tzv. Landeho faktoru (taktéž g-faktor, je to experimentální parametr, který závisí na studované molekule),  $\beta$  je konstanta zvaná Bohrův magneton a  $B_0$  hodnota indukce magnetostatického pole.

Efekt rozštěpení původní hladiny elektronu na 2 podhladiny, ke kterému dochází v magnetostatickém poli, se nazývá Zeemanovo štěpení. Energetický rozdíl mezi dvěma hladinami s hodnotami  $E = +\frac{1}{2} g \cdot \beta \cdot B_0$  a  $E = -\frac{1}{2} g \cdot \beta \cdot B_0$ :

$$\Delta E = E_+ - E_- = g \cdot \beta \cdot B_0 \quad (4)$$

Tento energetický rozdíl je přímo úměrný intenzitě pole, což znamená, že energetické hladiny se od sebe při zvětšení intenzity magnetostatického pole stále vzdalují (obr. 1 viz Přílohy)

Přechod energie mezi dvěma hladinami je spojen buď s adsorpcí, nebo s emisí záření. [5]

Když systém, o kterém mluvíme, ozáříme elektromagnetickým zářením o vhodné frekvenci, k jeho absorpci dojde ve chvíli, kdy hodnota energetického rozdílu elektronu je stejně velká jako energie absorbovaných fotonů (obr. 2 viz Přílohy).

$$\Delta E = E_+ - E_- = g \cdot \beta \cdot B_0 = h \cdot \nu \quad (5)$$

Tato rovnice představuje tzv. rezonanční podmínku v EPR spektroskopii.

J. K. Zavojskij (1944) zjistil, že pokud na paramagnetické látky (s nepárovým elektronem) umístěné v magnetickém poli působí současně vysokofrekvenční záření kolmé na siločáry magnetického pole, může nastat absorpce záření, pokud je splněna rezonanční podmínka (rovnice 5). [5]

Rezonanční podmínku je možné v EPR spektroskopii splnit dvěma způsoby. Buď se měření uskutečňuje při konstantní frekvenci  $\nu$ , při které se plynule mění indukce magnetického pole  $B$  až do dosažení rezonance, nebo druhým způsobem, využívaným v pulzní EPR spektroskopii, kdy se při konstantní hodnotě indukce magnetického pole mění frekvence. Častěji využívaný je první způsob.

Rezonance se experimentálně určí tak, že na vzorek dopadá elektromagnetické záření se stálým kmitočtem, přičemž se postupně mění indukce vnějšího magnetického pole  $B$ . Při dané indukci pole  $B$  při jaderné rezonanci je rezonanční podmínka splněna, pokud na vzorek dopadá radiofrekvenční záření v pásmu metrových a kilometrových vln, pokud je při elektronové rezonanci rezonanční podmínka splněna, tak při stejné indukci pole  $B$  na vzorek dopadá záření v pásmu centimetrových vln. Vysokofrekvenční záření s kmitočtem  $\nu = 9\,200\text{ Hz}$  ( $\lambda = 3\text{ cm}$ ), jehož zdrojem je klystrón, volný elektron rezonančně absorbuje při indukci magnetického pole  $B = 3\,300\text{ G}$ .

Účinkem střídavého vysokofrekvenčního pole se indukují přechody elektronů z nižších energetických hladin na vyšší, přičemž uspořádání magnetických momentů do roviny siločar vnějšího magnetického pole brání termální pohyb molekul, takže při dané teplotě se ustálí rovnováha ve smyslu Boltzmannova statického zákona. [5]

$$\frac{n_1}{n_2} = e^{-\frac{\Delta E}{RT}} \quad (6)$$

Při laboratorní teplotě počet elektronů s nižší energií  $n_2$  bude v malém nadbytku nad elektrony s vyšší energií  $n_1$ . Rozdíl v počtu elektronů mezi oběma hladinami je tím vyšší, čím je nižší teplota, při které elektrony přijímají vysokofrekvenční záření, v důsledku čehož je rezonanční absorpční čára intenzivnější. Po převedení malého nadbytku elektronů s nižší energií na hladiny s vyšší energií by měla rychle poklesnout možnost měřitelné absorpce. Pokud tomu tak není, předpokládá se, že elektrony mohou svou energii odevzdat okolí i jiným mechanismem, než jen vyzářením energie při přestupu na nižší energetické hladiny. Například energie elektronů se může odevzdat tepelnému kmitání krystalové mřížky. Děj se nazývá spin-mřížková interakce a jeho mírou je spin-mřížkový relaxační čas, který udává čas setrvání elektronu ve vyšším energetickém stavu. Normuje se jako čas, za který energie poklesne na  $\frac{1}{e}$  své původní hodnoty. Při silné spin-mřížkové interakci jsou relaxační časy krátké, nevzniká tzv. přesycení (relaxační časy paramagnetických solí jsou řádově  $10^{-8}$  s). Některé typy volných radikálů mají relaxační časy značně dlouhé (řádově několik sekund). Tím se při vyšších výkonech vf-záření poruší rovnovážné rozdělení elektronů, v důsledku čehož se absorpce sníží a rezonanční čáry se rozšiřují (pozoruje se tzv. přesycení).

Při absorpci poklesne množství vf-energie v rezonanční dutině, kde je umístěn vzorek, což se projeví snížením signálu na detektoru záření (křemíková dioda). Rozlišení absorpčních čar se zvýší, pokud se zaznamenává první derivace absorpce v závislosti na indukci měnícího se magnetického pole  $B$ . [5]

V závislosti na frekvenci, s jakou EPR spektrometr pracuje, je možné EPR spektroskopii rozdělit na několik pásem. Přehled pásem a jim odpovídajícím frekvencím EPR spektrometru je uveden v tabulce níže (Tabulka 1). Každé pásmo (frekvence) umožňuje získat jedinečné informace o struktuře vzorku, a proto se na jeho identifikaci často využívá kombinace více pásem.

Tabulka 1: Přehled pásem a frekvencí EPR spektrometrů.

Pásmo	Frekvence (GHz)
L pásmo (EPR imaging)	1
S pásmo	3
X pásmo	9-10
K pásmo	24
Q pásmo	34
W pásmo	94

### 3.1.2 Základní parametry spektra EPR

#### 3.1.2.1 Spin-orbitální interakce v EPR

V atomech (s výjimkou atomu vodíku) je přítomno více elektronů, které se navzájem ovlivňují. Vedle tohoto ovlivnění se však i u atomu vodíku s jedním elektronem projevuje vzájemné ovlivnění mezi magnetickým momentem podmíněným spinem a magnetickým momentem podmíněným orbitálním (úhlovým) momentem hybnosti. Toto vzájemné ovlivnění se označuje jako spin-orbitální interakce. [5]

Volný elektron bez jakékoliv interakce s okolím má hodnotu faktoru spin-orbitální interakce  $g_e = 2,000\ 00$  (po započtení relativistických efektů  $g_e = 2,002\ 32$ ). V atomech a molekulách je hodnota faktoru spin-orbitální interakce vlivem okolí změněna. V organických radikálech se neprojevuje efekt stínění ostatními elektrony a nalezený signál v EPR spektrech má hodnotu  $g_e$  pouze málo odlišnou od 2,002 32. V komplexech přechodných kovů může  $g_e$  faktor dosahovat hodnot výrazně větších nebo menších než je teoretická hodnota (mění se od 1 do 8).

#### 3.1.2.2 Spin-spinové interakce v EPR

Dochází-li k interakci nepárového elektronu s magneticky aktivními jádry okolních atomů nebo s jinými nepárovými elektrony, je signál ve spektru štěpen na multiplety. Příčinou rozštěpení signálů je spin-spinová interakce (zprostředkovaná elektronovým obalem jader) mezi skupinami spinů s rozdílným chemickým okolím.

U organických radikálů dochází nejčastěji ke spinovým interakcím mezi nepárovým elektronem a vodíkovými jádry v jeho okolí (analogie NMR). Intenzita interakce je charakterizována konstantou hyperjemného štěpení. Struktura multipletů může být obecně dosti složitá.

Tabulka 2: Pascalův trojúhelník a počet čar v multipletu

Poměr intenzit čar	Multiplet
1	singlet
1 1	dublet
1 2 1	triplet
1 3 3 1	kvartet
1 4 6 4 1	kvintet
1 5 10 10 5 1	sextet

### 3.1.3 Hyperjemná struktura EPR spekter

Pokud jsou v blízkosti nepárového elektronu v molekule atomová jádra s nenulovým jaderným spinem, vzniká interakce mezi magnetickými momenty elektronu  $M_e$  a jader  $M_I$ , která se nazývá spin-spinová a vede ke vzniku hyperjemné struktury EPR spekter. Spinová interakce mezi dvěma nepárovými elektrony vede k rozšíření čar a pozoruje se při vyšších koncentracích paramagnetických látek. [5]

EPR spektra mnohých radikálů vykazují hyperjemnou strukturu. Tato struktura dovoluje identifikaci paramagnetických látek v mnoha případech, a tedy dodává informace o prostředí molekuly a distribuci spinové hustoty uvnitř molekuly.

### 3.1.3.1 Původ hyperjemné struktury

Rezonanční frekvence elektronu závisí na magnetickém poli elektronu. V předchozí části bylo aplikované magnetické pole považováno za pole elektronu. Ve skutečnosti je elektron částice zasažená aplikovaným magnetickým polem  $H_0$  a jakýmkoliv lokálním polem způsobeným magnetickým polem jádra, nebo jinými efekty,  $H_{local}$ . Platí:

$$h \cdot \nu = g \cdot \beta \cdot (H_0 + H_{local}) \quad (7)$$

Efekt magnetického pole jádra v EPR spektru je nazýván hyperjemná interakce a způsobuje další štěpení původních energetických hladin volného elektronu.

Nejjednodušším radikálem s hyperjemnou strukturou je vodíkový atom, který má hodnotu jaderného spinu  $I = \frac{1}{2}$ . V tomto případě je v důsledku interakce elektron – jádro vodíku původní horní a dolní elektronová hladina elektronu (Zeemanovo štěpení) rozštěpena na další 2 podhladiny. Pokud je tedy vodíkový atom nacházející se v magnetostatickém poli ozařován fotony o energetické hodnotě  $E = h \cdot \nu$ , k absorpci tohoto záření dochází při dvou hodnotách indukce magnetostatického pole. Spektrum je tedy dublet, přičemž vzdálenost mezi oběma pásy představuje příslušnou štěpící konstantu.

Jiným jádrem, které je velmi často součástí radikálových struktur, je atom dusíku  $^{14}\text{N}$ , který má jaderný spin  $I = 1$ . V tomto případě je každá energetická hladina elektronu štěpena na 3 čáry a při absorpci elektromagnetického záření se dusíkový atom projevuje formou tripletového EPR spektra (3 čáry o stejné intenzitě). Celkově je tedy možno říci, že 1 jádro atomu se spinem  $I$  poskytuje  $2I+1$  čar o stejné intenzitě (obr. 3 viz Přílohy).

Pro spektrum s více než jednou sadou ekvivalentních jader je relativní intenzita řady úměrná produktu degenerace z každé sady jader.

Pro systém s nepárovým elektronem interagujícím s dvěma ekvivalentními protony dokazuje analýza, že tvorba tripletu nastává s relativní intenzitou 1:2:1 (obr. 4 viz Přílohy).

Na obr. 5 (viz Přílohy) je ukázán diagram dokumentující vznik kvartetového EPR spektra v systému obsahujícím 3 ekvivalentní vodíkové atomy ( $\text{CH}_3 \cdot$  radikál). Jedná se o 4 čáry s poměrem intenzit 1:3:3:1.

V případě neekvivalentních jader každé interaguje s elektronem s rozdílnou vazebnou konstantou produkce hyperjemné struktury.

### 3.1.4 Atomy, molekuly a ionty s nepárovým elektronem

Za laboratorních podmínek má převážná většina chemických sloučenin spárované elektrony, které nemohou poskytovat EPR signály. Jsou však známé anorganické a organické molekuly s nepárovým elektronem, které se při běžných teplotách značně liší ve stabilitě a v reaktivitě. Vlastnosti těchto molekul, podmínky jejich vzniku a průběh reakcí, kterých se zúčastňují, je možno výhodně zkoumat metodou EPR spektroskopie (pokud je jejich počet dostatečně vysoký, alespoň  $10^{11} \text{ g}^{-1}$ ). Stanovuje se g-faktor, hyperjemná struktura, intenzita a šířka čar, případně relaxační časy. [5]

### 3.1.5 Parametrické částice a centra poskytující EPR signály

- ionty a komplexy přechodných kovů ( $\text{Fe}^{\text{III}}$ ,  $\text{Cu}^{\text{II}}$ ,  $\text{Co}^{\text{II}}$ ,  $\text{Ni}^{\text{I}}$ ,  $\text{Mn}^{\text{II}}$ ) a jejich komplexy
- poruchy v krystalových mřížkách
- anorganické radikály ( $\text{NO}\cdot$ ,  $-\text{S}\cdot$ ,  $\text{Cl}\cdot$  apod.)

- d) stabilní organické volné radikály a aromatické iontové radikály
- e) nestabilní volné radikály vytvořené účinkem tvrdého záření
- f) volné radikály  $\text{RO}_2 \cdot$  a  $\text{RO} \cdot$  stabilizované v ligandovém poli sloučenin přechodných kovů (Ti, Co, Ni, Mn) při oxido-redukčních reakcích peroxidy
- g) volné radikály vznikající při vysokých teplotách při hoření, explozích a při pyrolýze
- h) biradikály a tripletové stavy
- i) volné radikály makromolekul vznikajících při radikálové polymeraci, degradaci, mechanickým namáháním a ozářením
- j) volné radikály v živém tkanivu a v biologických materiálech
- k) radikály v kosmofyzice (mezihvězdné a slunečné hmoty)
- l) solvatované volné elektrony [5]

### 3.1.6 Problémy studované EPR spektroskopii

- a) krystalová a molekulová struktura, vznik chelátových komplexů
- b) vlastnosti polovodičů a vznik barevných center v krystalech
- c) mechanismus radikálových reakcí, procesy inhibice
- d) interakce záření s látkou
- e) mechanismus katalýzy a povaha aktivních center povrchů
- f) enzymatické povrchy a karcinogenní aktivita
- g) teorie hoření a vlastnosti raketových pohonných hmot [5]
- h) měření koncentrace radikálů a atomů s lichým počtem elektronů

### 3.1.7 Aplikace

#### 3.1.7.1 Volné radikály

Volné radikály se vyskytují jako přechodné meziprodukty v chemických reakcích a jako více či méně stabilní částice. Jsou produkovány chemickými, fotochemickými, elektrochemickými nebo jinými procesy. Nejvíce aplikací EPR u chemických problémů je zaměřeno na stanovení a měření volných radikálů.

#### 3.1.7.2 Přechodné prvky

Paramagnetické soli mnoha přechodných prvků obsahují nepárové elektrony v jejich d nebo f orbitalu. Spektra některých jejich oxidačních stavů se získávají jednotlivě v jejich pevném stavu, kapalném nebo plynné fázi.

#### 3.1.7.3 Různé

I několik jiných skupin sloučenin vykazuje EPR spektra. V polymerech a uhlíkových materiálech, jako např. uhlíková čern a grafit, jsou dokázány nepárové elektrony. Signály vznikají ze strukturních defektů v krystalech, z tripletových stavů, z elektronů v polovodičích, z aktivního chlorofylu a z rakovinnotvorných tkání.

### 3.1.8 Aplikace EPR na aromatické systémy

Organické radikály mohou být připraveny různými metodami. Radikálové anionty a kationty jsou většinou vytvářeny elektrolýzou.

Vhodným případem ke zvažování je rovnováha mezi dvěma radikály, A a B. Pokud rychlost konverze A a B je pomalá, EPR spektrum bude složeno z individuálních spekter pro

A a B. Pokud bude konverze velmi rychlá, bude získáno průměrné spektrum. Pokud rychlost konverze je ve středním pásmu, EPR spektrum bude uvádět šířku řady variací.

### 3.1.9 Stabilizace volných radikálů

Atomy, molekuly, případně části molekul s nepárovým valenčním elektronem, které obvykle vznikají při porušení chemické vazby, se nazývají volné radikály. Paramagnetické soli přechodných prvků nepovažujeme za volné radikály, protože jejich nepárové elektrony nejsou na valenčních orbitalech. U silně polarizovaných vazeb, nesymetrickém rozložení elektronového oblaku se může vytvořit volný radikál bez přerušení vazby v důsledku absorpce disociační energie. [5]

Reaktivita radikálů je dána jednak jejich chemickou strukturou, jednak fyzikálním stavem prostředí, ve kterém se radikál nachází. Reaktivní radikály v prostředí, které jim umožňuje volný pohyb, zanikají při vzájemném střetnutí, nebo se mění na radikály odvozené z molekul prostředí (matrice).

Porušením vazeb C-C, C-H, C-Cl, C-F, O-O, O-H po přijetí energie ve formě záření nebo teploty vznikají značně reaktivní volné radikály. Nadbytečné energie se radikály mohou zbavit opětovným sloučením – rekombinací. Životnost nestálých radikálů je tím kratší, čím vyšší je jejich pohyblivost. Proto při běžných reakčních podmínkách je jejich množství (hladina) značně malé. Vhodnou volbou fyzikálních podmínek je však možno prodloužit jejich životnost – stabilizovat a za těchto podmínek identifikovat EPR spektroskopii. Podmínkou stabilizace je, aby se jednotlivé radikály v inertním prostředí od sebe vzájemně izolovaly a zabrzdil se jejich pohyb (tzv. okludované nebo zmražené radikály). Radikál se může stabilizovat i jiným způsobem a to tehdy, pokud oblak příslušející nepárovému elektronu je rozložený (delokalizovaný) na systém konjugovaných dvojných vazeb (nejčastěji za přítomnosti aromatických jader v molekule). [5]

Okludované radikály vysoké koncentrace se mohou získat ozářením molekuly ultrafialovým, rentgenovým nebo  $\gamma$  zářením při teplotách kapalného dusíku nebo helia v hranicích 77 K – 4 K. Takto je možno stabilizovat i radikály malých molekul v plynné fázi, pokud se před ozářením v množství přibližně 1% promíchaly do inertního plynu (argonu, xenonu...). Ve zmraženém krystalickém inertním plynu je značně malá pravděpodobnost, že radikály vytvořené zářením budou v těsném sousedství. Touto metodou je možno radikály vybudit přímo v rezonanční dutině EPR spektrometru.

Při nízkých teplotách (4,2 K) a vysokém rozlišení se u nestálých alkylových radikálů pozoruje další rozštěpení čar hyperjemné struktury na dvě čáry, což je zapříčiněno interakcí protonů v poloze  $\alpha$  a  $\beta$  na uhlíkovém řetězci. [5]

Zvýšením teploty (77 K) se tyto dvě čáry postupně rozšiřují, až se spojí v jednu v důsledku toho, že se zvýší rotace protonů okolo vazeb C-C, čímž se vzájemná interakce mezi  $\alpha$  a  $\beta$  protony sníží a zaniká.

Intenzita čar nestálých volných radikálů poklesne při zvýšení teploty, nebo v důsledku styku s kyslíkem, přičemž vznikají kyslíkaté radikály. Peroxidový radikál má zvýšený g-faktor v důsledku rotace atomu kyslíku s nepárovým elektronem a dá se takto odlišit od radikálů  $RO\cdot$  ( $g = 2,004 - 2,006$ ). [5]

Okludované radikály se dají poměrně jednoduše získat v procesu heterogenní polymerace. Polymerní radikály, např. akrylonitril, se vylučují z roztoku ve formě těsně svinutých klubek, ve kterých je uzavřen aktivní konec makroradikálu, čím je chráněn před rekombinací. Takto je

možno dosáhnout koncentrace radikálů až  $10^{-4} \text{ mol l}^{-1}$ , což je hodnota  $10^4$ krát vyšší než stacionární koncentrace radikálů při homogenních reakcích. Zvýšením teploty se poruší mezimolekulové síly, klubko se rozvíjí, v důsledku čehož se radikál odhaluje, takže je možno iniciovat další polymeraci, případně prostorové překřížení polymeru. Při takových reakcích koncentrace radikálů rychle klesá a při teplotě  $60^\circ\text{C}$  se už prakticky rovná nule. [5]

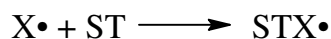
Mnohé enzymatické oxidační reakce probíhají přes volné radikály, přičemž stopy kovů, které jsou často přítomné v enzymech, ulehčují jejich vznik. Radikálové reakce probíhají i v živých buňkách a v biologických materiálech (v kvasnicích, v krvi, ve svalech, v mase). Metodou EPR spektroskopie se dokázala přítomnost volných radikálů v proteinech, v semenech v průběhu jejich klíčení, v listové zeleni, v celulóзовých vláknech, ve vlně, v ozářených preparátech virů, bakterií, antibiotik, steroidů.

Kromě metody EPR je detekce volných radikálů možná i jinými metodami, např. absorpční spektroskopii při bleskové (flash) fotolýze v plynné fázi, hmotovou spektrometrií, měřením magnetické susceptibility, na základě kinetické analýzy řetězových reakcí, případně klasickou metodou „zrcadlovou“. V kondenzované fázi je však EPR spektroskopie nejvýhodnější metodou jak z hlediska citlivosti, tak i z hlediska výpovědi o reaktivitě a molekulové struktuře.

Byly zhotoveny i EPR spektrometry, které zaznamenávají spektra volných radikálů s dobou života jen  $5\mu\text{s}$ . Vybuzení radikálů se dosáhne účinkem ultrafialového světla sérií několika set impulzů z xenonem plněných zábleskových lamp (flash-lampy). Záření je fokusované na vzorek umístěný v dutině spektrometru. Nedostatečně rozlišené, slabé EPR signály mohou být zachyceny na paměťové prvky tzv. akumulátoru pracujícího na principu počítačového stroje a po vícenásobném zopakování záznamu se vyloučí nepravidelnosti způsobené šumem a získá se tak definované spektrum studovaného radikálu. [5]

### 3.2 Spin-trapping

Vysoká reaktivita mnohých volných radikálů neumožňuje jejich běžné stanovení za laboratorní teploty a je proto nutné aplikovat některou z nepřímých metod. Nejefektivnější metodou v tomto smyslu je metoda spin-trappingu, při které je reaktivní radikál  $X\cdot$  generován v přítomnosti vhodně zvolené sloučeniny, tzv. spin-trapu (ST). Jejich vzájemnou reakcí (schéma 1) vzniká radikálový adukt  $STX\cdot$ , který má charakter vysoce stabilního radikálu. [3]



*Schéma 1. Vznik radikálového aduktu  $STX\cdot$ .*

Při aplikaci spin-trapu se předpokládá jeho inertnost ve vztahu k experimentálním podmínkám, což znamená, že se např. při fotochemických generacích radikálů sám nerozkládá účinkem záření. Kromě své stability je charakteristickým znakem radikálu  $STX\cdot$  to, že na základě jeho EPR spektrálních parametrů je možné zpětně usuzovat na charakter radikálu  $X\cdot$  a tím blíže charakterizovat radikálový mechanismus jeho vzniku.

Jako spin-trapy se osvědčily především 2 skupiny sloučenin a to nitrososloučeniny (1) a nitrony (3). [3]

Při aplikaci nitrososloučenin se reaktivní radikál aduje na nitrososkupinu podle mechanismu:

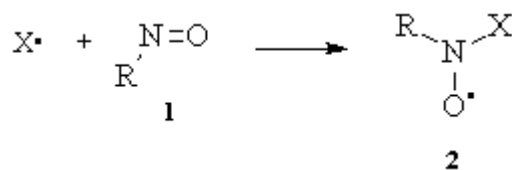


Schéma 2. Adice radikálu  $X\cdot$  na nitrososloučeninu.

Substituentem R může být buď alkylová skupina (nejčastěji terc-butylová), nebo substituované fenylové jádro. Vznikající adukt  $\text{R-NO}\cdot\text{-X}$  (**2**) vykazuje EPR spektrum, v jehož hyperjemné struktuře dominuje základní tripletové štěpení od nitroxylového dusíkového atomu. V mnohých případech je do hyperjemné struktury zahrnuta také interakce s atomy, které pocházejí od adovaného radikálu  $X\cdot$ . Struktura radikálu  $X\cdot$  má tedy přímý dopad na hyperjemné štěpení aduktu.

Druhou významnou skupinu představují spin-trapy na bázi nitronů (**3**). V tomto případě probíhá adice na nitron podle mechanismu:

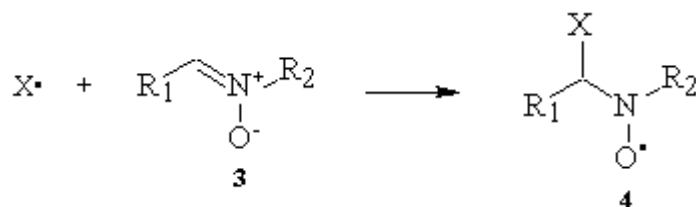


Schéma 3. Adice radikálu  $X\cdot$  na nitron.

Dochází tedy k adici radikálu  $X\cdot$  na dvojnou vazbu. V EPR spektru generovaného aduktu **4** opět dominuje základní štěpení od nitroxylového atomu dusíku, ke kterému přistupuje další štěpení od vodíku C-H skupiny. Atomy pocházející od adovaného radikálu  $X\cdot$  se ve velké většině případů neuplatňují. Charakter adovaného radikálu  $X\cdot$  se v tomto případě projevuje svým vlivem na hodnotu dubletového štěpení atomu vodíku a základního dusíkového štěpení. Velké množství experimentálního materiálu, které se v posledních desetiletích nahromadilo při spin-trapping studiu radikálových reakcí za pomoci nitronů vedlo k sumarizaci EPR parametrů nejrůznějších nitronových aduktů v příslušných katalozích.

Na základě takto publikovaných hodnot je po konfrontaci s EPR daty námi sledovaného reakčního systému možné vyslovit závěry o charakteru adovaného radikálu. V biologických systémech nachází v posledních desetiletích uplatnění ve vodě rozpustné cyklické nitrony DMPO (**5**), které reagují s radikály za tvorby aduktu **6** (schéma 4).

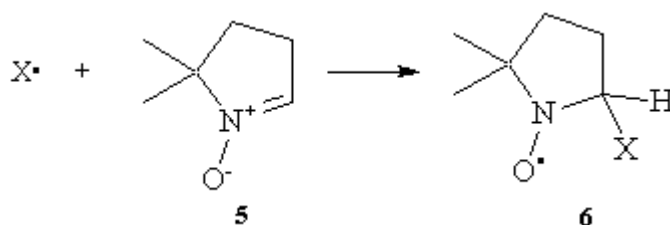


Schéma 4. Reakce cyklického nitronu s radikálem  $X\cdot$ .

Z jiných skupin látek používaných ve formě spin-trapů byly aplikovány azosloučeniny (**7**), kde adice běží podle mechanismu:

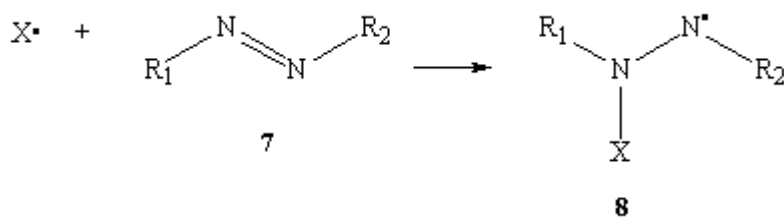


Schéma 5. Adice radikálu X<sup>•</sup> na azosloučeninu.

Produktem adice jsou stabilní hydrazylové radikály (8). Tento typ spin-trapů však v současné době nenašel širšího uplatnění.

### 3.3 Obecné vlastnosti základních typů radikálů generovaných štěpením X-H vazeb

V rámci diplomové práce byly studovány radikálové meziprodukty, které vznikají v důsledku štěpení X-H vazeb z různých typů donorů. Pozornost se přednostně soustředila na odštěpení vodíkového atomu z N-H vazeb v sekundárních aminech, dále pak na odštěpení vodíku z některých typů C-H a O-H vazeb.

Odštěpení vodíkového atomu ze sekundární aminické N-H skupiny může nastat v důsledku jejího homolytického rozštěpení působením např. peroxylových, alkoxylových radikálů, DPPH, nebo působením vhodně zvolených redox činidel, např. PbO<sub>2</sub>.

V prvním případě se vazba N-H přerušuje přímým přenosem vodíkového atomu z N-H vazby na akceptor vodíku (kyslíkatý radikál).

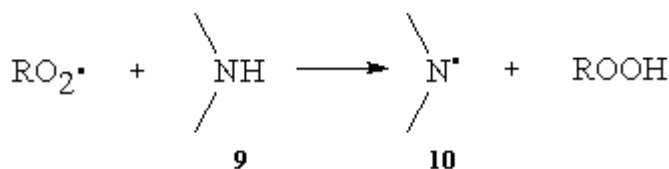


Schéma 6: Přenos vodíkového atomu z N-H vazby na akceptor vodíku.

Jedná se zde o klasickou S<sub>H</sub>2 reakci.

Při druhém způsobu generace dochází k odštěpení vodíku z této skupiny ve dvou následných krocích. První krok spočívá ve tvorbě kationradikálu jako důsledku odštěpení elektronu z elektronového páru na dusíku působením redox činidla. V druhém kroku pak dochází k deprotonizaci za tvorby aminylového radikálu.

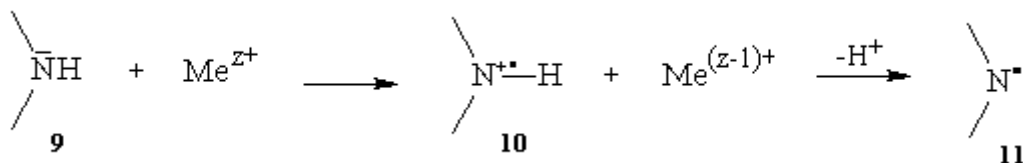


Schéma 7: Odštěpení H atomu z N-H skupiny působením redox činidel.

Charakteristickou vlastností aminylových radikálů je jejich vysoká reaktivita, která se projevuje výraznou tendencí v jejich rekombinaci za tvorby hydrazinů. [6]

Na koncovém dusíkovém atomu se kromě nepárového elektronu nachází rovněž volný elektronový pár. Z této skutečnosti vyplývá, že struktura radikálového centra v aminylových radikálech může mít 2 formy. Jedná se o tzv.  $\sigma$ -typ, resp.  $\pi$ -typ aminylového radikálu.

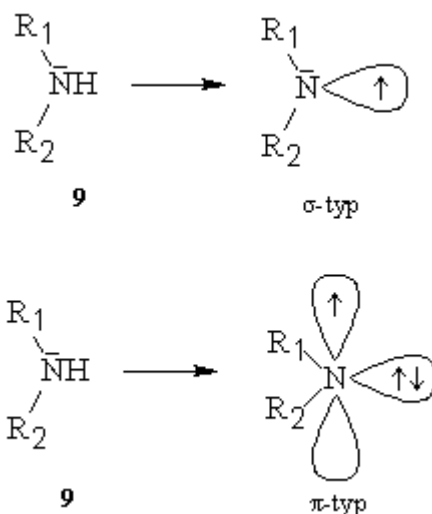


Schéma 8: Struktura radikálového centra v aminylových radikálech.

Skutečnost, zda se jedná o jeden nebo druhý typ aminyly, je ovlivněna charakterem substituentů  $R_1$  a  $R_2$ .

Relativně vysoká reaktivita aminylových radikálů odlišuje tento typ radikálů od reaktivity radikálů nitroxylových, které namísto fragmentu  $-\text{N}\cdot$  obsahují skupinu  $-\text{NO}\cdot$ . Zvýšená stabilita nitroxylových radikálů je zapříčiněna specifickým charakterem vazby mezi dusíkovým a vodíkovým atomem u tohoto typu radikálů. Tu je možné vyjádřit následujícím způsobem:

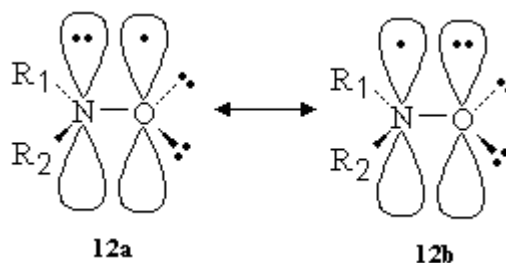


Schéma 9: Specifický charakter vazby mezi dusíkovým a vodíkovým atomem.

V důsledku tohoto rozdělení spinové hustoty mezi dusíkatým a kyslíkatým atomem je možné pozorovat také výrazné rozdíly v hodnotách štěpících konstant v EPR spektrech aminylového radikálu  $R_1\text{-N}\cdot\text{-}R_2$  a jemu odpovídajícímu nitroxylovému radikálu  $R_1\text{-NO}\cdot\text{-}R_2$ .

Charakteristickým trendem v tomto směru je snížení základního dusíkového štěpení u radikálů aminylových v porovnání s dusíkovým štěpením nitroxyly. Současně s tímto poklesem však dochází u aminylového radikálu k výraznému nárůstu štěpících konstant pocházejících od substituentů  $R_1$ , resp.  $R_2$ .

Radikálové produkty, které vznikají rozštěpením O-H vazeb z různých vodíkových donorů, jsou kyslíkaté radikály různé stability. V případě fenolických sloučenin se jedná o radikály fenoxylového typu.

Fenoxylvé radikály vznikají homolytickým štěpením O-H vazby, kterého je možno docílit aplikací různých činidel. Mezi ně patří např. peroxylové ( $\text{RO}_2\cdot$ ) radikály, které iniciují rozpad O-H vazby  $S_H 2$  reakcí s fenolem.

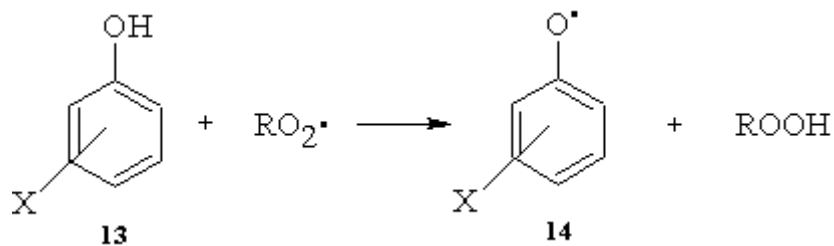


Schéma 10. Rozpad OH-vazby působením peroxylových radikálů na fenol.

Jiným způsobem generace fenoxylových radikálů je jejich reakce s vhodně zvolenými oxidačními činidly, kdy k odštěpení atomu vodíku z fenolické O-H vazby dochází v průběhu dvou rychlých následných kroků, kterými jsou odštěpení elektronu z volného elektronového páru kyslíku O-H skupiny, po kterém následuje odštěpení  $\text{H}^+$  iontu v druhém kroku.

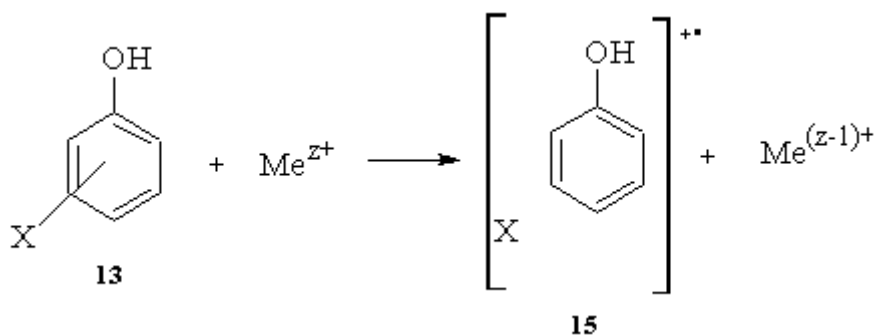


Schéma 11. Odštěpení elektronu z volného elektronového páru kyslíku O-H skupiny.

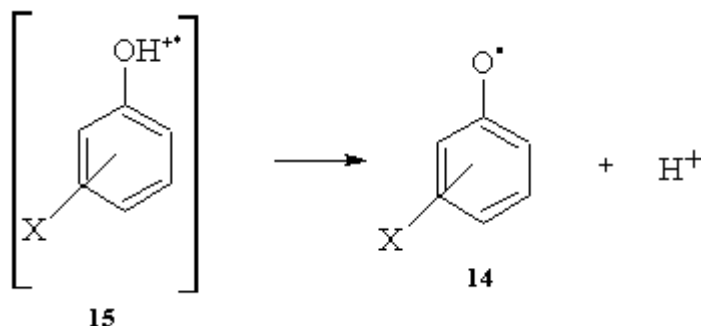


Schéma 12. Odštěpení  $\text{H}^+$  iontu.

Ve funkci iontu  $\text{Me}^{z+}$  mohou vystupovat např. ionty  $\text{Pb}^{\text{IV}+}$ ,  $\text{Mn}^{\text{IV}+}$ ,  $\text{Co}^{\text{III}+}$ ,  $\text{Fe}^{\text{III}+}$ . Přechodně vznikající kationradikál fenolu je vysoce nestabilní a jeho detekce je ve většině případů nerealizovatelná. K detekci kationradikálů od fenolů je možné dospět pouze v situaci, kdy oxidační činidlo vystupuje ve funkci akceptoru elektronů v silně kyselém prostředí. [4]

Vznikající fenoxylové radikály se vyznačují rozdílnou stabilitou, která je ovlivněna především vhodnou substitucí v orto-polohách. Vysoce stabilní fenoxylové radikály odvozené od fenolů s objemnými skupinami v orto-poloze je možné zaznamenat metodou EPR spektroskopie bez použití speciálních měřících technik. Problémy ovšem způsobuje detekce fenoxylových radikálů odvozených od fenolů s volnou nebo částečně obsazenou orto-polohou, resp. fenolů, ve kterých je orto-poloza obsazena neobjemnými substituenty, např.  $\text{CH}_3-$ ,  $\text{CH}_3\text{CH}_2-$ . Pokud chceme získat EPR spektra primárních fenoxylových radikálů

z těchto struktur, je nutné aplikovat tzv. průtokovou techniku, při které mícháme roztok fenolu s roztokem oxidačního činidla přímo v dutině EPR spektrometru a bezprostředně reakční směs vzniklou smícháním obou složek z dutiny EPR spektrometru také odvádíme. Metoda je tedy založena na měření relativně vysoké stacionární koncentrace fenoxylových radikálů v místě smíchání, která se neustále obnovuje.

Jinou metodou detekce především nestabilních fenoxylových radikálů je aplikace metody spin-trappingu. Tato metoda se ukázala jako velmi výhodná pro studium vlastností převážně alifatických radikálů, nicméně s jejím vývojem, jakož i vývojem na poli konstrukce EPR spektrometru, se tato metoda stále více uplatňuje i při detekci aromatických radikálů, mezi něž fenoxylové radikály patří. Problémem při spin-trappingu aromatických radikálů zůstává stanovení aktivního místa pro jeho reakci s funkční skupinou spin-trapu. V konkrétním případě fenoxylových radikálů se jedná o to, zda se tento radikál aduje přes kyslíkový atom, nebo zda k adici dochází v některé z jiných poloh fenylového jádra. Fenoxylový radikál si totiž můžeme představit prostřednictvím různých mezomerních forem, ze kterých jsou ty nejvýznamnější zobrazeny ve schématu (schéma 13).

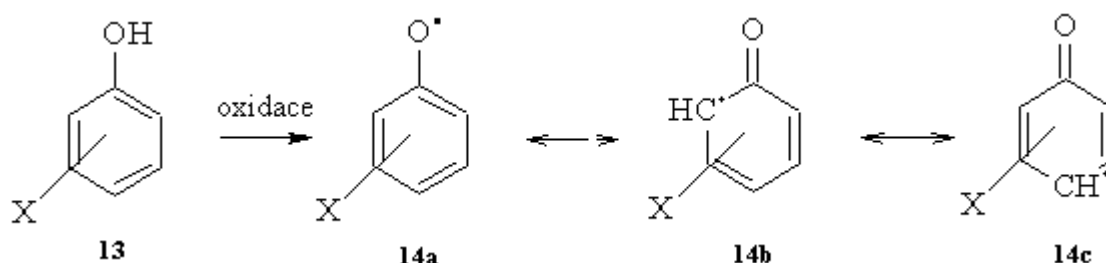


Schéma 13. Nejvýznamnější mezomerní formy fenoxylových radikálů.

O tom, která z těchto mezomerních forem se přednostně aduje na molekulu spin-trapu, je možné rozhodnout po analýze EPR spekter vznikajících radikálových aduktů.

Experimentální výsledky prokazují, že konečnými produkty adice fenoxylových radikálů na nitrososloučeniny jsou nitroxylové radikály dvojího typu. Nezávisle na použité nitrososloučenině se však ukazuje, že adovaný fenoxylový radikál interaguje s N-O skupinou spin-trapu ve své orto-poloze, tedy mezomerní forma **14B** je tou formou, která sehraává při reakci fenoxylového radikálu se spin-trapem rozhodující úlohu. Analýza EPR spekter pak ukazuje, že pokud je použitým spin-trapem nitrosobenzen, konečnými radikálovými produkty jsou radikály fenoxazinoxylového typu (**20**). V případě použití para-kresolu bylo zaregistrováno EPR spektrum uvedené na obr. 6 (viz Přílohy). Samotný mechanismus vzniku fenoxazinoxylových radikálů (**20**) je pak možné vyjádřit následujících schématem (schéma 14).



skutečnost je však pouze nutnou, ne však dostačující podmínkou pro generaci fenoxylových radikálů za laboratorní teploty bez použití speciálních technik jejich EPR detekce. Další podmínkou, která podmiňuje vysokou stabilitu fenoxylových radikálů, je přítomnost objemných skupin v orto-poloze. Těmito skupinami mohou být např. skupina terc-butylová ( $-C(CH_3)_3$ ), jakož i další alkylové skupiny obsahující terciární uhlíkový atom. Pokud by orto-poloha byla nahrazena některou z jiných alkylových skupin, např.  $CH_3 -$  nebo  $C_2H_5 -$ , stabilita je v porovnání s terc-butylovým substituentem výrazně snížena. Detekce uvedeného typu fenoxylových radikálů je pak možná jen za použití speciálních EPR metod, např. flow metody nebo spin-trappingu.

V případě některých fenolických struktur, a to zejména těch fenolů, které v para poloze obsahují alkylový substituent, je možné v EPR spektru pozorovat rovněž produkty štěpení C-H vazeb. Bylo např. zjištěno, že při oxidaci 2,6-ditercbutyl-4-methylfenolu kromě signálu volného fenoxylového radikálu jako produktu štěpení fenolické O-H vazby je v přítomnosti spin trapu na bázi nitrososloučenin možné detekovat rovněž EPR signál radikálových aduktů benzylových radikálů, což předpokládá odštěpení vodíkového atomu z methylové skupiny.

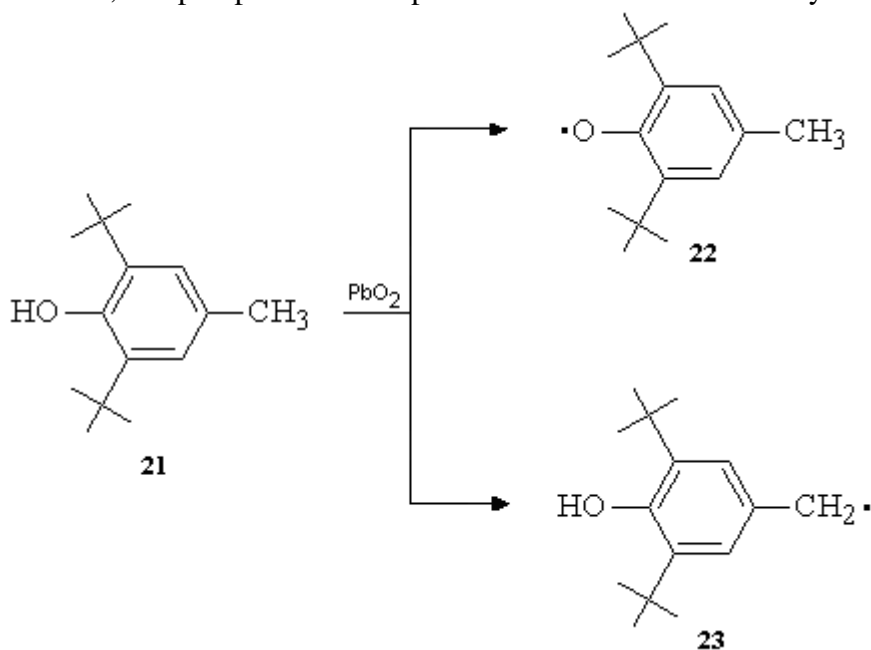
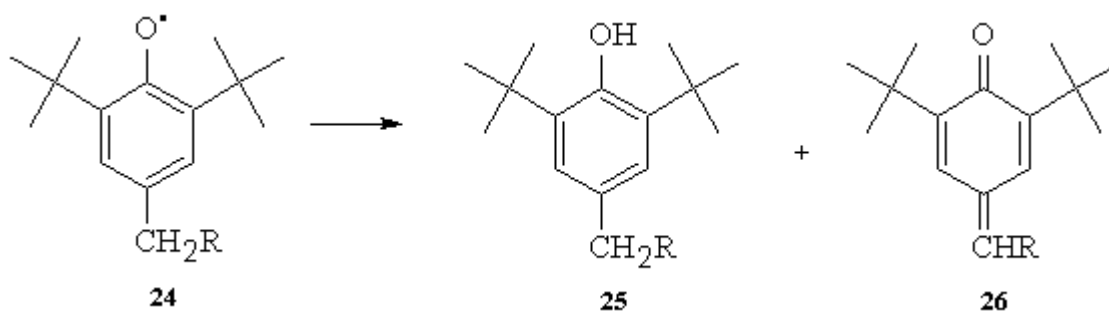


Schéma 16: Mechanismus oxidace 2,6-ditercbutyl-4-methylfenolu za použití velkého nadbytku PbO<sub>2</sub>.

Tento způsob interpretace však někteří autoři nepovažují za správný. [7]

Podle jejich předpokladu mají benzylové radikály svůj původ ne v přímém odštěpení vodíku z methylové skupiny, ale ve vzniku reaktivních meziproductů, tzv. chinonmetidů (26). Ty vznikají disproportionací primárních fenoxylových radikálů podle obecného schématu:



*Schéma 17: Disproporcionace primárních fenoxylových radikálů za vzniku chinonmetidů 26.*

Přítomnost chinonmetidů je možné prokázat metodou UV spektroskopie.

## 4 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

### 4.1 Použité chemikálie

Ke splnění cílů předložené diplomové práce byly prováděny experimenty za použití následujících chemikálií:

#### 4.1.1 Použitá rozpouštědla

Toluen, cyklohexan, benzen byly stupně čistoty p.a. od firmy Sigma-Aldrich. Tato rozpouštědla nebyla podrobena dalšímu přečištění.

#### 4.1.2 Iniciátory rozpadu X-H vazeb

PbO<sub>2</sub>, PbO, CoO, Co(acac)<sub>2</sub>, DPPH byly komerční produkty firmy Fluka.

#### 4.1.3 Spin trapy

Použité spin trapy – nitrosobenzen (NB), nitrosotoluen (NT), 2-methyl-2-nitrosopropan (MNP) byly komerční produkty firmy Fluka.

#### 4.1.4 Další použité chemikálie

Sekundární aminy – N-benzylanilin, N-ethylanilin, N-methylanilin byly komerčními produkty firmy Fluka. Některé ze sekundárních aminů byly syntetizovány doktorem Farsou na FVU Brno (N-fenyl-1-(2-oxo-1-azacykloalkyl)-methansulfonamidy, N-fenyl-1-bromomethansulfonamidy). Další sekundární aminy byly připraveny na Univerzitě Halle (Dr. Mezke), resp. FCHPT STU Bratislava (doc. Stankovský).

Komerčními produkty byly rovněž všechny v diplomové práci použité fenolické sloučeniny typu 2,6-ditercbutyl-4R-fenolů (Fluka, Sigma-Aldrich).

Tercbutylhydroperoxid (TBHP) byl komerčním produktem firmy Sigma-Aldrich.

### 4.2 Použité experimentální postupy

#### 4.2.1 Studium štěpení O-H a C-H vazeb ve fenolech

K 10<sup>-2</sup> M roztoku příslušného fenolu byl přidán spin-trap v takovém množství, aby byl zachován molární poměr fenol:spin-trap přibližně 1:1. Ke 2 ml takto vzniklého roztoku byl za stálého míchání přidán iniciátor rozpadu X-H vazeb v množství cca 100 mg. Po 1 minutě míchání byla reakce zastavena a po usazení heterogenní fáze bylo odebráno přibližně 0,4 ml reakční směsi do EPR kyvety. Roztok v EPR kyvetě byl bezprostředně před měřením probublán dusíkem za účelem získání kvalitních EPR spekter (odstranění rozpuštěného kyslíku ve vzorku).

#### 4.2.2 Studium štěpení N-H vazeb

K 10<sup>-2</sup> M roztoku příslušného aminu byl přidán spin-trap v takovém množství, aby byl zachován molární poměr fenol:spin-trap přibližně 1:1. Ke 2 ml takto vzniklého roztoku byl za stálého míchání přidán iniciátor rozpadu X-H vazeb v množství cca 100 mg. Po 1 minutě míchání byla reakce zastavena a po usazení heterogenní fáze bylo odebráno přibližně 0,4 ml reakční směsi do EPR kyvety. Roztok v EPR kyvetě byl bezprostředně před měřením probublán dusíkem za účelem získání kvalitních EPR spekter (odstranění rozpuštěného kyslíku ve vzorku).

### **4.3 Použité přístroje**

EPR spektra radikálových meziproduktů generovaných rozpadem X-H vazeb v různých donorech byla měřena na EPR spektrometru MINISCOPE MS 300. Simulace experimentálních spekter byly provedeny pomocí programu WINEPR SimFonia.

## 5 VÝSLEDKY A DISKUSE

Radikálové reakce rozpadu X-H vazeb ( $X = O, N, C, S$ ) ve sloučeninách obecného typu R-X-H představují důležitou skupinu reakcí, jejichž výsledkem jsou v primárním kroku nové typy radikálů. Tyto radikály se vyznačují rozdílnou stabilitou, která je velmi často ovlivněna strukturou zbytkové části molekuly R. Pokud je tato část molekuly aromatického charakteru, nepárový elektron není bezprostředně lokalizován na substituentu X, ale dochází k jeho delokalizaci do aromatického skeletu sledované sloučeniny. To má za následek relativní zvýšení stability radikálu.

V situaci, kdy radikálový zbytek R nemá charakter aromatického systému, je nepárový elektron výrazně centrován na atomu X a jeho přímá detekce metodou EPR spektroskopie vyžaduje aplikaci speciálních technik, např. měření za nízkých teplot, použití průtokové techniky.

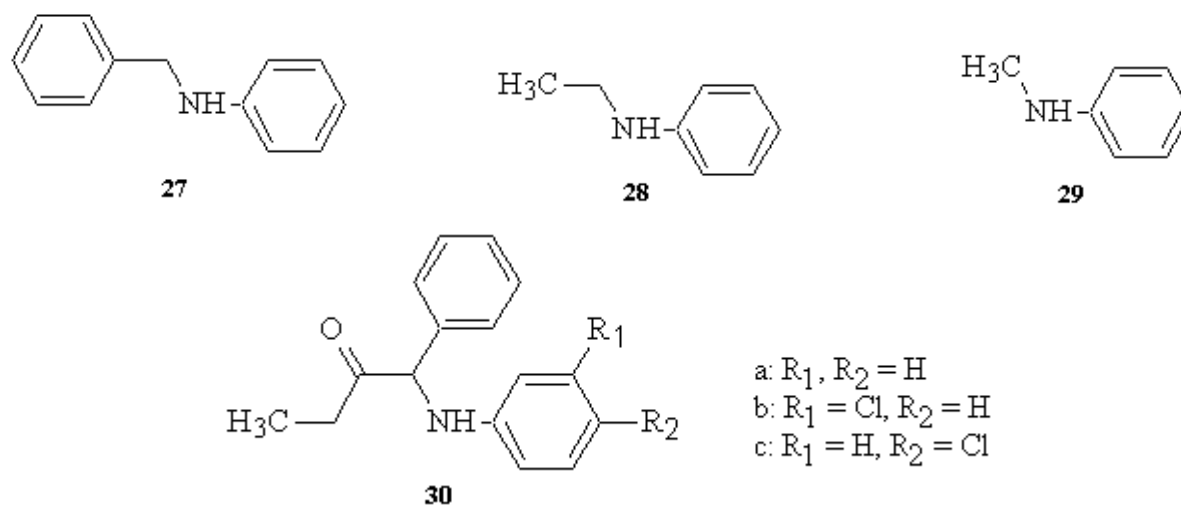
Jako výhodná z hlediska detekce nestabilních i relativně stabilních radikálů se jeví metoda spin-trappingu, která je metodou nepřímou spočívající v převedení reaktivního radikálu na stabilní radikál jeho reakcí s vhodně zvolenými sloučeninami. Právě tato metoda byla aplikována v rámci diplomové práce na studium rozpadu N-H, C-H, resp. O-H vazeb ve vybraných typech organických sloučenin.

### 5.1 Studium rozpadu N-H vazeb

Při studiu rozpadu aminických N-H vazeb byla pozornost soustředěna na nepřímou detekci aminylových radikálů jako primárních produktů homolytického štěpení těchto vazeb. Bylo studováno několik typů aminických sloučenin, u kterých bylo na abstrakci vodíku použito několik činidel. Vzhledem k relativně vysoké reaktivitě aminylových radikálů byla jejich identifikace realizována za pomoci spin-trapping techniky v přítomnosti aromatických nitrososloučenin.

#### 5.1.1 Substituované alkylaniliny

Metodou EPR spektroskopie byly za účelem detekce aminylových radikálů studovány následující sloučeniny:



Sloučeniny **27-29** velmi ochotně podléhají oxidaci v přítomnosti  $RO_2\cdot$  radikálů, resp. peroxokyselin za tvorby příslušných nitroxylových radikálů. Na obr. 7 (viz Přílohy) jsou



postupného odbourávání vodíku z methylenových skupin sousedících s N-O fragmentem byl popsán v literatuře Cholvadem a spol. [8]

Celkový průběh přeměny N-benzylanilinu (**27**) v systému s TBHP a PbO<sub>2</sub> je možné popsat následujícím schématem:

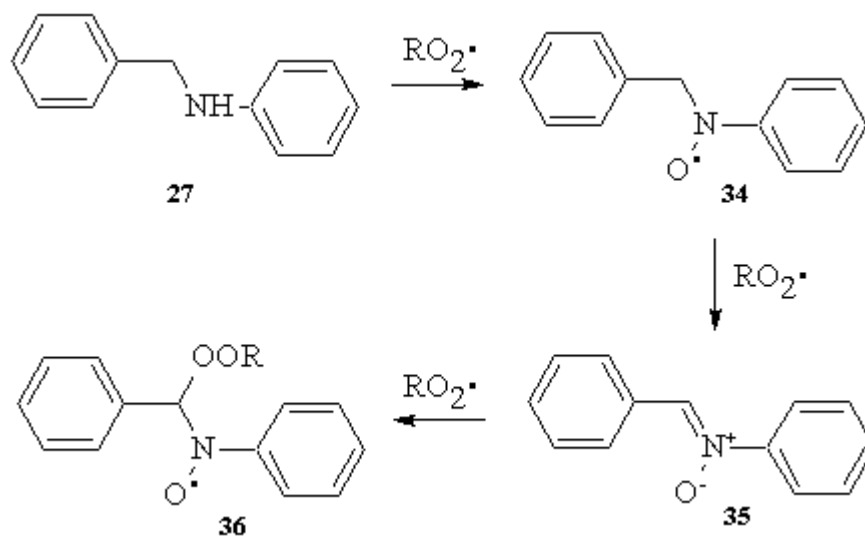


Schéma 19: Přeměna N-benzylanilinu v systému s TBHP a PbO<sub>2</sub>.

Jestliže byl experiment přidavku PbO<sub>2</sub> ke směsi amin + TBHP realizován v přítomnosti nitrosobenzenu, generované peroxyradikály přednostně reagovaly s nitrosobenzenem a výsledné EPR spektrum (obr. 11 viz Přílohy) je možné připsat radikálovému aduktu **37** v souladu se schématem 20.

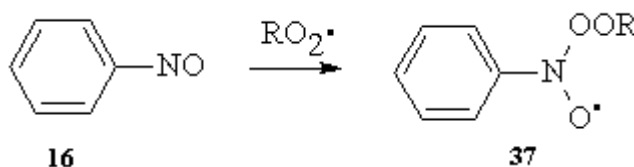


Schéma 20: Reakce peroxyradikálů s nitrosobenzenem.

Ve prospěch této interpretace vystupuje hodnota štěpící konstanty základního dusíkového štěpení ( $a_N(\text{NO}) = 1,465 \text{ mT}$ ). Dalšími pozorovanými štěpícími konstantami jsou  $a_H(\text{o,p}) = 0,288 \text{ mT}$ ,  $a_H(\text{m}) = 0,1 \text{ mT}$ .

Záměna PbO<sub>2</sub> za PbO jako rozkladač peroxidu vede k podobným závěrům. V nepřítomnosti nitrosobenzenu se pozoruje, i když v podstatně nižší koncentraci, signál sekundárního nitroxylového radikálu **36**. V přítomnosti nitrosobenzenu se pozoruje EPR spektrum radikálového aduktu kyslíkatých radikálů **37** ve vysoké koncentraci.

V rámci studia štěpení N-H vazeb v N-benzylanilinu (**27**) byly provedeny rovněž experimenty, při kterých byly sloučeniny olova nahrazeny kobaltnatými sloučeninami. Při oxidaci provedené v homogenní fázi za účasti kobaltacetylacetonátu (Co(acac)<sub>2</sub>) byl potvrzen podobný průběh reakce jako v systémech s PbO<sub>2</sub>, resp. PbO, tzn. tvorba sekundárních nitroxylových radikálů jako produktů následných přeměn methylenové skupiny v sousedství NO<sup>•</sup> fragmentu. Pokud však byly provedeny experimenty v heterogenní fázi za použití CoO, experimentální výsledky se částečně lišily od experimentů v přítomnosti sloučenin olova. Přídavkem CoO k toluenovému roztoku N-benzylanilinu (**27**) v přítomnosti

nitrosobenzenu se pozoruje EPR spektrum uvedené na obr. 12 (viz Přílohy). Opět zde kromě základního dusíkového štěpení ( $a_N(\text{NO}) = 1,095 \text{ mT}$ ) a štěpení od protonů fenylového kruhu ( $a_H(\text{o,p}) = 0,266 \text{ mT}$ ,  $a_H(\text{m}) = 0,094 \text{ mT}$ ) vystupuje štěpení od jednoho vodíkového atomu ( $a_H(\text{CH}) = 0,42 \text{ mT}$ ). Právě tato vysoká hodnota vede k závěru, že při rozkladu N-benzylanilinu (**27**) s CoO se namísto odštěpení vodíku z N-H skupiny pozoruje odštěpení vodíku z CH<sub>2</sub>-skupiny, která má za následek vznik C· radikálu. Ten při své adici poskytuje EPR spektrum radikálového aduktu v souladu se schématem 21.

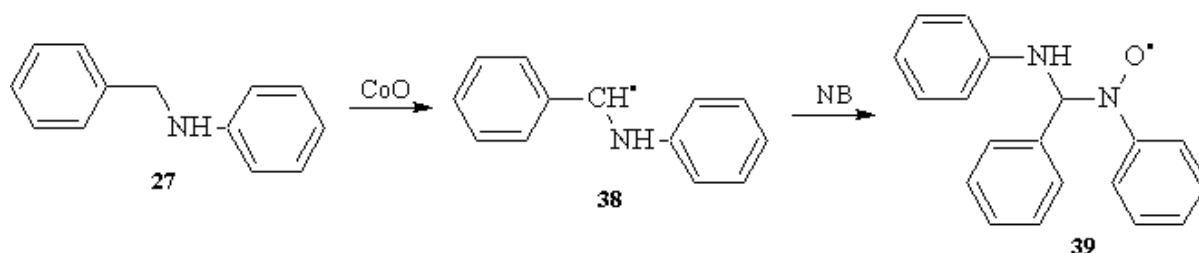


Schéma 21: Odštěpení vodíku z CH<sub>2</sub>-skupiny za vzniku C· radikálu.

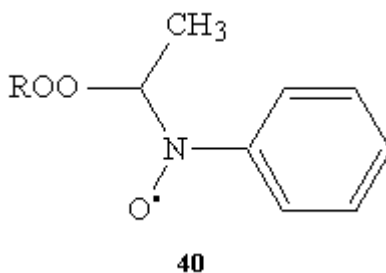
Rozklad N-benzylanilinu (**27**) v přítomnosti oxidu kobaltnatého (CoO) a TBHP není možné v přítomnosti nitrosobenzenu posoudit, jelikož v tomto spektru jednoznačně dominuje EPR spektrum radikálového aduktu **37**.

#### 5.1.1.2 N-ethylanilin (**28**)

Přídavek PbO<sub>2</sub> k benzenovému, resp. toluenovému roztoku N-ethylanilinu (**28**) evidentně vede k rozštěpení N-H vazby aminu za tvorby příslušného aminylového radikálu. Tento radikál je možné detekovat prostřednictvím nitrosobenzenu ve formě aduktu **33b**, jehož EPR spektrum je uvedeno na obr. 13 (viz Přílohy). Jeho štěpící konstanty jsou prakticky totožné se štěpícími konstantami pozorovanými při oxidaci N-benzylanilinu (**27**).

Na rozdíl od N-benzylanilinu (**27**) je možné příslušný aminylový radikál od N-ethylanilinu (**28**) generovat rovněž s DPPH a v přítomnosti nitrosobenzenu dokázat rovněž aminylový radikál ve formě aduktu (obr. 14 viz Přílohy).

Oxidace N-ethylanilinu (**28**) systémem PbO<sub>2</sub> + TBHP potvrdila experimentální výsledky dosažené u N-benzylanilinu (**27**), tedy odštěpení vodíku z methylenové skupiny vedoucí v konečném důsledku ke tvorbě sekundárního nitroxylu **40** (obr. 15 viz Přílohy) analogickému ke struktuře **36**. Jeho štěpící konstanty jsou:  $a_N(\text{NO}) = 1,04 \text{ mT}$ ,  $a_H(\text{o,p}) = 0,255 \text{ mT}$ ,  $a_H(\text{m}) = 0,09 \text{ mT}$ ,  $a_H(\text{CH}) = 0,13 \text{ mT}$ .



To jenom potvrzuje, že labilita methylenové skupiny je charakteristickou vlastností nejen benzylového substituentu, ale také substituentu ethylového.

Pokud byl tento experiment proveden v přítomnosti nitrosobenzenu, na rozdíl od experimentu s N-benzylanilinem (**27**) se nepozorují EPR spektra adovaných peroxyradikálů ve formě aduktu **37**, ale v EPR spektru stále dominuje signál sekundárního nitroxylu **40**.

Radikálový adukt **40** je dominantně zastoupen rovněž v případě, že byl k rozpadu TBHP namísto PbO<sub>2</sub> použit PbO, a to v přítomnosti i nepřítomnosti nitrosobenzenu.

Při záměně sloučenin olova za sloučeniny kobaltu vede rozklad N-ethylanilinu (**28**) v přítomnosti kobaltacetylacetonátu (Co(acac)<sub>2</sub>) a TBHP jednoznačně k EPR spektru radikálu **40**.

Při aplikaci CoO v přítomnosti nitrosobenzenu se pozoruje EPR spektrum aminylového aduktu **33b** (schéma 18). Znamená to tedy, že CoO neodštěpuje na rozdíl od experimentů s N-benzylanilinem (**27**) vodík z CH<sub>2</sub> skupiny, nedochází tedy ke tvorbě aduktů analogických ke struktuře **39**.

Při rozkladu N-ethylanilinu (**28**) systémem CoO-TBHP v přítomnosti nitrosobenzenu vzniká vícesložkové EPR spektrum, ve kterém jsou bezprostředně po přípravě zřetelně zastoupeny aminylové adukty **33b**. S postupem času ( $t = 15\text{min}$ ) se však v EPR spektru stále více projevují adukty **37** RO<sub>2</sub>· radikálů s nitrosobenzenem.

### 5.1.1.3 N-methylanilin (**29**)

Chování N-methylanilinu (**29**) v toluenovém roztoku po přidavku PbO<sub>2</sub> v přítomnosti nitrosobenzenu je podobné jako při studiu N-ethylanilinu (**28**). EPR spektrum dokazuje, že za těchto okolností dochází ke tvorbě aminylového radikálu, který se aduje na spin-trap za tvorby aduktu **33c**, jehož EPR štěpící konstanty se neodlišují od konstant pozorovaných u radikálů **33a** a **33b**.

Rovněž použití DPPH na odštěpení vodíku z N-H vazby se ukázalo jako účinné, jelikož za těchto okolností se opět pozorovala vysoká koncentrace aduktu **33c**.

Zajímavým poznatkem byla skutečnost, že pokud se při aplikaci DPPH zaměnil nitrosobenzen za nitrosotoluen, EPR spektrum aduktu aminylových radikálů se nepozorovalo, což může být vysvětleno sterickými efekty vyplývajícími z přítomnosti orto-methylové skupiny v molekule spin-trapu.

Při oxidaci N-methylanilinu (**29**) systémem PbO<sub>2</sub>-TBHP bylo pozorováno složité vícesložkové EPR spektrum (obr. 16 viz Přílohy), ve kterém jsou na okraji zřetelné linie pocházející od primárního nitroxylového radikálu (viz obr.7c). Znamená to tedy, že peroxylové radikály jako produkty rozkladu TBHP s PbO<sub>2</sub> se podílejí na oxidaci N-H skupiny N-methylanilinu (**29**) na radikálový –NO– fragment. Charakter dalších radikálových produktů nebylo možné v důsledku složitosti spektra stanovit. Provedení téhož experimentu navíc v přítomnosti nitrosobenzenu vede ke stejným výsledkům jako experiment bez spin-trapu. Znamená to tedy, že vznikající RO<sub>2</sub>· radikály neatakují v pozorovatelné míře spin-trap (nepozoruje se spektrum aduktu RO<sub>2</sub>· radikálů), ale ani nedochází k ataku RO<sub>2</sub>· radikálů na alkylovou skupinu, jako tomu bylo u ethylového substituentu, který vedl ke vzniku nitroxylového radikálu **40**. Jediným ověřeným radikálovým produktem je zde pouze primární nitroxylový radikál ve velmi nízké koncentraci.

Záměnou PbO<sub>2</sub> za PbO je bezprostředně po jeho přidavku k toluenovému roztoku N-methylanilinu (**29**) a TBHP pozorováno EPR spektrum primárního nitroxylu v nízké koncentraci. Tento experiment jenom potvrzuje, že i PbO rozkládá TBHP na kyslíkaté radikály, které oxidují původní sekundární amin na příslušný nitroxylový radikál.

Pokud byla oxidace N-methylanilinu (**29**) provedena s CoO v přítomnosti TBHP, jediným radikálovým produktem pozorovaným v celém průběhu reakce byl signál primárního nitroxylového radikálu uvedeného na obr. 7c.

Provedení oxidace se systémem CoO-TBHP v přítomnosti nitrosobenzenu vede k EPR spektru jediného radikálového produktu (obr. 17a viz Přílohy). Ačkoliv se toto spektrum

podářilo relativně dobře simulovat (obr. 17b viz Přílohy) se štěpícími konstantami  $a_N(\text{NO}) = 1,10 \text{ mT}$ ,  $a_H(\text{o,p}) = 0,28 \text{ mT}$ ,  $a_H(\text{m}) = 0,085 \text{ mT}$ ,  $a_H = 0,03 \text{ mT}$ ,  $a_N = 0,03 \text{ mT}$ ,  $a_H = 0,68 \text{ mT}$ , jeho interpretace zůstává otevřeným problémem, jelikož se evidentně jedná o následný radikálový produkt. Nepozorují se tedy ani s časovým odstupem radikálové adukty kyslíkatých radikálů, i když jejich generace je na základě výše uvedených experimentů provedených v systému CoO-TBHP zřejmá.

#### 5.1.1.4 1-anilino-1-fenylpentan-3-ony (30)

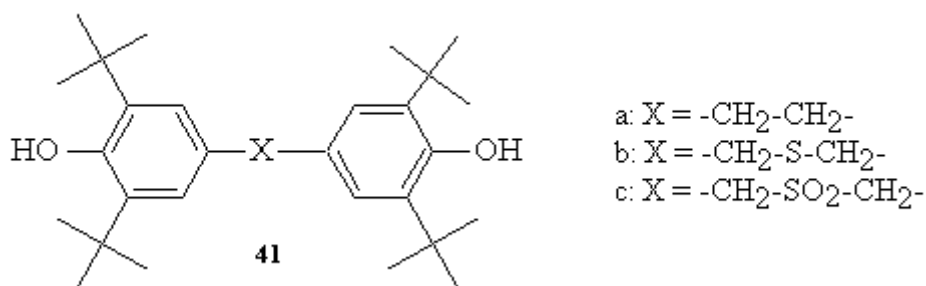
Prokázané štěpení N-H vazby v sérii sekundárních aminů **27-29** iniciovalo další výzkum v této oblasti. Již dříve bylo prokázáno, že účinkem  $\text{PbO}_2$  dochází k tomuto štěpení u série 1-anilino-1-fenylpentan-3-onů (**30**). [9]

V rámci diplomové práce byla snaha prokázat tvorbu aminylových radikálů z těchto sloučenin za použití stabilního radikálu DPPH. Na rozdíl od námi ověřené schopnosti tohoto radikálu generovat aminylové radikály u sloučenin **27-29**, v námi provedených experimentech se tvorba aminylů neprokázala. Samotný DPPH se ukazuje u sloučenin **30** jako inaktivní ve vztahu k N-H vazbě. To bylo prokázáno nejen EPR spektroskopicky, kdy jediným pozorovaným signálem je signál samotného stabilního radikálu DPPH, jehož intenzita se s časem prakticky nemění, ale rovněž vizuálně, kdy v průběhu celého experimentu zůstává toluenový roztok fialově zabarven.

## 5.2 Studium rozpadu jiných typů X-H vazeb

### 5.2.1 Para-bisfenoly s vícečlenným můstkem

V rámci studia radikálových produktů vznikajících rozpadem jiných typů X-H vazeb bylo prostudováno chování některých typů para-bisfenolů s různými typy můstků. Byly studovány sloučeniny tohoto typu:



Pokud byl s  $\text{PbO}_2$  oxidován bisfenol **41a** v přítomnosti nitrosobenzenu, v EPR spektru jednoznačně dominuje signál primárního fenoxylového radikálu **42a** (obr. 18 viz Přílohy) jako produktu homolytického štěpení O-H vazby. Jeho EPR parametry jsou následující:  $a_H(\text{CH}_2) = 0,775 \text{ mT}$ ,  $a_H(\text{m}) = 0,16 \text{ mT}$ . Tento signál zůstává zachován i po čase  $t = 15 \text{ min}$ .

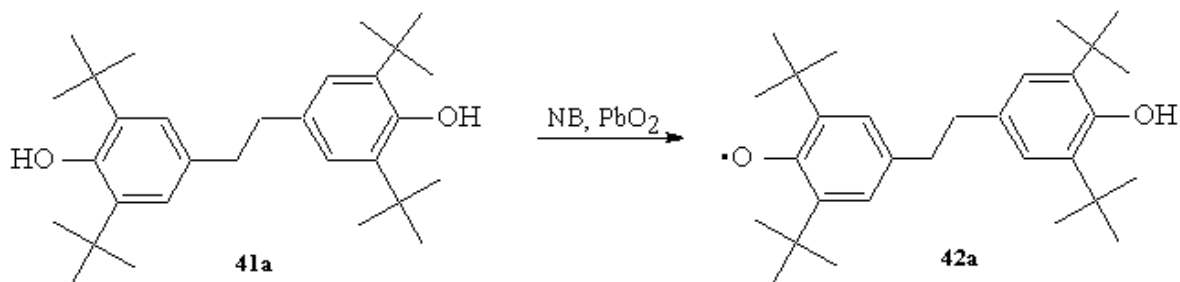


Schéma 22: Vznik primárního fenoxylového radikálu z bisfenolu 41a.

Pokud byl vzorek s primárním fenoxylem ponechán časovému působení 24 hodin, EPR spektrum je složeno z dominantního signálu radikálového aduktu. Jelikož v jeho EPR spektru kromě základního dusíkového štěpení a štěpení od protonů fenylového kruhu je navíc zastoupeno štěpení od jednoho vodíkového atomu (každá čára základního dusíkového tripletu je štěpena na kvintet), dochází pravděpodobně v pozdějších fázích průběhu reakce k odštěpení vodíkového atomu z ethylenového můstku a tím ke vzniku aduktu  $\text{CH}\cdot$  radikálů.

Dodatečný přírůstek TBHP do reakčního systému po 24 hodinách vede k EPR spektru, ve kterém výrazně dominuje adukt peroxyradikálů s nitrosobenzenem s typickou vysokou hodnotou základního dusíkového štěpení  $a_N(\text{NO}) = 1,46 \text{ mT}$ . Dalšími štěpeními zastoupenými v EPR spektru jsou  $a_H(\text{o,p}) = 0,28 \text{ mT}$ ,  $a_H(\text{m}) = 0,1 \text{ mT}$ .

Pokud se mezi dvěma methylenovými skupinami nachází atom síry (**41b**), výsledek oxidace je stejný jako v případě **41a**, tzn., že v průběhu experimentu se pozoruje jediný typ EPR spektra – signál primárního fenoxylového radikálu **42b**, jehož parametry jsou prakticky totožné s údaji pro **42a**. Toto spektrum dominuje i po 24 hodinách.

Po přidavku TBHP k reakční směsi po 24 hodinách se pozoruje podobně jako u sloučeniny **41a** EPR signál aduktu peroxyradikálů.

Podstatně jiný charakter spektra se pozoruje, pokud je oxidaci s  $\text{PbO}_2$  v přítomnosti nitrosobenzenu podroben bisfenol **41c**. V tomto případě evidentně dochází k rozštěpení vazby mezi methylenovou a sulfonovou skupinou, přičemž je na okrajích EPR spektra evidentní adukt **44** vznikajícího benzylového radikálu s nitrosobenzenem (obr. 19a viz Přílohy).

Po 5 minutách se charakter EPR spektra podstatně mění a v EPR spektru dominuje signál sekundárního fenoxylového radikálu **46**, který se tvoří v důsledku následných přeměn primárního aduktu přes přechodně vznikající nitron **45** (obr. 19b viz Přílohy). Tento typ radikálů byl podrobně studován Majzlíkem. [9]

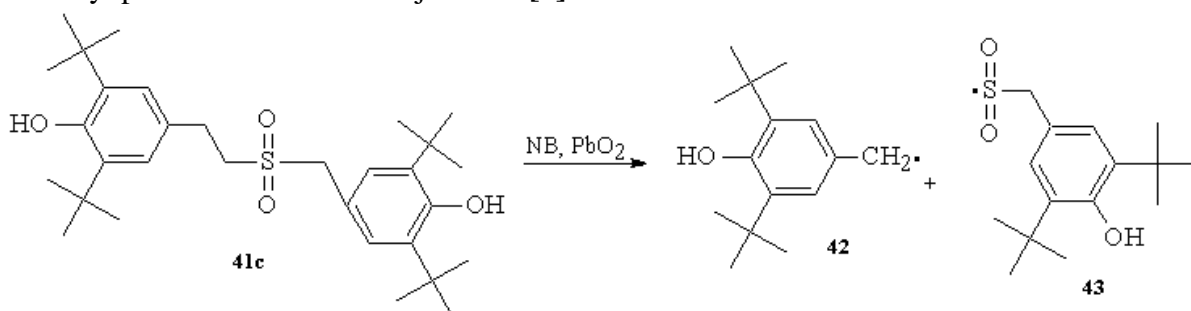


Schéma 23: Rozklad dibenzylu **41c** vlivem nitrosobenzenu a  $\text{PbO}_2$ .

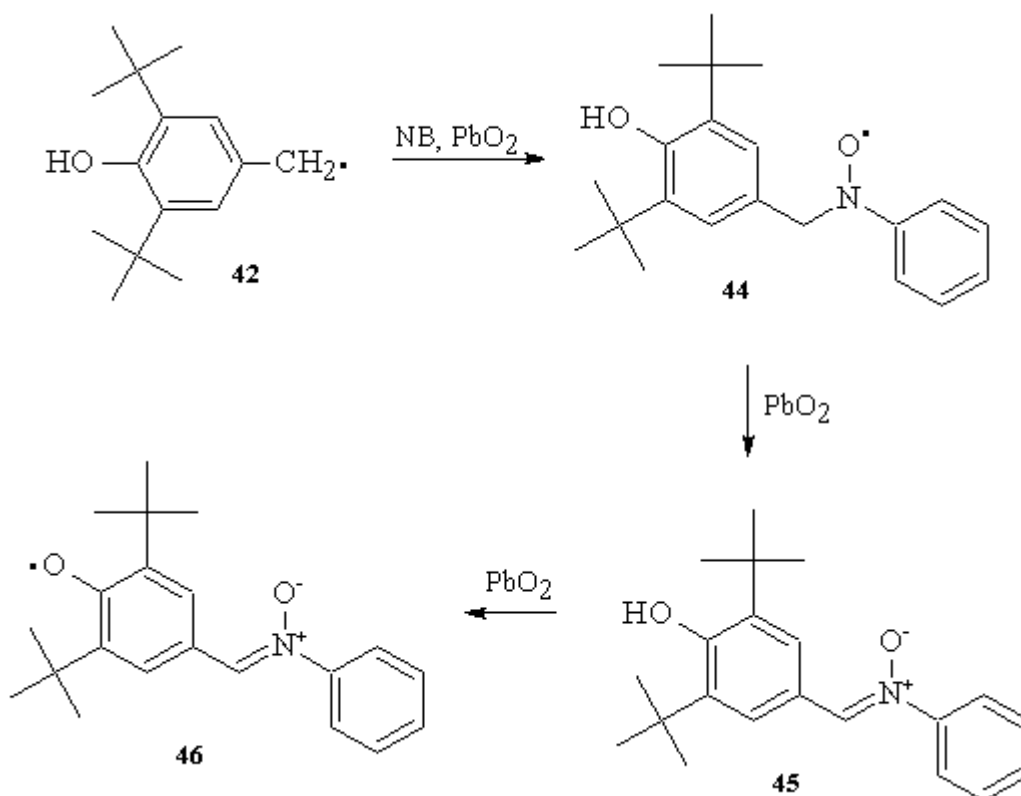


Schéma 24: Vznik sekundárního fenoxylového radikálu **46** přes přechodně vznikající nitron **45**.

EPR signál sekundárního nitroxylu je stabilní i po čase 24 hodin.

Pokud je k reakčnímu systému po 24 hodinách přidán TBHP, nepozoruje se na rozdíl od **41a**, resp. **41b** EPR signál aduktů kyslíkatých radikálů s nitrosobenzenem, ale EPR signál aduktů těchto radikálů s nitrony **45** jako primárními produkty přeměn benzylového aduktu **44** (obr. 20 viz Přílohy).

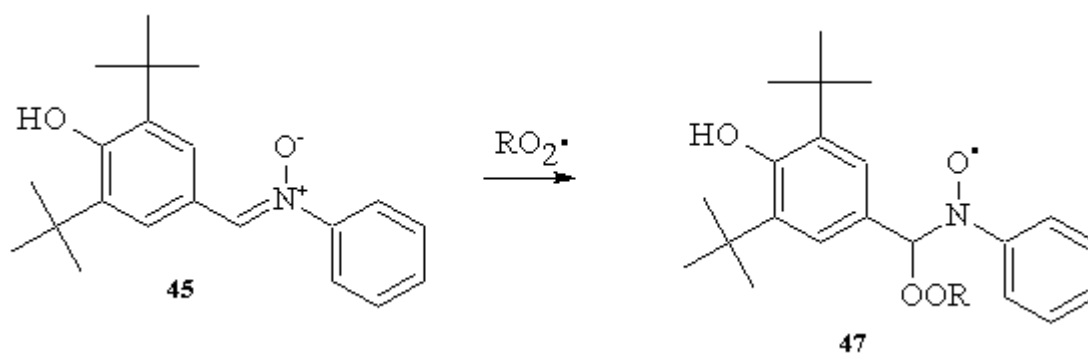
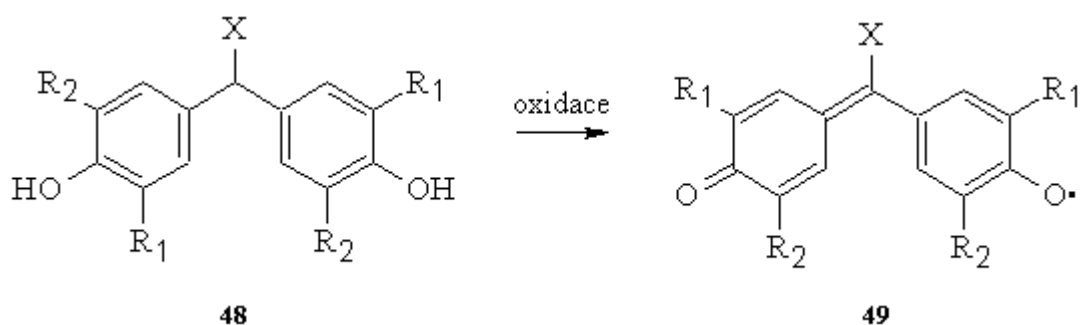


Schéma 25: Přeměna nitronu **45** na kyslíkatý radikál **47**.

### 5.2.2 Para-bisfenoly s jednočlenným můstkem

V rámci studia rozpadu vazeb v para-bisfenolických strukturách byla provedena rovněž řada experimentů, při kterých byly oxidaci podrobeny podrobeny para-bisfenoly **48** s  $\text{CH}_2$ , resp.  $\text{CH}_x$  můstkem. Tento typ para-bisfenolů vykazuje silnou tendenci ke tvorbě radikálů galvinoxylového typu v souladu s obecným mechanismem:



- a: X = H, R<sub>1</sub> = R<sub>2</sub> = -C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>  
 b: X = H, R<sub>1</sub> = -CH<sub>3</sub>, R<sub>2</sub> = -C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>  
 c: X = -C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, R<sub>1</sub> = -C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, R<sub>2</sub> = -CH<sub>3</sub>  
 d: X = -CH<sub>3</sub>, R<sub>1</sub> = R<sub>2</sub> = -C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>

Schéma 26: Tvorba radikálů galvinoxylového typu z molekuly para-bisfenolu.

Nepárový elektron v molekule galvinoxylu je rovnoměrně rozložen po celém systému molekuly. V důsledku toho v EPR spektru dominuje základní štěpení od atomu vodíku v případě methylenového můstku (X = H). Dalšími štěpeními jsou štěpení pocházející od substituentů dvou ekvivalentních jader fenylových kruhů. Základní vodíkové štěpení není zastoupeno, jestliže můstek obsahuje pouze jeden atom vodíku (X = alkyl, fenyln).

Přítomnost galvinoxylů je tedy možné očekávat v průběhu EPR měření jako jednu z významných složek spektra. Jestliže byl oxidaci s PbO<sub>2</sub> v přítomnosti nitrosobenzenu podroben para-bisfenol **48a**, pozorované EPR spektrum zaznamenané bezprostředně po smíchání jednoznačně potvrzuje vznik aduktu CH<sub>2</sub>• radikálů na nitrosobenzen, což znamená, že na povrchu PbO<sub>2</sub> dochází k rozštěpení můstku za tvorby benzylového radikálu **50a**, který se aduje na N-O skupinu spin trapu za tvorby aduktu **52a** (obr. 21 viz Přílohy).

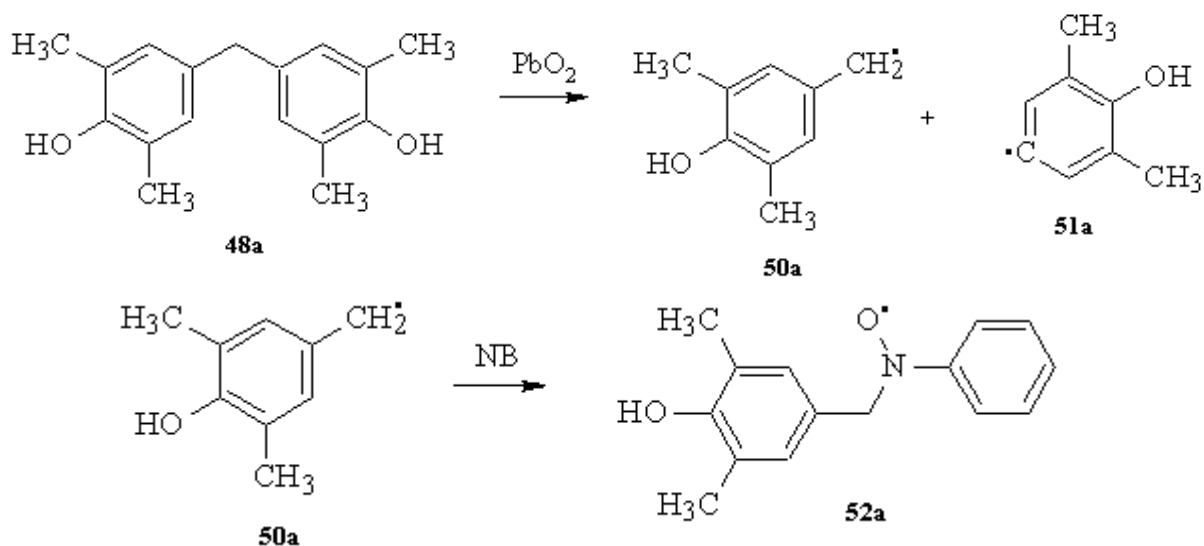


Schéma 27: Oxidace para-bisfenolu **48a** v přítomnosti PbO<sub>2</sub> a nitrosobenzenu.

V průběhu 15 minut je však toto EPR spektrum překryto EPR spektrem galvinoxylového radikálu **49a**. Štěpící konstanty tohoto radikálu jsou uvedeny v literatuře. [10]

Rovněž při oxidaci para-bisfenolu **48b** je pozorována podobná tendence, tzn., že v prvních okamžicích po smíchání je přítomen radikálový adukt benzylových radikálů jako produktů

rozpadu methylenového můstku. V průběhu 15 minut je však toto spektrum úplně nahrazeno EPR signálem galvinoxylového radikálu. Jeho EPR signál (obr. 22 viz Přílohy) byl simulován s následujícími hodnotami štěpících konstant:  $6 \times a_H(\text{CH}_3) = 0,39 \text{ mT}$ ,  $4 \times a_H = 0,135 \text{ mT}$ ,  $a_H(\text{CH}) = 0,578 \text{ mT}$ .

Jediným pozorovaným signálem při oxidaci para-bisfenolu **48c** je EPR spektrum příslušného galvinoxylového radikálu, které bylo simulováno s následujícími hodnotami štěpících konstant:  $6 \times a_H(\text{CH}_3) = 0,39 \text{ mT}$ ,  $4 \times a_H = 0,14 \text{ mT}$  (obr. 23 viz Přílohy).

Při oxidaci para-bisfenolu **48d** bylo jednoznačně potvrzeno, že bezprostředně po přidavku  $\text{PbO}_2$  k roztoku bisfenolu a nitrosobenzenu dochází ke štěpení alkyldenového můstku  $-\text{CH}(\text{CH}_3)-$  a k adici vznikajícího uhlíkatého radikálu na nitrosobenzen za vzniku aduktu **52d** (obr. 24 viz Přílohy).

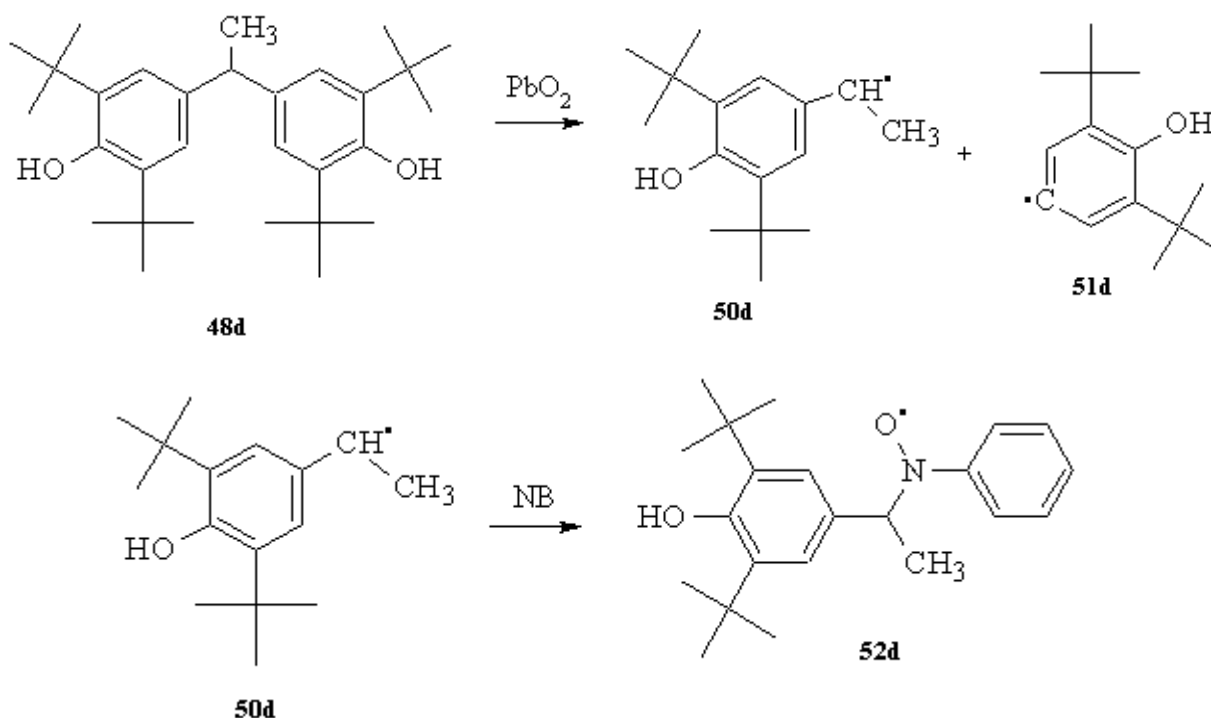


Schéma 28: Oxidace para-bisfenolu **48d** v přítomnosti  $\text{PbO}_2$  a nitrosobenzenu.

V EPR spektru je signál tohoto aduktu zastoupen na okrajích. Spektrum bylo simulováno s následujícími štěpícími konstantami:  $a_N(\text{NO}) = 1,07 \text{ mT}$ ,  $a_H(\text{o,p}) = 0,28 \text{ mT}$ ,  $a_H(\text{CH}) = 0,44 \text{ mT}$ . Ve středu EPR spektra dominuje signál primárního nitroxylu.

## 6 ZÁVĚR

Diplomová práce je zaměřena na identifikaci radikálových meziproductů vznikajících rozpadem různých typů X-H vazeb v přítomnosti vybraných sloučenin olova a kobaltu, resp. stabilního radikálu DPPH metodou EPR spektroskopie. Primární pozornost zde byla věnována rozpadu aminických N-H vazeb v řadě sekundárních aminů  $R_1-NH-R_2$ . Produktem tohoto rozpadu jsou vysoce reaktivní aminylové radikály  $R_1-N\cdot-R_2$ , které za běžných experimentálních podmínek v důsledku své vysoké reaktivity rychle rekombinují, a to především za vzniku hydrazinů.

Přímá EPR detekce těchto radikálů není tedy za běžných experimentálních podmínek možná. Pokud se však při EPR studiu aplikuje metoda tzv. spin-trappingu, při které jsou nestabilní radikály reakcí s nitrososloučeninami převedeny na stabilní nitroxylové radikály, je možné z charakteru EPR spekter prokázat jejich přítomnost v reakčním systému. Na základě tohoto přístupu byla generace aminylových radikálů jednoznačně prokázána u série N-alkylanilinů. Zde se podařilo interpretovat EPR spektra radikálových aduktů metodou spektrální simulace.

Ukázalo se, že možnost detekce aminylových radikálů je výrazně ovlivněna strukturou studovaných sekundárních aminů. U řady dalších struktur typu  $R_1-NH-R_2$  se nepodařilo reakcí s různými iniciátory rozpadu N-H vazeb jednoznačně prokázat vznik příslušných aminylových radikálů především v důsledku toho, že EPR spektra nebyla dostatečně kvalitní pro jednoznačnou interpretaci.

Kromě EPR studia rozpadu N-H vazeb byla současně provedena řada experimentů s několika fenolickými sloučeninami ze skupiny monofunkčních a bifunkčních fenolů charakteru para-bisfenolů. Zde se podařilo prokázat kromě rozpadu fenolické O-H vazby rovněž rozpad C-H vazeb v para-alkylových substituentech studovaných fenolů.

## 7 LITERATURA

- [1] Šafaříková L.: *Spin-trapping radikálových produktů přenosu vodíku z kyslíkatých donorů*. Bakalářská práce, FCH VUT Brno, 2008.
- [2] Weil J. A., Bolton J. R.: *Electron Paramagnetic Resonance. Elementary Theory and Practical Applications*. New Jersey: John Wiley & Sons, 2007. Citováno dne 9.2.2010. Dokument dostupný z:  
[http://books.google.cz/books?id=qjLpMw9ZgPIC&printsec=frontcover&source=gbs\\_v2\\_summary\\_r&cad=0#v=onepage&q=&f=false](http://books.google.cz/books?id=qjLpMw9ZgPIC&printsec=frontcover&source=gbs_v2_summary_r&cad=0#v=onepage&q=&f=false)
- [3] Gerson F., Huber W.: *Electron Spin Resonance Spectroscopy of Organic Radicals*, WILEY-VCH Verlag Weinheim, 2003.
- [4] Omelka L., Tkáč A.: *Chem. Papers* 45, 1991, s. 247.
- [5] Kellö V., Tkáč A.: *Fyzikálna chémia*, 2. opravené vyd. Bratislava: Alfa, 1972, s.157-166.
- [6] Danen W.C., Neugebauer F.A.: *Angewandte Chemie* 87, 1975, s. 823.
- [7] Stebbins R., Sicilio F.: *Tetrahedron* 26, 1970, s. 291.
- [8] Cholvad V., Staško A., Tkáč A., Buchachenko A. L., Malík L.: *Collect. Czech. Chem. Commun.*, 46, 1981, s. 823.
- [9] Majzlík P.: *Radikálové reakce rozpadu N-H, O-H a O-O vazeb účinkem homogenních a heterogenních redox činidel*. Disertační práce, FCH VUT Brno, 2010.
- [10] Omelka L., Tkáč A., Jiráčková L., Pospíšil J.: *Org. Magn. Reson.* 19, 1982, s.153.
- [11] Omelka L., Kováčová J.: *Magn. Reson. Chem* 32, 1994, s. 525.

## 8 SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK A SYMBOLŮ

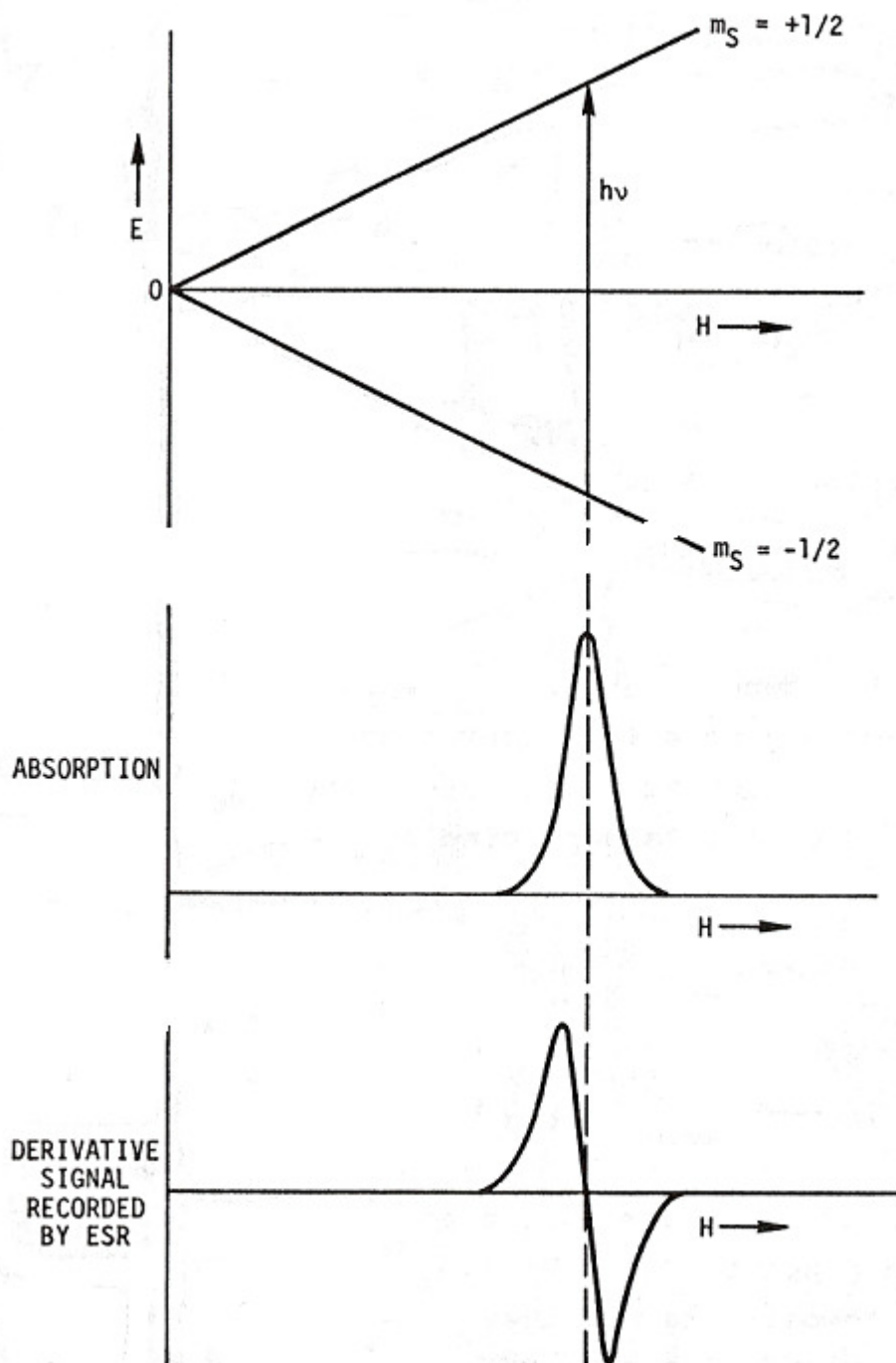
Co(acac) <sub>2</sub>	kobaltacetylacetonát
CoO	oxid kobaltnatý
DMF	dimethylfenol
DPPH	difenyl-2-pikrylhydrazyl
MNP	2-methyl-2-nitrosopropan
NB	nitrosobenzen
NT	nitrosotoluen
ND	nitrosoduren
PbO	oxid olovnatý
PbO <sub>2</sub>	oxid olovičitý
ST	spin-trap
TBHP	tercbutylhydroperoxid
$\mu$	magnetický moment elektronu
$e$	náboj elektronu
$m$	hmotnost elektronu
$\beta$	Bohrův magneton
$s$	spinové kvantové číslo elektronu
$\bar{s}$	spinový moment hybnosti
$m_s$	kvantové číslo elektronu
$B$	indukce magnetického pole
$E$	energie elektronu v magnetostatickém poli
$g$	g-faktor, Landeho faktor
$\nu$	frekvence elektromagnetického záření
$H_0$	magnetické pole
$I$	jaderný spin
$a$	konstanta hyperjemné interakce
Hz	hertz
J	joule
T	tesla

## 9 SEZNAM PŘÍLOH

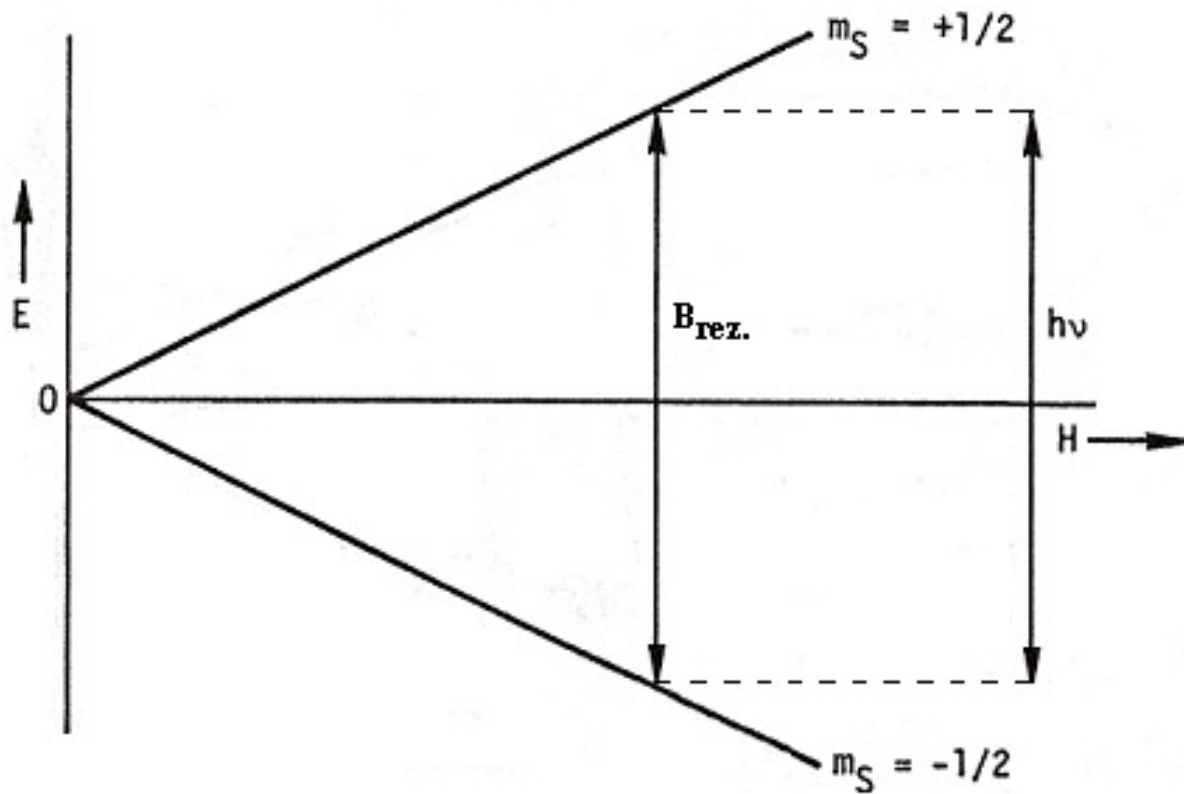
- Obrázek 1. Rozštěpení energetické hladiny elektronu v magnetostatickém poli – Zeemanův efekt.
- Obrázek 2. Podmínka rezonance v EPR spektroskopii.
- Obrázek 3. Interakce nepárového elektronu s jedním jádrem o spinu  $\frac{1}{2}$ , např. s vodíkovým atomem.
- Obrázek 4. Interakce nepárového elektronu s dvěma ekvivalentními protony.
- Obrázek 5. Diagram hyperjemného rozštěpení energetických hladin pro různé počty interagujících protonů s nepárovým elektronem.
- Obrázek 6. Experimentální a simulované EPR spektrum pozorované v systému p-kresol + PbO<sub>2</sub> + NB
- Obrázek 7. Experimentální EPR spektra pozorovaná v systému substituovaný alkyilanilin (sloučeniny **27-29**) + toluen + 3-chloroperoxybenzoová kyselina.
- Obrázek 8. Experimentální a simulované EPR spektrum pozorované v systému N-benzylanilin (**27**) + NB + PbO<sub>2</sub> + benzen
- Obrázek 9. Experimentální EPR spektrum pozorované v systému N-benzylanilin (**27**) + DPPH + NB + toluen
- Obrázek 10. Experimentální EPR spektrum pozorované v systému N-benzylanilin (**27**) + TBHP + NB + PbO<sub>2</sub> + toluen
- Obrázek 11. Experimentální EPR spektrum pozorované v systému N-benzylanilin (**27**) + TBHP + NB + PbO<sub>2</sub> + toluen
- Obrázek 12. Experimentální a simulované EPR spektrum pozorované v systému N-benzylanilin (**27**) + CoO + NB + toluen
- Obrázek 13. Experimentální EPR spektrum pozorované v systému N-ethylanilin (**28**) + NB + PbO<sub>2</sub> + benzen
- Obrázek 14. Experimentální EPR spektrum pozorované v systému N-ethylanilin (**28**) + DPPH + NB + toluen
- Obrázek 15. Experimentální a simulované EPR spektrum pozorované v systému N-ethylanilin (**28**) + TBHP + PbO<sub>2</sub> + toluen
- Obrázek 16. Experimentální EPR spektrum pozorované v systému N-methylanilin (**29**) + TBHP + PbO<sub>2</sub> + toluen
- Obrázek 17. Experimentální a simulované EPR spektrum pozorované v systému N-methylanilin (**29**) + CoO + TBHP + toluen
- Obrázek 18. Experimentální EPR spektrum pozorované v systému 4,4'-ethylenbis(2,6-ditercbutylfenol) (**41a**) + NB + PbO<sub>2</sub> + toluen
- Obrázek 19. Experimentální EPR spektrum pozorované v systému di(3,5-ditercbutyl-4-hydroxybenzyl)sulfid (**41b**) + NB + PbO<sub>2</sub> + toluen
- Obrázek 20. Experimentální EPR spektrum pozorované v systému di(3,5-ditercbutyl-4-hydroxybenzyl)sulfon (**41c**) + NB + PbO<sub>2</sub> + TBHP + toluen
- Obrázek 21. Experimentální EPR spektrum pozorované v systému para-bisfenol **48a** + NB + PbO<sub>2</sub> + toluen.
- Obrázek 22. Experimentální a simulované EPR spektrum pozorované v systému para-bisfenol **48b** + NB + PbO<sub>2</sub> + toluen.

- Obrázek 23. Experimentální a simulované EPR spektrum pozorované v systému para-bisfenol **48c** + NB + PbO<sub>2</sub> + toluen.
- Obrázek 24. Experimentální a simulované EPR spektrum pozorované v systému para-bisfenol **48d** + NB + PbO<sub>2</sub> + toluen

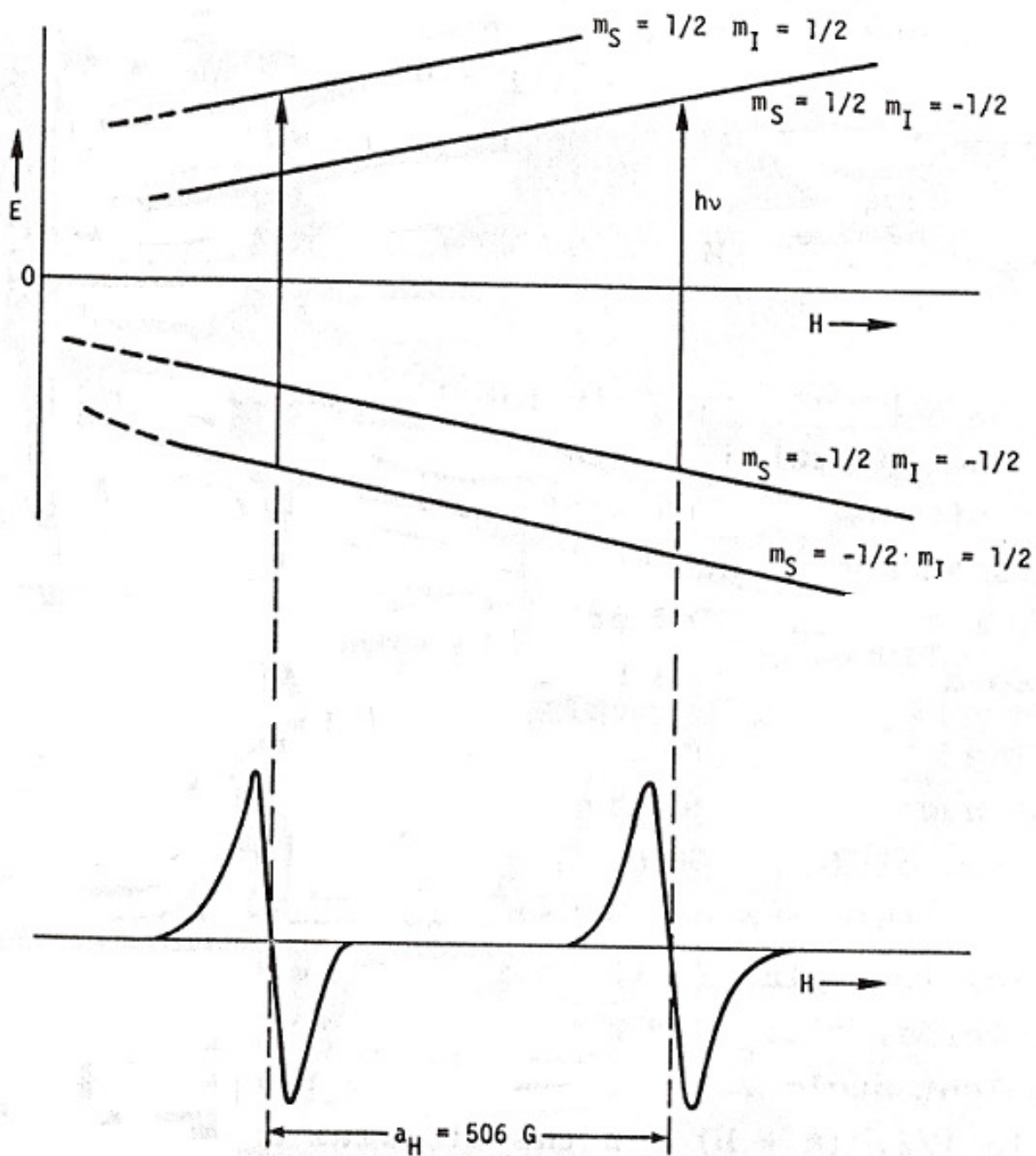
## 10 PŘÍLOHY



Obrázek 1. Rozštěpení energetické hladiny elektronu v magnetostatickém poli – Zeemanův efekt.

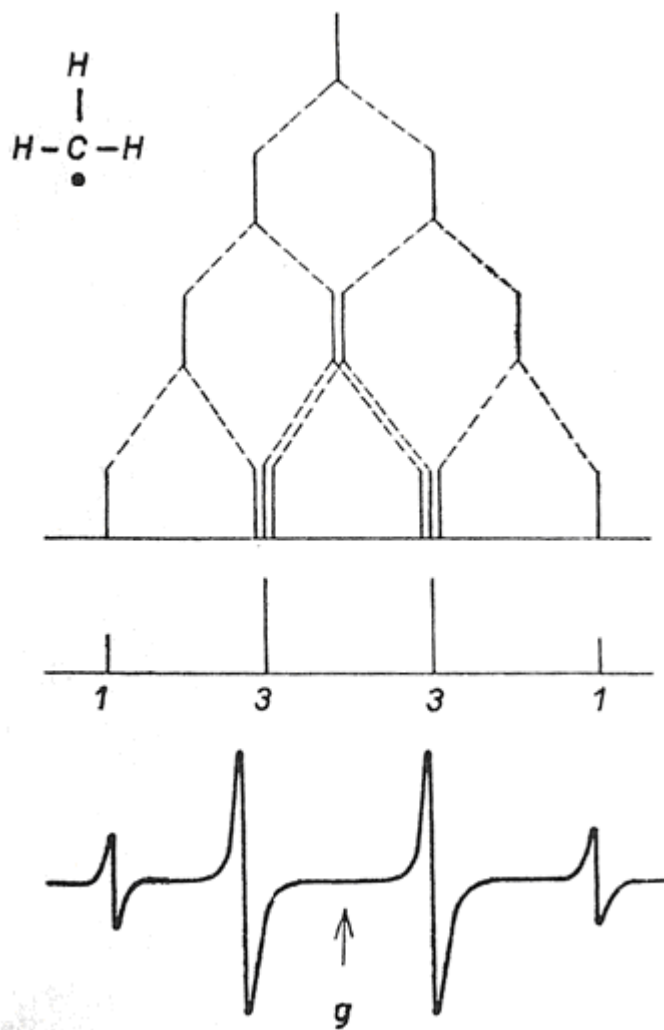


Obrázek 2. Podmínka rezonance v EPR spektroskopii.



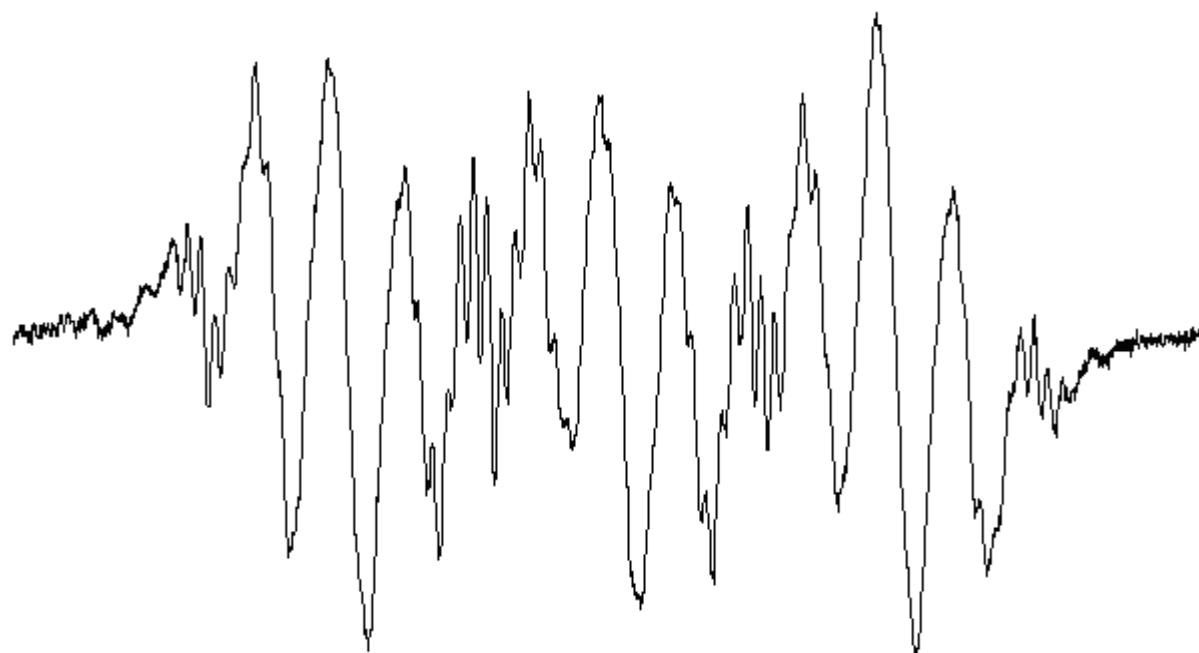
Obrázek 3. Interakce nepárového elektronu s jedním jádrem o spinu  $1/2$ , např. s vodíkovým atomem.



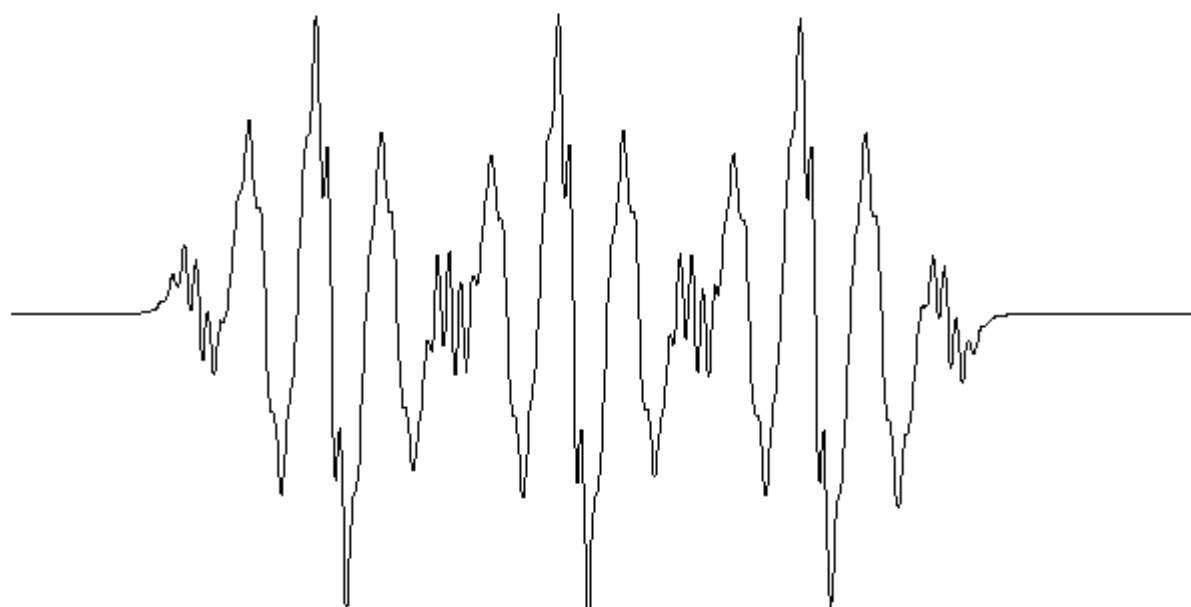


Obrázek 5. Diagram hyperjemného rozštěpení energetických hladin pro různé počty interagujících protonů s nepárových elektronem.

**a: Experiment**



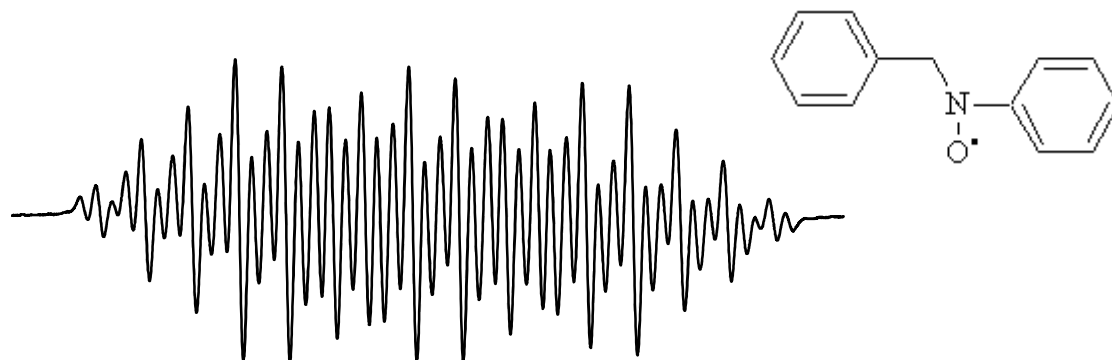
**b: Simulace**



*Obrázek 6: Experimentální a simulované EPR spektrum pozorované v systému p-kresol + PbO<sub>2</sub> + NB*

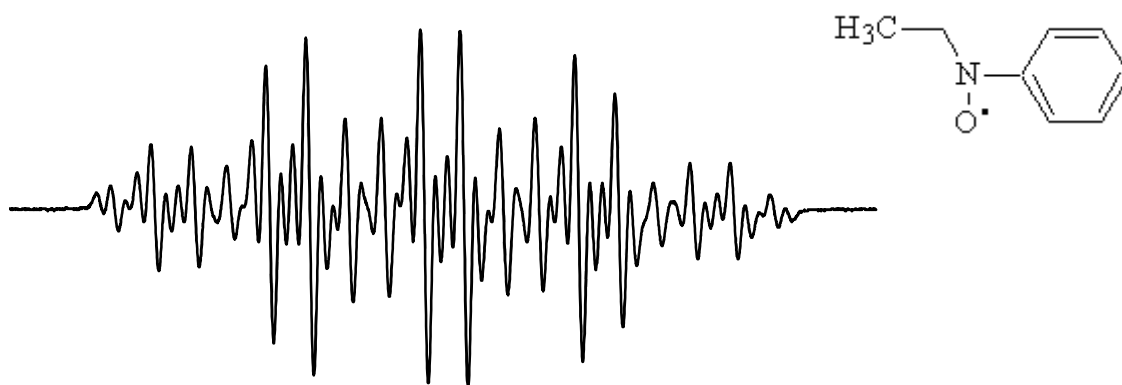
**a: N-benzylanilin (27)**

$a_N(\text{NO}) = 1,041 \text{ mT}$ ,  $a_H(\text{o,p}) = 0,274 \text{ mT}$ ,  $a_H(\text{m}) = 0,093 \text{ mT}$ ,  $a_H(\text{CH}_2) = 0,576 \text{ mT}$



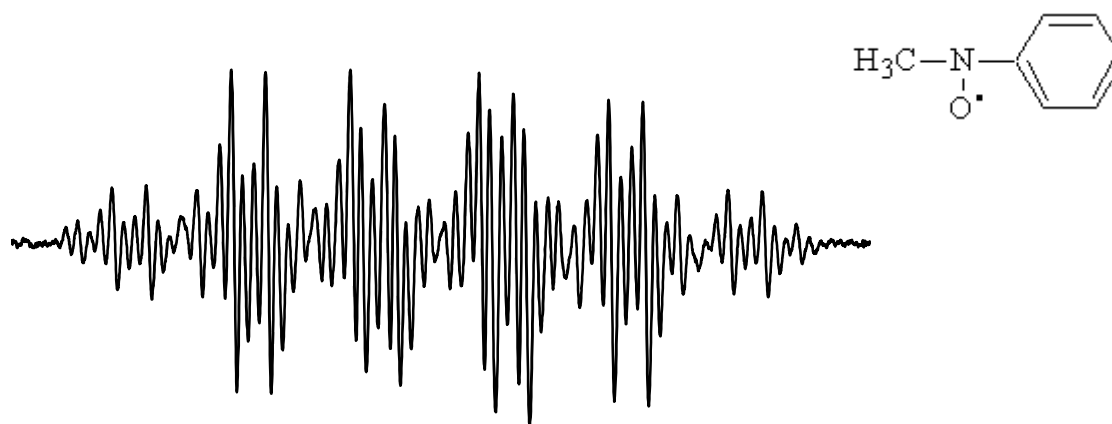
**b: N-ethylanilin (28)**

$a_N(\text{NO}) = 1,07 \text{ mT}$ ,  $a_H(\text{o,p}) = 0,273 \text{ mT}$ ,  $a_H(\text{m}) = 0,099 \text{ mT}$ ,  $a_H(\text{CH}_2) = 0,79 \text{ mT}$



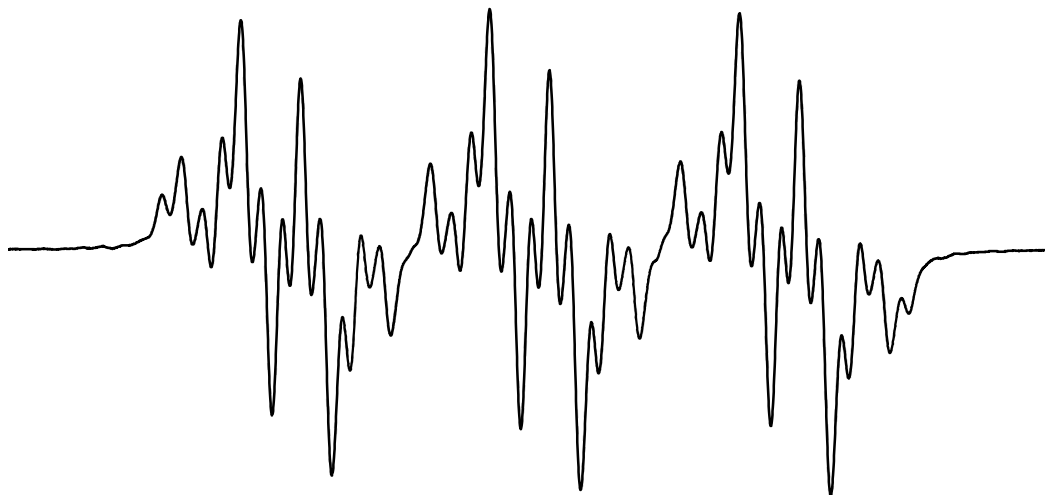
**c: N-methylanilin (29)**

$a_N(\text{NO}) = 1,06 \text{ mT}$ ,  $a_H(\text{o,p}) = 0,282 \text{ mT}$ ,  $a_H(\text{m}) = 0,09 \text{ mT}$ ,  $a_H(\text{CH}_2) = 0,97 \text{ mT}$

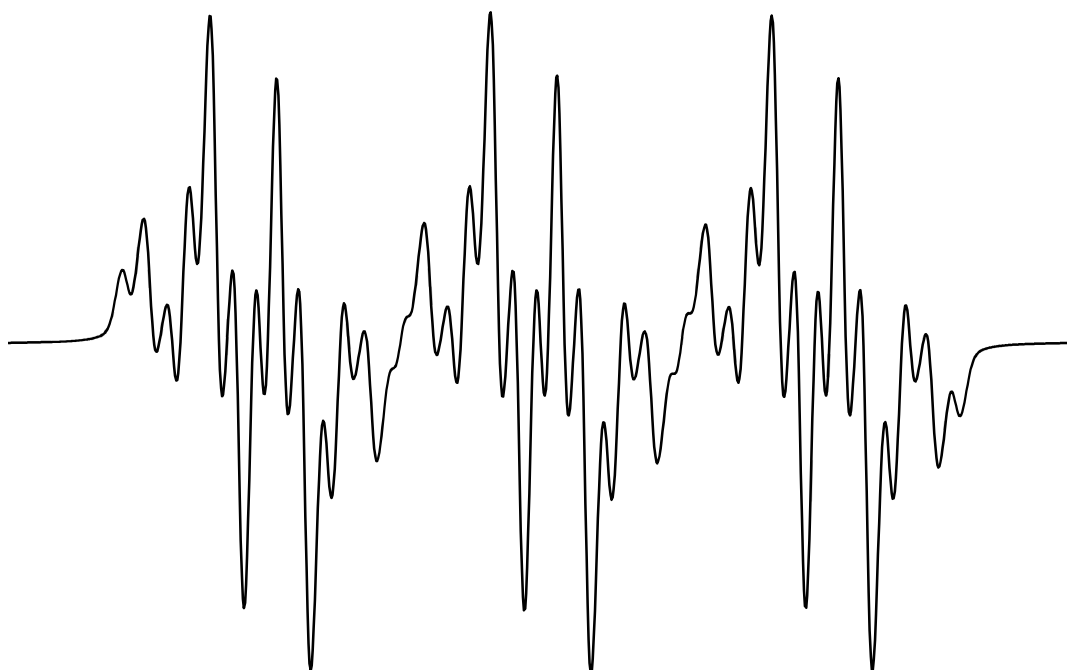


Obrázek 7: Experimentální EPR spektra v pozorované systému substituovaný alkylanilin (sloučeniny 27-29) + toluen + 3-chloroperoxybenzoová kyselina.

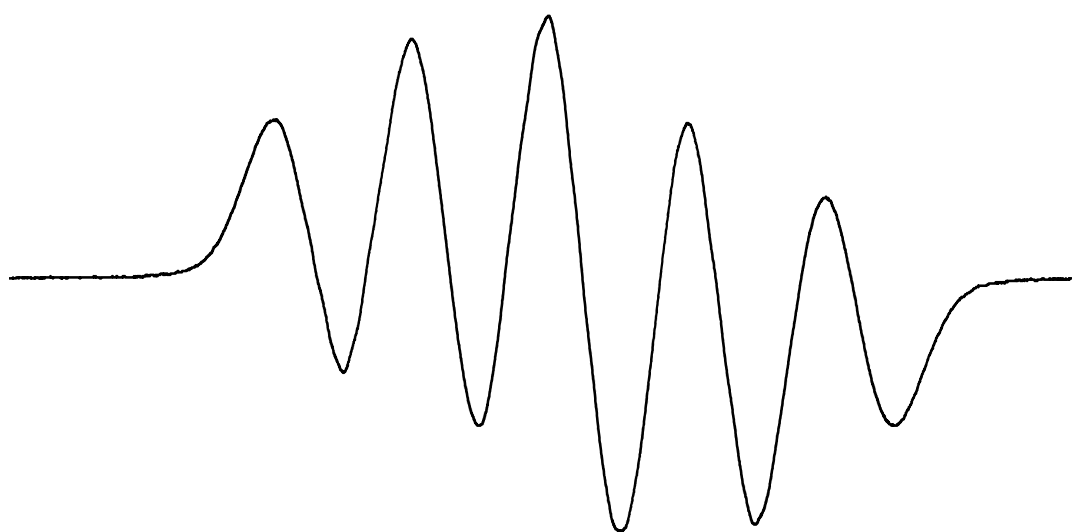
**a: Experiment**



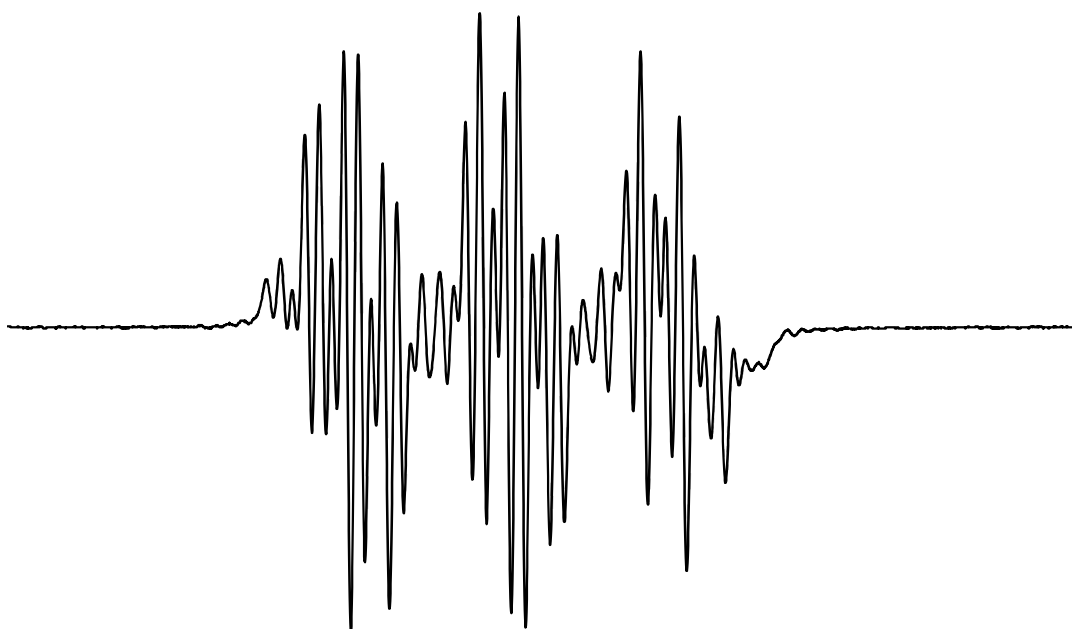
**b: Simulace**



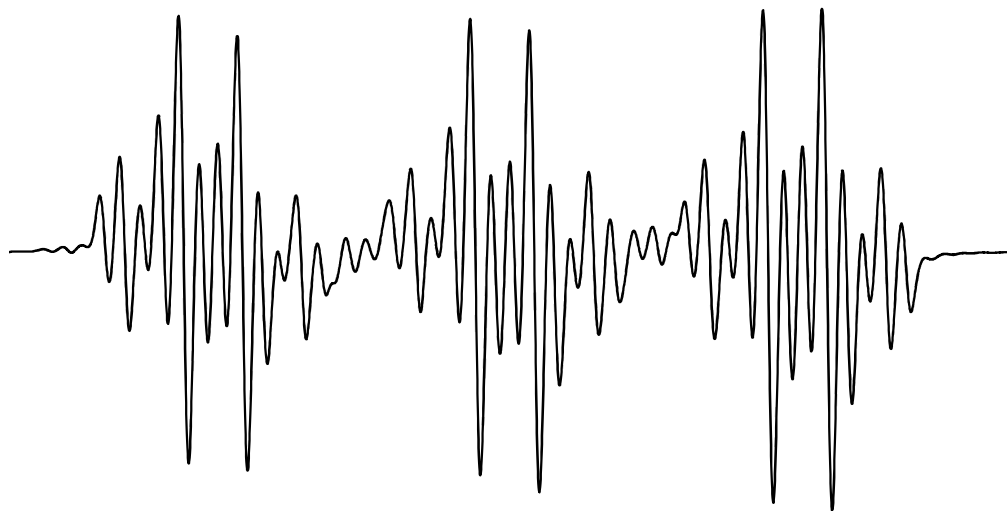
*Obrázek 8: Experimentální a simulované EPR spektrum pozorované v systému N-benzylanilin (27) + NB + PbO<sub>2</sub> + benzen*



Obrázek 9: Experimentální EPR spektrum pozorované v systému *N*-benzylanilin (27) + DHHP + NB + toluen.

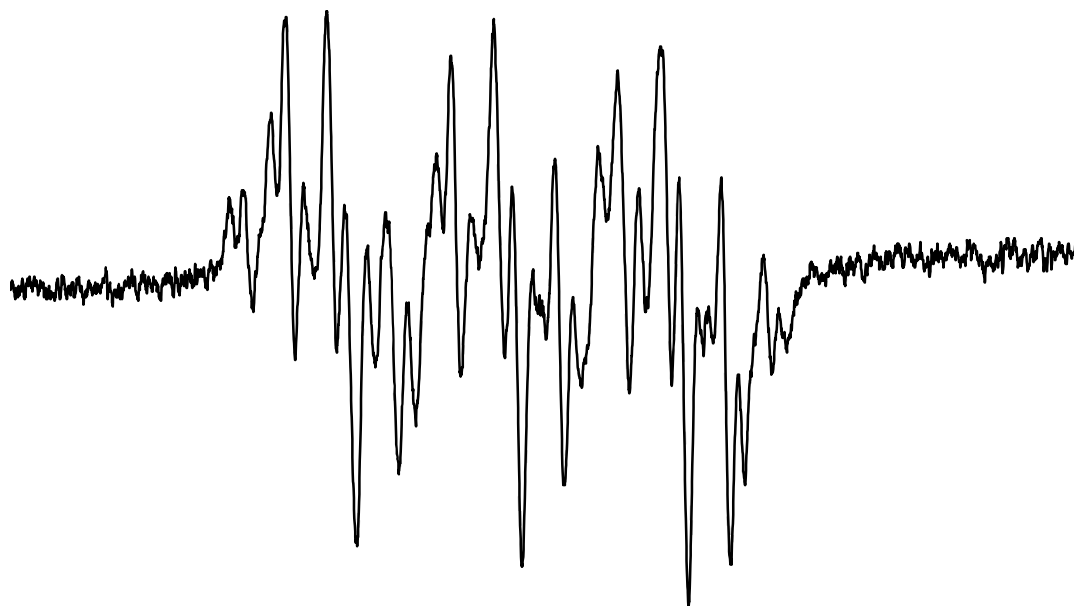


Obrázek 10: Experimentální EPR spektrum pozorované v systému *N*-benzylanilin (27) + TBHP + NB + PbO<sub>2</sub> + toluen

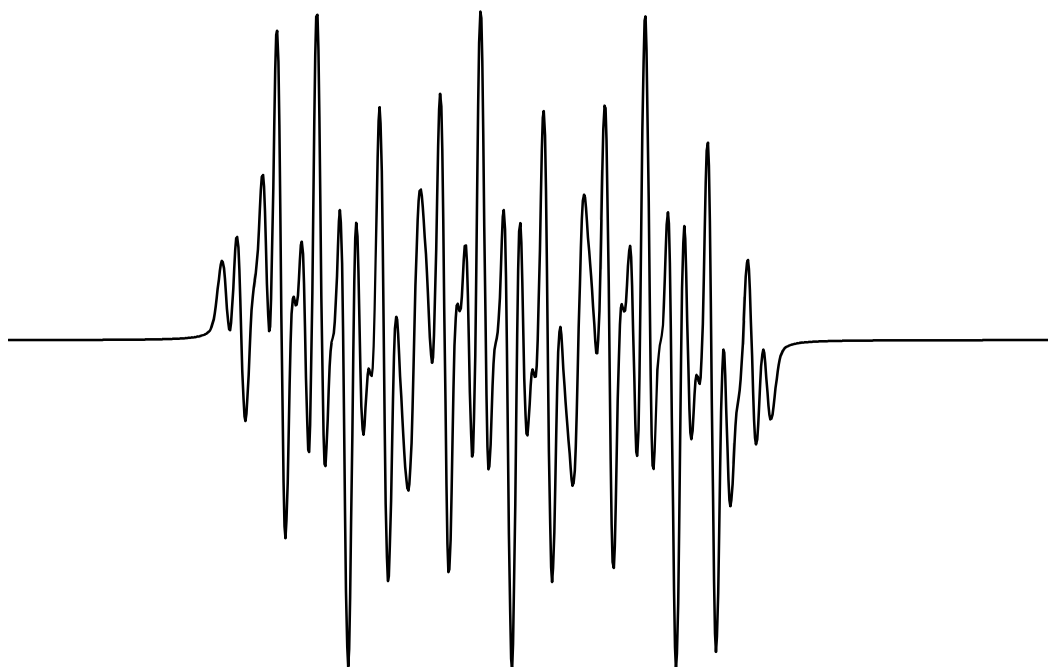


*Obrázek 11: Experimentální EPR spektrum pozorované v systému N-benzylanilin (27) + TBHP + NB + PbO<sub>2</sub> + toluen*

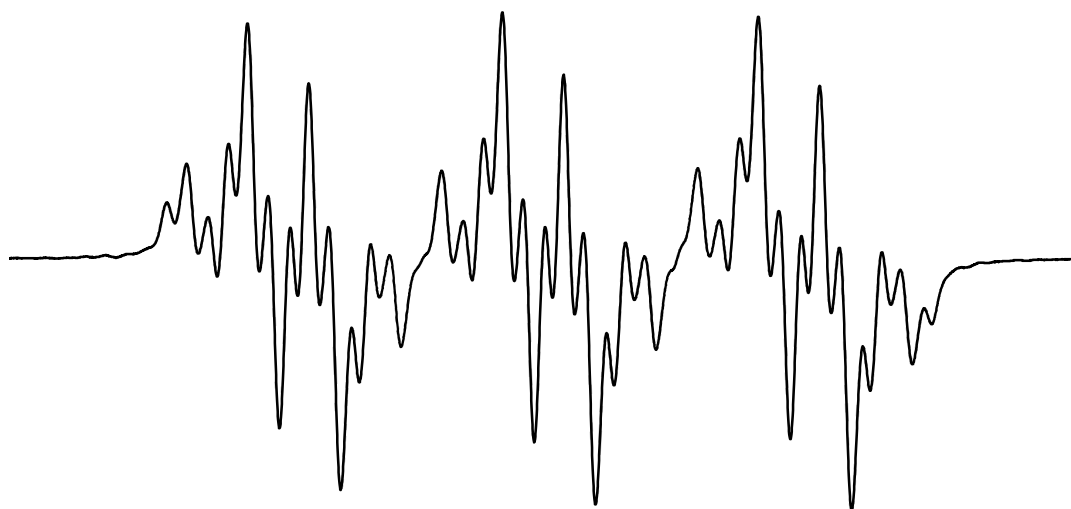
**a: Experiment**



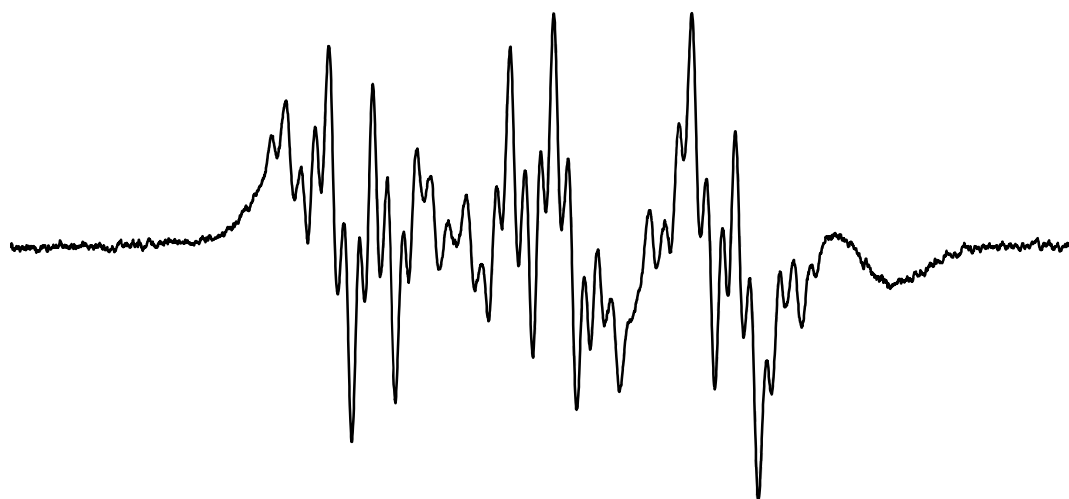
**b: Simulace**



*Obrázek 12: Experimentální a simulované EPR spektrum pozorované v systému N-benzylanilin (27) + CoO + NB + toluen*

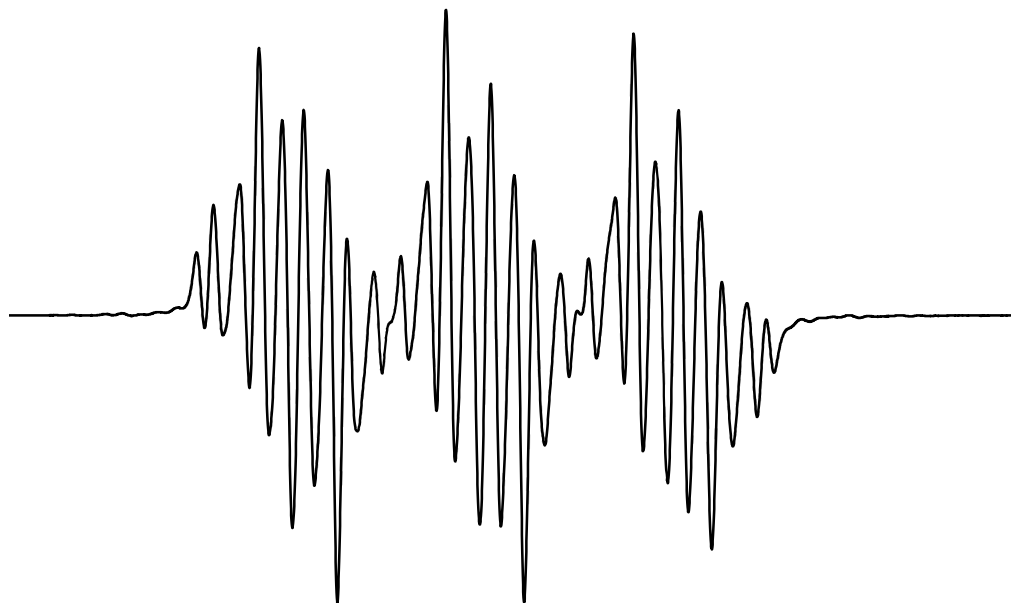


Obrázek 13: Experimentální EPR spektrum pozorované v systému *N*-ethylanilin (**28**) + NB + PbO<sub>2</sub> + benzen

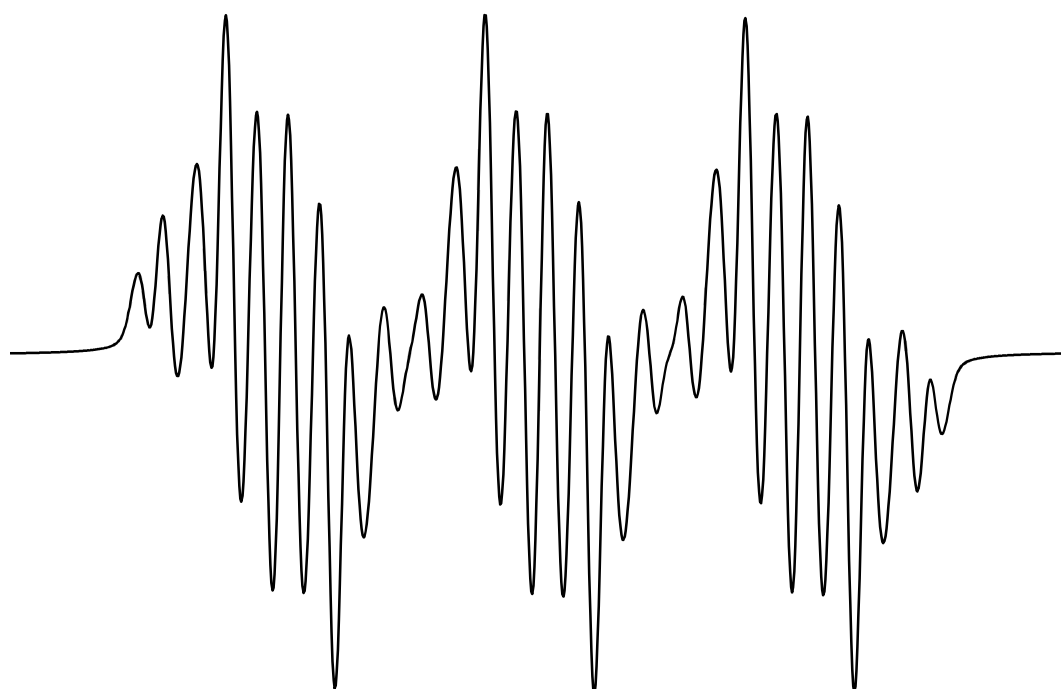


Obrázek 14: Experimentální EPR spektrum pozorované v systému *N*-ethylanilin (**28**) + DPPH + NB + toluen

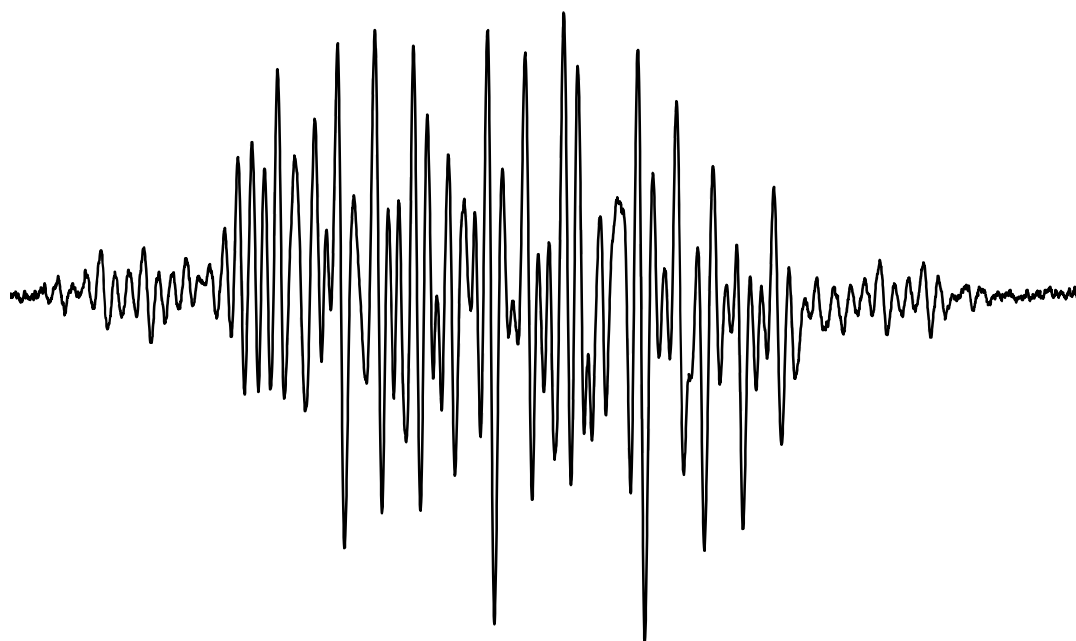
**a: Experiment**



**b: Simulace**

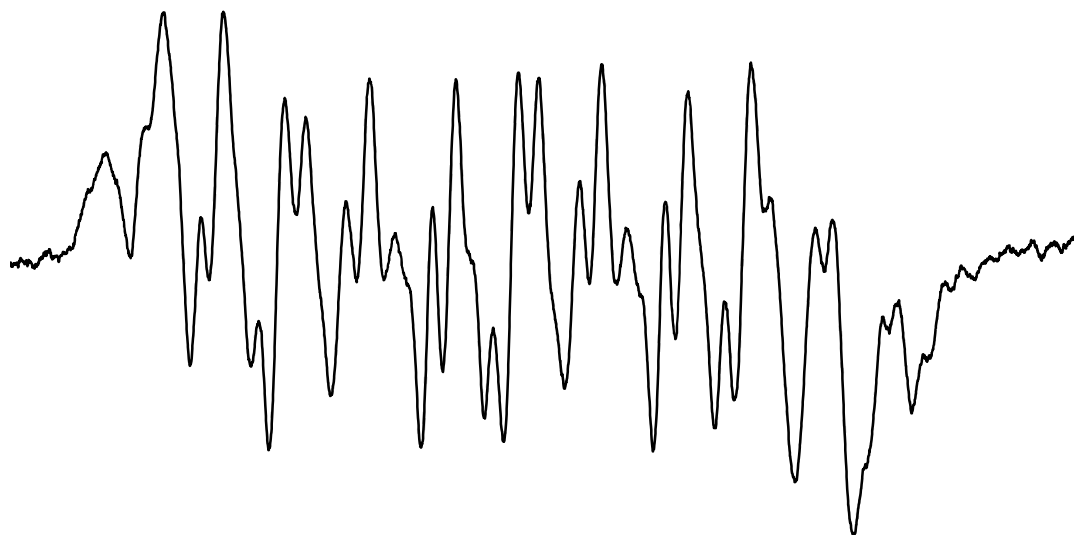


*Obrázek 15: Experimentální a simulované EPR spektrum pozorované v systému N-ethylanilin (28) + TBHP + PbO<sub>2</sub> + toluen*



Obrázek 16: Experimentální EPR spektrum pozorované v systému *N*-methylanilin (29) + TBHP + PbO<sub>2</sub> + toluen

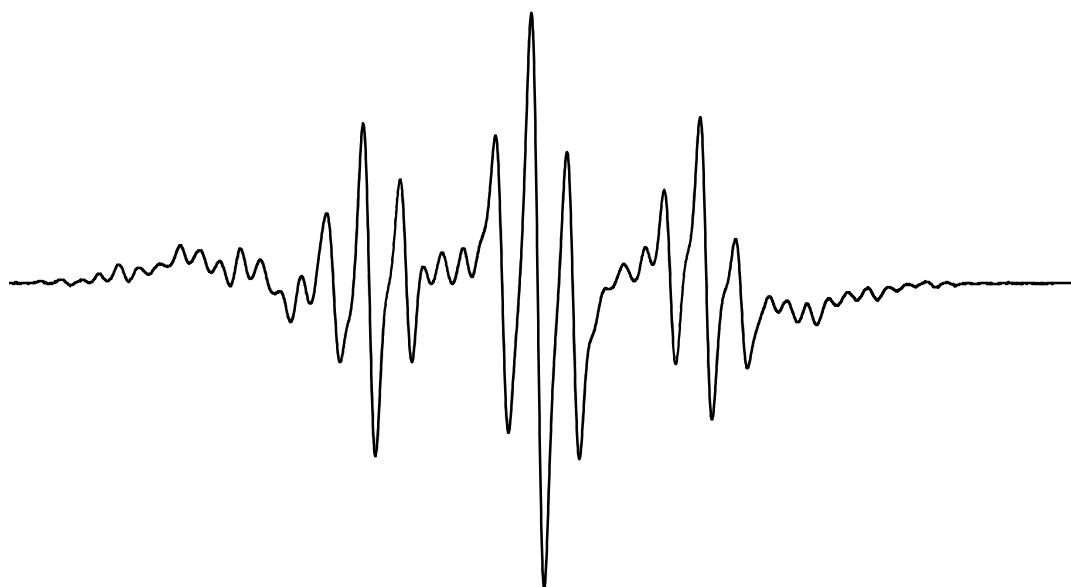
**a: Experiment**



**b: Simulace**

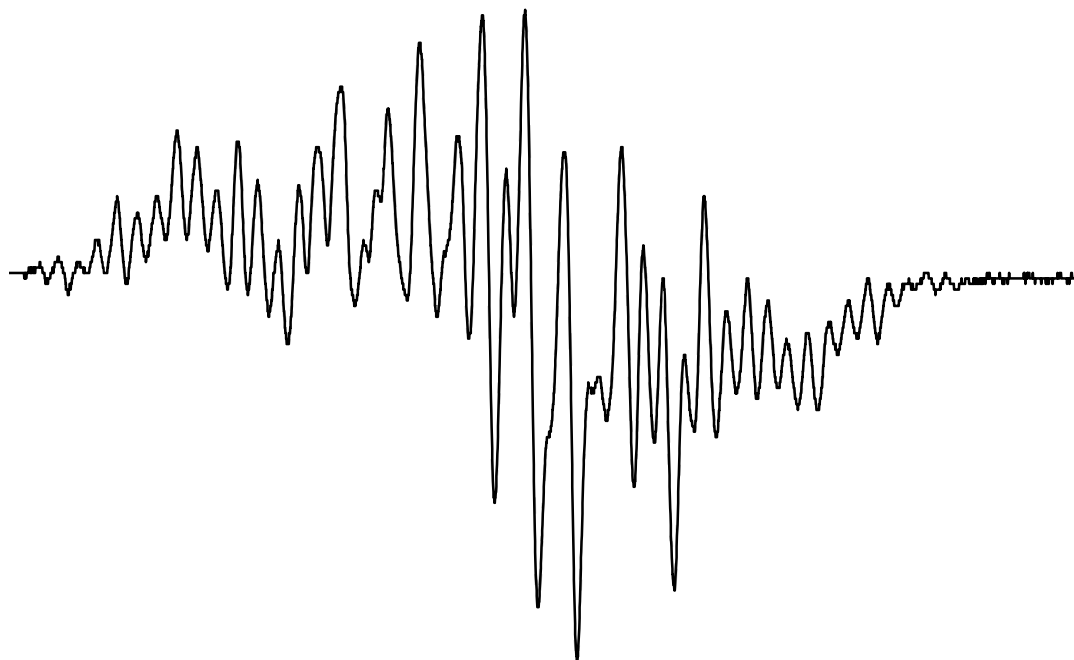


*Obrázek 17: Experimentální a simulované EPR spektrum pozorované v systému N-methylanilin (29) + CoO + TBHP + NB + toluen*

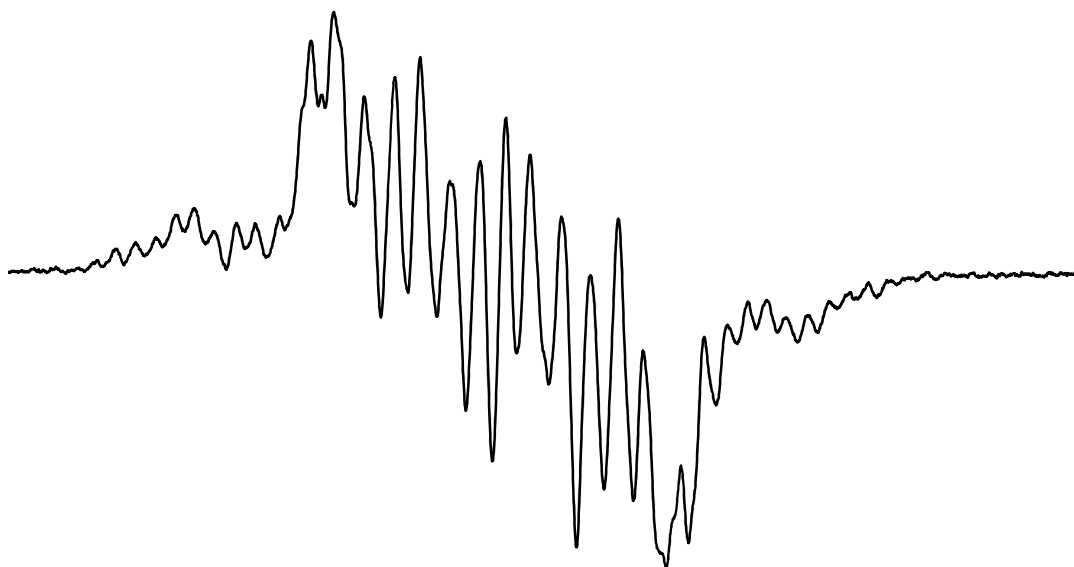


Obrázek 18: Experimentální EPR spektrum pozorované v systému 4,4'-ethylenbis(2,6-ditercbutylfenol) (**41a**) + NB + PbO<sub>2</sub> + toluen

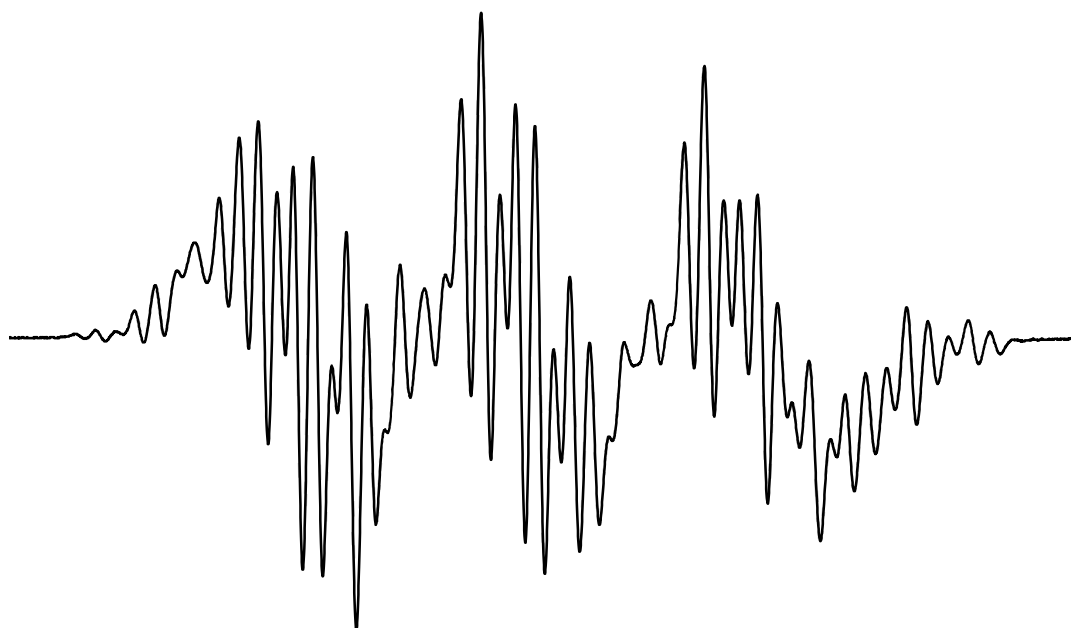
**a: Měření v čase  $t = 0\text{min}$**



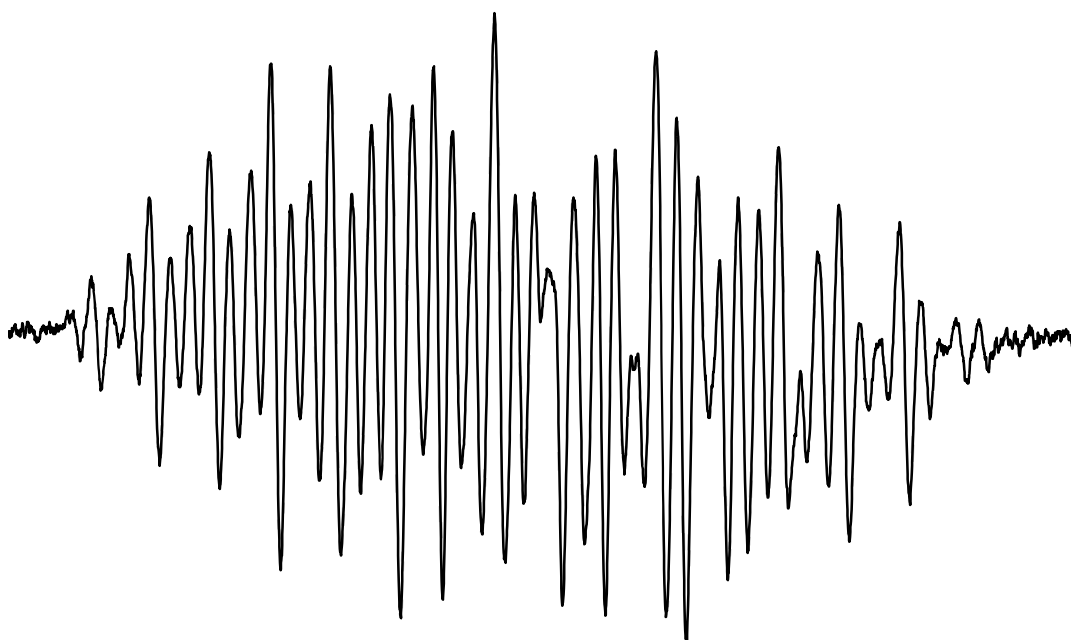
**b: Měření v čase  $t = 5\text{min}$**



*Obrázek 19: Experimentální EPR spektrum pozorované v systému di(3,5-ditercbutyl-4-hydroxybenzyl)sulfid (**41b**) + NB + PbO<sub>2</sub> + toluen*



Obrázek 20: Experimentální EPR spektrum pozorované v systému di(3,5-ditercetyl-4-hydroxybenzyl)sulfon (**41c**) + NB + PbO<sub>2</sub> + TBHP + toluen



Obrázek 21: Experimentální EPR spektrum pozorované v systému para-bisfenol **48a** + NB + PbO<sub>2</sub> + toluen.

**a: Experiment**

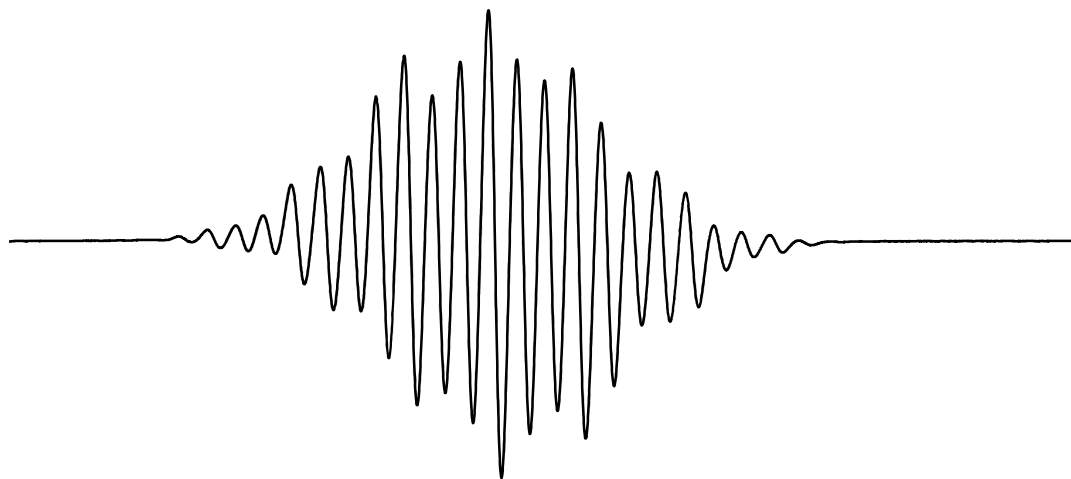


**b: Simulace**

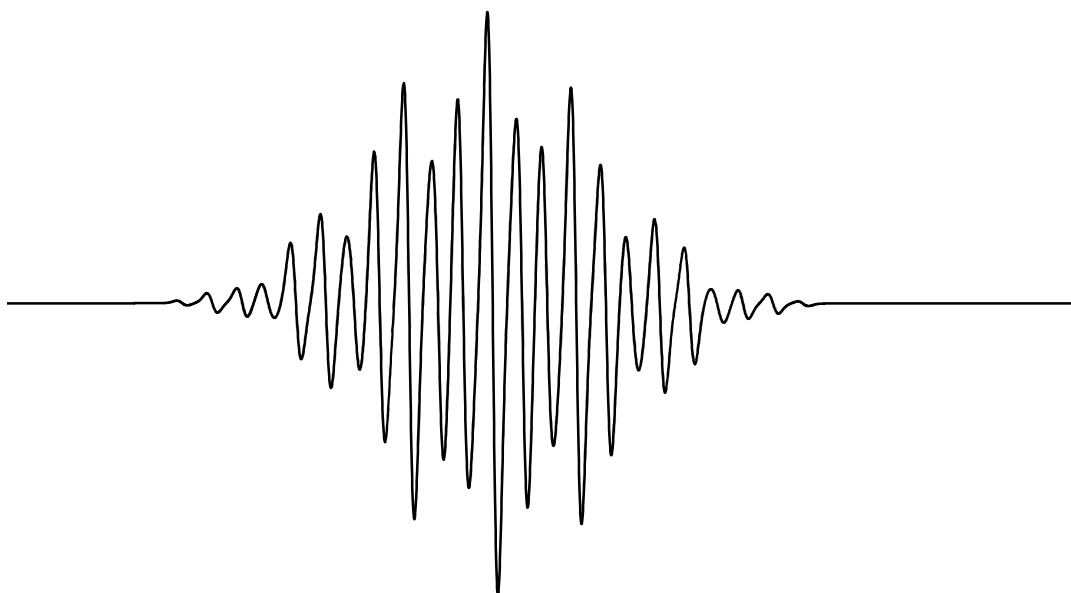


*Obrázek 22: Experimentální a simulované EPR spektrum pozorované v systému para-bisfenol **48b** + NB + PbO<sub>2</sub> + toluen.*

**a: Experiment**

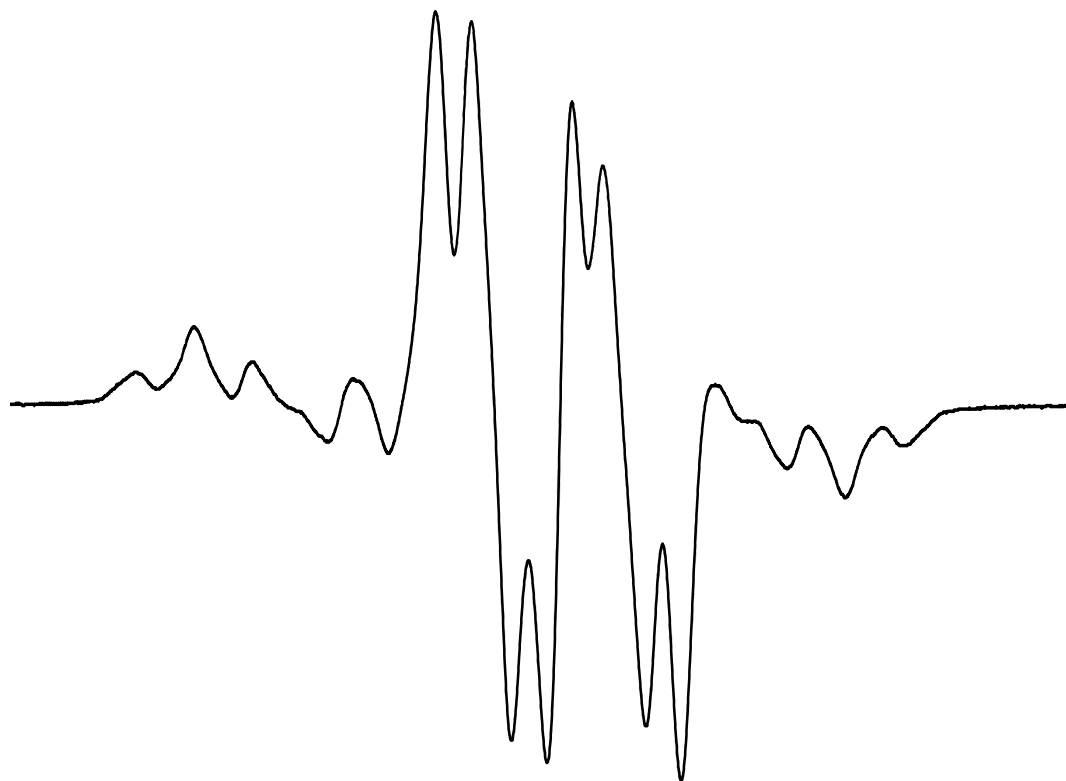


**b: Simulace**

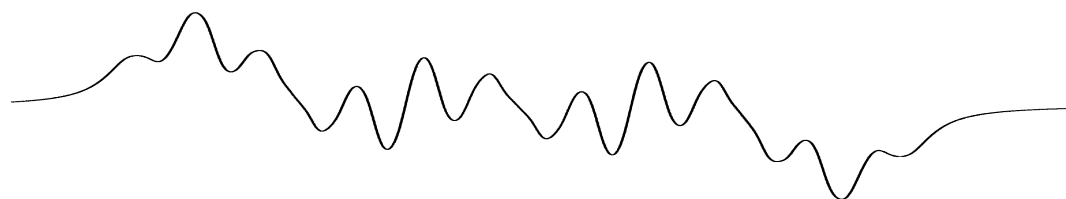


*Obrázek 23: Experimentální a simulované EPR spektrum pozorované v systému para-bisfenol 48c + NB + PbO<sub>2</sub> + toluen.*

**a: Experiment**



**b: Simulace**



*Obrázek 24: Experimentální a simulované EPR spektrum pozorované v systému para-bisfenol **48d** + NB + PbO<sub>2</sub> + toluen.*