

# 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 PRODUKTY OXIDACE VYBRANÝCH TYPŮ FENOLŮ A  
AMINŮ.

RADICAL PRODUCTS OF THE OXIDATION OF SELECTED PHENOLS AND AMINES

DIPLOMOVÁ PRÁCE  
DIPLOMA THESIS

AUTOR PRÁCE  
AUTHOR

PETRA HOLUBCOVÁ

BRNO 2008



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 PRODUKTY OXIDACE VYBRANÝCH TYPŮ FENOLŮ A AMINŮ.

RADICAL PRODUCTS OF THE OXIDATION OF SELECTED PHENOLS AND AMINES

DIPLOMOVÁ PRÁCE

DIPLOMA THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

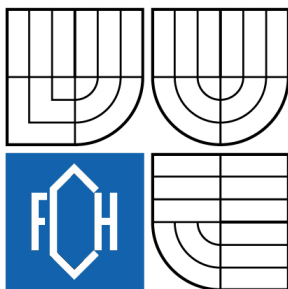
PETRA HOLUBCOVÁ

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

prof. Ing. LADISLAV OMELKA, DrSc.

BRNO 2008



## Zadání diplomové práce

Číslo diplomové práce	<b>FCH-DIP0125/2007</b>	Akademický rok: <b>2007/2008</b>
Ústav	Ústav fyzikální a spotřební chemie	
Student(ka)	<b>Holubcová Petra</b>	
Studijní program	Spotřební chemie (M2806)	
Studijní obor	Spotřební chemie (2806T002)	
Vedoucí diplomové práce	<b>prof. Ing. Ladislav Omelka, DrSc.</b>	
Konzultanti diplomové práce		

### Název diplomové práce:

Radikálové produkty oxidace vybraných typů fenolů a aminů.

### Zadání diplomové práce:

Vybrané typy fenolů a aminů budou oxidovány v homogenní a heterogenní fáze různými činidly (peroxysloučeniny, peroxyradikály, PbO<sub>2</sub>, MnO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>, komplexy huminových kyselin). Produkty radikálového charakteru budou detekovány metodou EPR spektroskopie.

Vypracování diplomové práce proběhne podle následujících bodů:

1. Studium literatury - teorie EPR spektroskopie
2. Osvojení techniky měření na EPR spektrometru
3. Studium oxidačních reakcí vybraných typů fenolů a aminů
4. Detekce radikálových meziproduktů
5. Interpretace EPR spekter
6. Zhodnocení experimentálních výsledků, sepsání práce.

### Termín odevzdání diplomové práce: 16.5.2008

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

---

Petra Holubcová  
student(ka)

---

prof. Ing. Ladislav Omelka, DrSc.  
Vedoucí práce

---

Ředitel ústavu

V Brně, dne 1.9.2007

---

doc. Ing. Jaromír Havlica, CSc.  
Děkan fakulty

## **ABSTRAKT**

V rámci diplomové práce byly studovány radikálové produkty oxidace vybraných typů *para*-methyl substituovaných fenolů a sekundárních aminů. V případě *para*-methyl fenolů byl metodou EPR prokázán reakční mechanismus, při kterém dochází k odštěpení vodíku z *para*-methylové skupiny, přičemž vznikající benzylové radikály byly identifikovány použitím metody spin-trapping nitrososloučeninami. Vznikající adukty podléhají následným změnám, které vedou až ke vzniku nitronů. Kromě fenolů byly studovány rovněž radikálové produkty oxidace dvou typů sekundárních aminů peroxy radikály a peroxy kyselinami. V obou případech byly generovány nové typy nitroxylových radikálů a jejich EPR parametry byly získány metodou spektrální simulace.

## **ABSTRACT**

In the framework of diploma thesis, radical products of the oxidation of selected *para*-methyl phenols and secondary amines were investigated. In the case of *para*-methyl phenols using EPR spectroscopy the reaction mechanism was proved, where the abstraction of hydrogen from *para*-methyl group is involved. In this way benzyl radicals are formed, which can be identified by spin-trapping technique using nitroso compounds. The adducts formed undergo the consecutive rearrangement, which leads to the formation of the corresponding nitrones. In addition to phenols, the radical products of the oxidation of some secondary amines using peroxy radicals and peroxy acids were studied. In both cases new types of nitroxyle radicals were generated and the EPR parameters were determined by spectral simulation.

## **KLÍČOVÁ SLOVA**

Fenoxylové radikály, nitroxylové radikály, EPR.

## **KEYWORDS**

Phenoxy radicals, nitroxyl radicals, EPR.

HOLUBCOVÁ, P. Radikálové produkty oxidace vybraných typů fenolů a aminů. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2008. 58 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:*

*Chtěla bych velmi poděkovat panu prof. Ing. Ladislavovi Omelkovi, DrSc. za jeho odborné vedení, cenné rady, ochotu a čas, který mi věnoval při vypracování této diplomové práce.*

## OBSAH

<b>1 ÚVOD</b> .....	<b>7</b>
<b>2 CÍL PRÁCE</b> .....	<b>8</b>
<b>3 TEORETICKÁ ČÁST</b> .....	<b>9</b>
3.1 Základní principy EPR .....	9
3.1.1 Energie magnetického dipólu v magnetickém poli .....	9
3.1.2 Interakce magnetických dipólů s elektromagnetickým zářením.....	11
3.1.3 g-faktor .....	11
3.1.4 Experimentální uspořádání .....	11
3.1.5 Hyperjemná struktura (Vzájemná interakce spinu elektronu a jádra) .....	13
3.1.5.1 Všeobecně.....	13
3.1.5.2 Příčiny hyperjemné struktury .....	13
3.1.5.3 Efekt jaderného spinu .....	14
3.1.5.4 Počet ekvivalentních jader.....	14
3.2 Spin trapping jako metoda nepřímého stanovení reaktivních radikálů.....	16
3.2.1 Spin trapping aplikací nitrososloučeniny.....	16
3.2.2 Spin trapping aplikací nitronu .....	17
3.2.3 Spin trapping aplikací azosloučeniny .....	17
3.3 Oxidace fenolů .....	18
3.4 Oxidace aminů .....	21
<b>4 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST</b> .....	<b>23</b>
4.1 Požité chemikálie.....	23
4.2 Experimentální postupy.....	23
4.2.1 Oxidace fenolů s PbO <sub>2</sub> .....	23
4.2.2 Oxidace aminů 3-chlorperoxybenzoovou kyselinou .....	23
4.3 Použité přístroje.....	23
<b>5 VÝSLEDKY A DISKUZE</b> .....	<b>24</b>
5.1 Oxidace fenolů.....	24
5.1.1 2,6-di- <i>terc</i> -butyl-4-methylfenol.....	25
5.1.2 2,4,6-trimethylfenol .....	29
5.1.3 2,6-di-nitro-4-methylfenol.....	30
5.1.4 Struktury s jednou nebo oběma neobsazenými <i>ortho</i> -polohami .....	31
5.2 Oxidace aminů .....	32

5.2.1	Sekundární aminy s jednou aminickou skupinou .....	32
5.2.1.1	Nesubstituovaný sekundární amin ( <b>9a</b> ) .....	34
5.2.1.2	Substituované sekundární aminy ( <b>9b, 9d, 9e</b> ) .....	34
5.2.1.3	Sekundární amin substituovaný v ortho-poloze ( <b>9c</b> ) .....	34
5.2.2	Sekundární aminy se dvěma aminickými skupinami .....	34
<b>6</b>	<b>ZÁVĚR</b> .....	<b>37</b>
<b>7</b>	<b>SEZNAM POUŽITÝCH ZDROJŮ</b> .....	<b>39</b>
<b>8</b>	<b>SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK A SYMBOLŮ</b> .....	<b>40</b>
<b>9</b>	<b>SEZNAM PŘÍLOH</b> .....	<b>41</b>

# 1 ÚVOD

Jednou z významných úloh organické fyzikální chemie je interpretace radikálových reakcí jak z hlediska jejich mechanismu, tak i struktury vznikajících radikálových meziproductů. Tato úloha je velmi často spojena s radikálovými reakcemi probíhajícími za účasti fenolů a aminů. Význam těchto látek spočívá v jejich schopnosti uvolňovat vodík z fenolické -OH, nebo aminické -NH- skupiny, což vede v prvním kroku ke vzniku příslušných fenoxylových resp. aminylových radikálů, které mohou následně vstupovat do dalších reakcí. Na tomto základě je postaveno fungování uvedených typů organických sloučenin jako antioxidantů.

Jejich antioxidační účinek je založen na reakci těchto sloučenin s peroxylovými radikály v případě fenolů, v případě sekundárních aminů dochází k jejich reakci buď s peroxylovými radikály nebo s peroxidickými sloučeninami. V obou případech dochází v reakčním systému k eliminaci těchto kyslík-obsahujících reaktantů, které by v nepřítomnosti antioxidantů iniciovaly radikálové řetězové reakce vedoucí v konečném důsledku k oxidativní degradaci nejrůznějších složek tohoto systému (polymery, potraviny, apod.).

Z hlediska identifikace radikálových meziproductů je nejvýhodnější metodou pro stanovení jejich struktury metoda EPR spektroskopie. Ta umožňuje jejich stanovení buď přímou metodou, při které je registrováno EPR spektrum konkrétního radikálu, nebo metodou spin-trappingu. Tato metoda stanovuje charakter studovaného materiálu na základě odměřených EPR spekter sekundárních nitroxylových radikálů, které vznikly jako produkt adice radikálových meziproductů na vhodnou nitroso sloučeninu.



## 2 CÍL PRÁCE

V rámci předložené diplomové práce bude pozornost soustředěna na splnění následujících cílů:

- 1) Při studiu oxidace některých typů mono-, di- a tri-methyl substituovaných fenolů budou sledovány radikálové produkty, které jsou charakteristické tím, že vznikají odštěpením vodíkového atomu z methylové skupiny. Tento mechanismus je konkurenčním ve vztahu k obecnému mechanismu oxidace fenolů vedoucímu ke vzniku fenoxylových radikálů jako produktů homolytického štěpení -OH vazby.
- 2) Dalším cílem diplomové práce je interpretace EPR spekter nitroxylových radikálů vznikajících v průběhu oxidace aminických antioxidantů vhodného typu. První skupina těchto aminů obsahuje pouze jednu sekundárně aminickou -NH- skupinu. Druhá skupina sledovaných aminů obsahuje ve své molekule dvě -NH- skupiny, přičemž je potřebné vyřešit otázku, která z těchto dvou skupin je preferenčně oxidována.
- 3) Dalším cílem, je na základě experimentálních výsledků, vyslovit závěry o mechanismu probíhajících radikálových procesů.
- 4) Experimentální EPR spektra budou interpretována na základě metody spektrální simulace za pomoci simulačního programu WinEPR Simfonia.

### 3 TEORETICKÁ ČÁST

#### 3.1 Základní principy EPR

##### 3.1.1 Energie magnetického dipólu v magnetickém poli

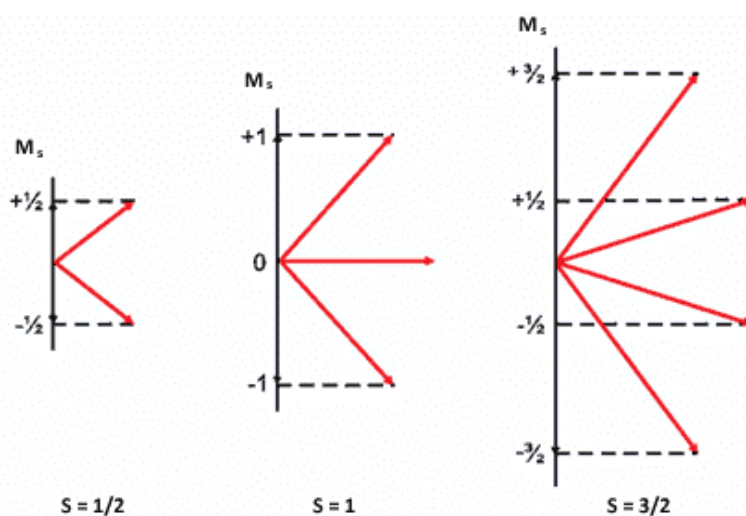
Elektronová paramagnetická rezonance (taktéž označována jako elektronová spinová rezonance) vychází z popisu vlastností elektronu [1]. Elektron je možno popsat jako rotující, negativně nabitou částici. Vzhledem k tomu, že se jedná o nabitou částici, tak se elektron chová jako magnet a může tedy interagovat s okolním magnetickým polem a je možno mu přiřadit magnetický dipólový moment  $\vec{\mu}$  [2]. Magnetický moment jakéhokoliv elektronu je možno popsat vztahem:

$$\mu = -g_e \beta_e M_S \quad (1.1)$$

kde  $g_e$  je g-faktor, neboli spektroskopický štěpící faktor [1]. Jeho hodnota pro volný elektron je asi 2 (přesněji  $2,002\,319\,277\,8 \pm 0,000\,000\,006\,2$ ) [2].  $\beta$  představuje Bohrov magneton, jehož velikost je  $9,273\,2 \cdot 10^{-24} \text{ JT}^{-1}$  [1]. Každý elektron má spinový moment hybnosti, krátce označován jako spin.

$$|\vec{S}| = \hbar \sqrt{S(S+1)} \quad (1.2)$$

Spin je schopen v magnetickém poli zaujmout pouze určité diskrétní orientace. Projekce spinového vektoru do směru vnějšího magnetického pole bývá označována jako  $M_S$ , přičemž počet možných orientací  $M_S$  je  $(2s + 1)$ .  $M_S$  představuje spinové kvantové číslo elektronu a může nabývat hodnot  $M_S = S; S - 1; \dots; 0; \dots; 1 - S, -S$  [1]. Povolené orientace jsou znázorněny níže na obrázku (Obr. 3.1).



Obr. 3.1 Orientace spinů s projekcí pro  $S = 1/2, 1$  a  $3/2$ .

Energie volného nepárového elektronu po vložení do magnetického pole je vyjádřena vztahem:

$$E(M_s) = g_e \beta_e M_s B \quad (1.3)$$

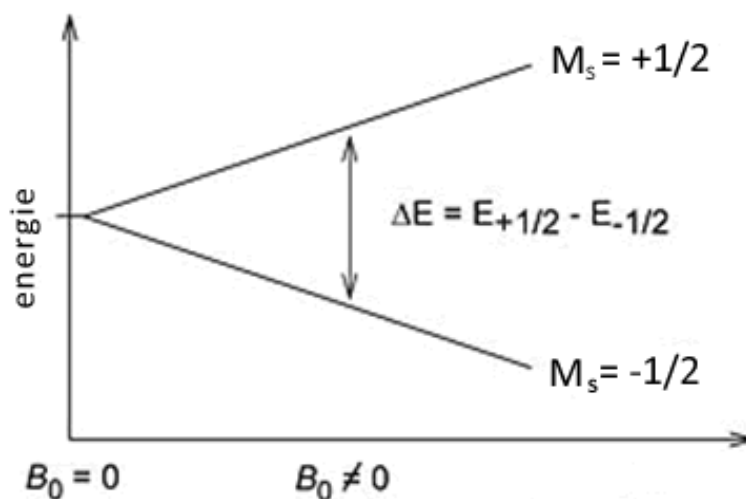
Hodnota spinu  $S$  pro nespárovaný elektron je rovna  $\frac{1}{2}$ , tudíž  $M_s = \pm \frac{1}{2}$ . Po dosazení do rovnice (1.3) je zřejmé, že energie nabývá hodnoty:

$$E(M_s) = \pm \frac{1}{2} g_e \beta_e B \quad (1.4)$$

Tyto dvě energetické hladiny (bez přítomnosti magnetického pole degenerované) se nazývají Zeemanovy hladiny a jejich vytvoření v magnetickém bývá označováno Zeemanův jev [1]. Jako Zeemanův jev (Zeemanův efekt) se tedy označuje rozštěpení spektrálních čar, ke kterému dochází při působení vnějšího magnetického pole na atomy [2], [3]. Vzdálenost mezi Zeemanovými hladinami je:

$$\Delta E = \left( g_e \beta_e \frac{B}{2} \right) - \left( -g_e \beta_e \frac{B}{2} \right) = g_e \beta_e B \quad (1.5)$$

Hodnota této energie roste se zvyšující se indukcí magnetického pole [1] (Obr. 3.2).



**Obr. 3.2** Schéma závislosti změny energetických hladin na indukci pole  $B_0$ .

### 3.1.2 Interakce magnetických dipólů s elektromagnetickým zářením

Přechod mezi Zeemanovými hladinami může vybudit elektromagnetické záření s frekvencí  $\nu$ , jehož energie  $h\nu$  by odpovídala rozdílu mezi energetickými hladinami (rezonanční podmínka):

$$h\nu = \Delta E = g_e \beta_e B_r \quad (1.6)$$

přičemž  $B_r$  odpovídá velikosti pole, při kterém je splněna rezonanční podmínka. Dosáhnout této podmínky je možno dvěma způsoby: buď při konstantní frekvenci  $\nu_r$  měnit indukci magnetického pole  $B$ , nebo naopak při konstantní indukci měnit frekvenci [1]. Z experimentálních důvodů je častěji používán první způsob, tj.  $\nu_r = \text{konst.}$

Metoda EPR je použitelná pouze pro systémy u nichž se projevuje paramagnetismus. Tento faktor omezuje okruh látek, který může být touto technikou studován. Navíc jsou to často meziproducty s krátkou dobou života, což zvyšuje náročnost na chemickou a fyzikální přípravu a uskutečnění měření. Výhodou EPR spektroskopie je její vysoká citlivost [1].

### 3.1.3 g-faktor

Poloha signálu, charakterizovaná indukcí magnetického pole  $B_r$  není univerzální veličinou, protože je spojena s frekvencí  $\nu_r$ . Zjednodušeně vyjádřeno ze vztahu (1.6):

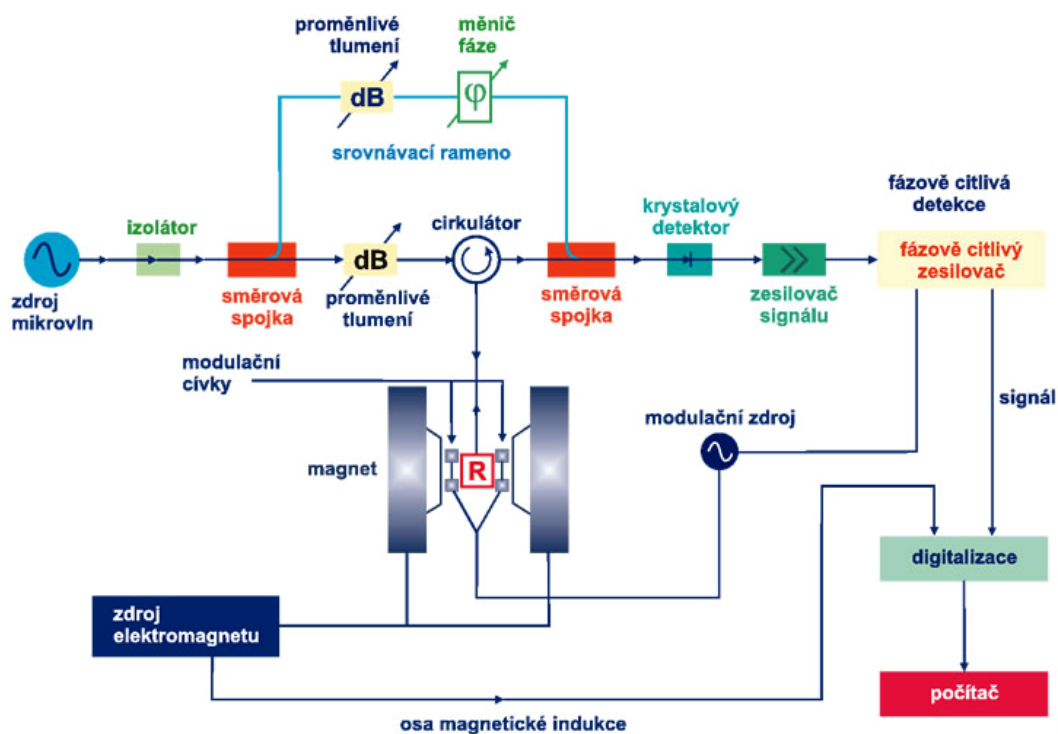
$$\nu_r = g_e \beta_e B_r / h \quad (1.7)$$

Tato frekvence se může pozměnit při každém novém měření a proto je vhodnější charakterizovat polohu signálu tzv. g-faktorem [1]. g-faktor je anizotropní veličinou, tudíž její velikost závisí na orientaci radikálu vzhledem k použitému magnetickému poli. V roztoku, kde se molekuly výrazně pohybují, je možno pozorovat pouze průměrnou hodnotu g-faktoru. A z tohoto důvodu pozorujeme anizotropii pouze u vzorků radikálů v tuhé fázi [4].

### 3.1.4 Experimentální uspořádání

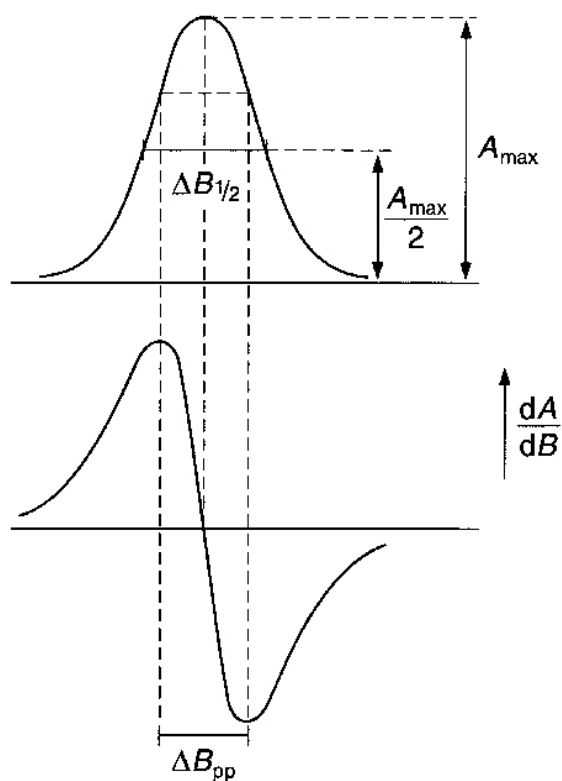
Přístroj pro měření EPR spekter se skládá ze zdroje konstantní frekvence (klystrónu) v oblasti 9–10 GHz (oblast mikrovln), elektromagnetu s proměnlivou indukcí pole a detektoru resp. zapisovače, jež zaznamenává změnu mikrovlnného záření v závislosti na měnící se indukci pole [1].

Mikrovlnné záření produkované klystronem není možno vést vodiči. Je vedeno přes tzv. vlnovody, jejichž rozměry jsou přizpůsobeny použité vlnové délce záření a jejich průřez má obdélníkový tvar. Vyrobeny obvykle bývají z mosazi nebo mědi. Vlnovod sahá až do rezonanční dutiny, která se nachází mezi póly magnetu. Vzorek je umístěn v křemenné kapiláře v rezonanční dutině. Rezonanční podmínka se dosahuje postupnou změnou indukce magnetického pole. Rezonance se projeví absorpcí mikrovlnného záření, které se detekuje pomocí speciální polovodičové diody.



Obr. 3.3 Blokové schéma EPR spektrometru.

Detektor je citlivější při záznamu první derivace (Obr. 3.4), nikoliv absorpčního signálu, tudíž je derivační záznam typickým rysem EPR spekter [1].



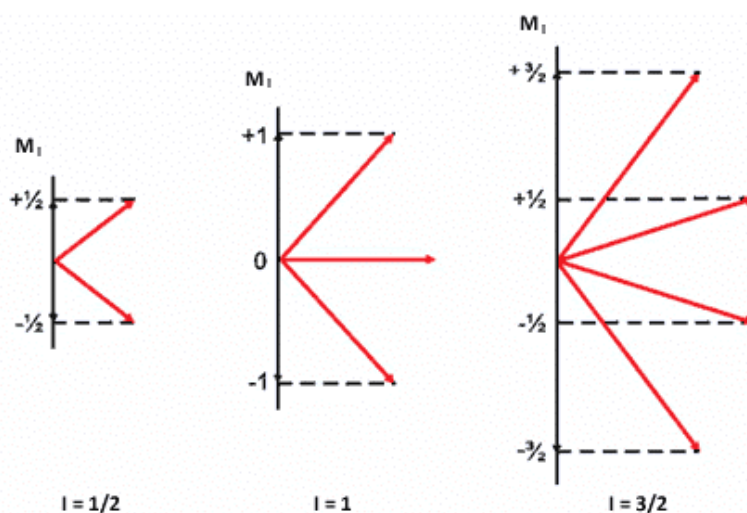
Obr. 3.4 Absorbční signál a jeho první derivace.

### 3.1.5 Hyperjemná struktura (Vzájemná interakce spinu elektronu a jádra)

#### 3.1.5.1 Všeobecně

Pokud nespárovaný elektron reaguje pouze s vnějším magnetickým polem, tak ve spektru pozorujeme pouze jednu čáru. Toto je nejjednodušší případ. Chemické sloučeniny ale bývají složeny z atomů, jež mají nenulový spinový moment a z toho vyplývající členitost spekter, pak přináší informace o vlastnostech a struktuře radikálů [1]. Elektron je tedy ovlivňován magnetickým polem vnějšího pole a zároveň magnetickým polem jednotlivých jader [2]. A právě ovlivnění magnetickým momentem jader způsobuje hyperjemnou interakci a následné rozštěpení čar v EPR spektru (hyperjemná struktura) [2]. Přirozený výskyt jader majících nenulový spin jádra bývá i s příslušnými hodnotami uváděn v tabulkách.

Jaderné spiny se v magnetickém poli chovají analogicky jako spiny elektronů, což znamená, že zaujmou jednu z  $(2I + 1)$  orientací (Obr. 3.5) popsaných jaderným spinovým číslem  $M_I = I; I - 1; \dots; -I$  [1]. Velikost rozštěpení je charakterizována konstantou hyperjemné interakce  $a_0$ , jejíž rozměr bývá často uváděn v mT, G nebo MHz. Tato konstanta je specifická pro určitou látku a v daném izotropním prostředí nabývá charakteristické hodnoty [1].



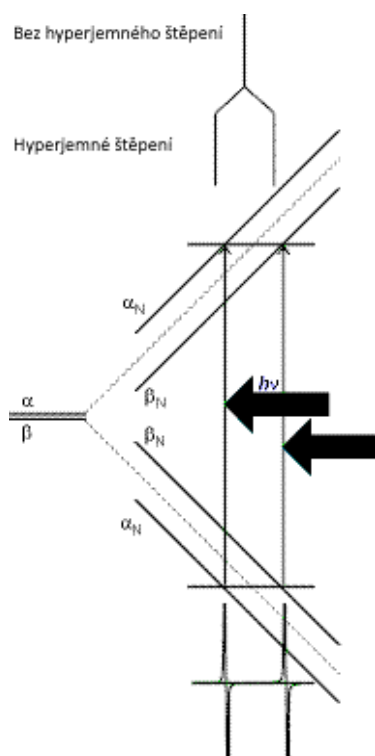
Obr. 3.5 Orientace jaderného spinu pro různé hodnoty  $I$ .

#### 3.1.5.2 Příčiny hyperjemné struktury

Ke vzájemné interakci mezi spinem jádra a elektronu může dojít dvěma způsoby: dipól-dipólovou interakcí a Fermiho kontaktní interakcí, přičemž dipól-dipólová interakce není zpravidla v kapalně fázi pozorovatelná, zatímco ve viskózních kapalinách a v pevných látkách může být velmi výrazná [1]. Kontaktní hyperjemná interakce se projevuje na jádrech s nenulovou spinovou hustotou. Nenulovou pravděpodobnost výskytu elektronu na jádře je možno pozorovat u orbitalu typu s, zatímco orbitaly p, d a jiné mají v jádře uzlový bod, tudíž nulovou pravděpodobnost [1].

### 3.1.5.3 Efekt jaderného spinu

Představme si například atom vodíku, který je tvořen jedním nepárovým elektronem a jedním protonem ( $I = 1/2$ ). Elektron, jak bylo výše uvedeno, je ovlivňován vnějším magnetickým polem a magnetickým polem protonu. Možné přechody jsou pouze mezi stavy  $M_I = +1/2$  a  $M_I = -1/2$  (výběrové pravidlo pro přechod je  $\Delta M_I = 0$ ). Výsledkem je pak rozštěpení na dublet o stejné intenzitě čar (Obr. 3.6) [1].



**Obr. 3.6** Interakce nepárového elektronu s jedním jádrem o  $I = 1/2$  (vodíkový atom).

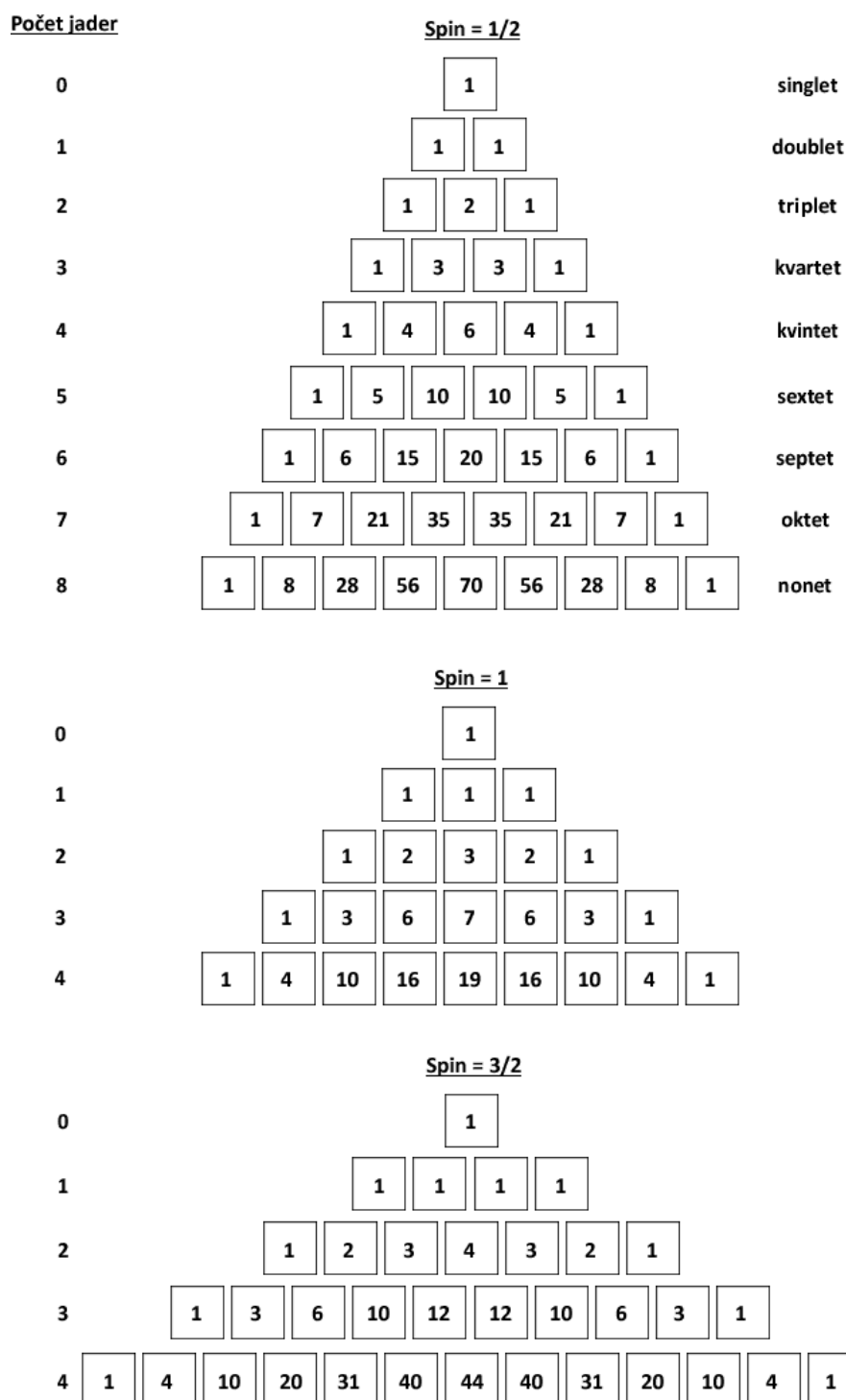
Obecně řečeno, jedno jádro o spinu  $I$  způsobí rozštěpení do  $(2I + 1)$  čar, tudíž interakcí jednoho dusíkového atomu ( $^{14}\text{N}$ ,  $I = 1$ ) dojde k rozštěpení do tří čar (triplet) a například nepárový elektron v manganu ( $^{55}\text{Mn}$ ,  $I = 5/2$ ) interagující s jádrem se projeví šesti čárovým spektrem (sextet). Mnoho běžných jader, např.  $^{12}\text{C}$  nebo  $^{16}\text{O}$  mají nulový spin a tudíž neinteragují s elektronem a ve spektru se nijak neprojeví [2]. Mnohem pečlivější a podrobnější vysvětlení hyperjermného štěpení může být podáno pomocí Hamiltonova operátoru  $H$  [2].

### 3.1.5.4 Počet ekvivalentních jader

Pokud se zvětšuje počet jader, tak se zvyšuje i počet čar ve spektru, protože je nutno počítat i s jejich kombinacemi [1]. Pokud vezmeme v úvahu dvě jádra, tak se původní čtyři hladiny ( $M_S = \pm 1/2$ ;  $M_I = \pm 1/2$ ) pro každé jádro rozštěpí na šest hladin ( $M_S = \pm 1/2$ ;  $M_I = \pm 1$ ;  $0$ ) odpovídajících různým orientacím jaderného spinu. Dle výběrových pravidel jsou povoleny tři přechody ( $\Delta M_S = \pm 1$ ,  $\Delta M_I = 0$ ) a spektrem je pak triplet se stejnými vzdálenostmi čar s charakteristickou štepňou konstantou  $a_0$ . Poměr intenzit je způsoben tím, že populace hladin

s  $M_I = 0$  je dvojnásobná ve srovnání s  $M_I = 1$  a  $M_I = -1$ . To vyplývá z faktu, že dvě hodnoty spinů ( $\uparrow\downarrow, \downarrow\uparrow$ ) mají stejné výsledné hodnoty [1].

Degeneraci každé čáry ze souboru ekvivalentních jader je možno popsat koeficienty rozvoje výrazu  $(a + b + c + \dots)^n$ , kde počet symbolů uvnitř závorky je roven  $(2I + 1)$ . Například pro spin  $\frac{1}{2}$  obsahuje dva prvky, pro spin 1 obsahuje tři prvky, atd. [2]. Poměr intenzit vyplývá z jejich postupného rozšíření, které je názorně možno vyjádřit pomocí Pascalova trojúhelníku (Obr. 3.7).



**Obr. 3.7** Pascalovy trojúhelníky pro spiny  $S = \frac{1}{2}$ ,  $S = 1$  a  $S = \frac{3}{2}$ .



Spektra se stávají složitějšími, pokud se ve sledované látce vyskytuje více ekvivalentních (popřípadě neekvivalentních) jader. Síla rozštěpení závisí na vzdálenosti od centra nespárovaného elektronu. Pokud je jádro vzdáleno přes více než tři vazby, tak už se interakce ve spektru neobjeví, protože je příliš slabá [1].

V případě molekuly, která obsahuje dvě skupiny neekvivalentních jader dojde nejprve k rozštěpení podmíněnému nespárovaným elektronem, následně jednou skupinou jader a každá z hladin diagramu je dále štěpena skupinou druhou. Toto je možno zevšeobecnit na interakci jedné skupiny  $n_1$  ekvivalentních protonů s druhou skupinou  $n_2$  ekvivalentních protonů. Každá z  $n_1 + 1$  čar první skupiny je rozštěpena  $n_2 + 1$  čar interakcí s protony druhé skupiny. Poté ve spektru pozorujeme maximálně  $(n_1 + 1)(n_2 + 1)$  čar, pokud nedojde k jejich překryvu. Pro libovolný počet  $k$  skupin  $n_i$  ekvivalentních protonů je počet čar dán produktem  $(n_1 + 1)(n_2 + 1) \dots (n_k + 1)$  [1].

### 3.2 Spin trapping jako metoda nepřímého stanovení reaktivních radikálů

Vysoká reaktivita mnohých radikálů neumožňuje v mnohých případech jejich přímou detekci metodou EPR spektroskopie. Jednou z velmi efektivních metod, která umožňuje stanovení reaktivních radikálů za laboratorní teploty, je metoda spin trappingu. Při této metodě je reaktivní radikál  $X^\bullet$  generován v přítomnosti vhodně zvolené sloučeniny tzv. spin-trapu (ST). Výsledkem reakce mezi těmito dvěma částicemi je vznik nového typu radikálu  $XST^\bullet$  (Schéma 3.1).

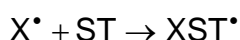


Schéma 3.1

Radikál  $XST^\bullet$  je vysoce stabilní a z jeho EPR spektrálních parametrů je možné usuzovat na charakter adovaného radikálu  $X^\bullet$ . Zásadní význam pro aplikaci metody spin trappingu mají dva typy spin-trapů, kterými jsou nitroso sloučeniny a nitrony.

#### 3.2.1 Spin trapping aplikací nitrososloučeniny

Při aplikaci nitroso sloučenin jako spin-trapů reaguje reaktivní radikál  $X^\bullet$  s nitroso sloučeninou  $R-NO$  za tvorby nitroxylového radikálu (Schéma 3.2).

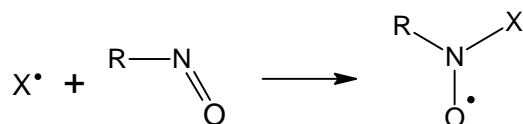


Schéma 3.2

V důsledku toho, že reaktivní radikál  $X^\bullet$  se přímo aduje na dusíkový atom nitroso sloučeniny, je možné charakter radikálu  $X^\bullet$  přímo detekovat z charakteru hyperjemného štěpení. Do interakce s nepárovým elektronem totiž vchází nejen základní dusíkový atom a vodíkové atomy substituentu  $R$ , ale také atomy, které jsou součástí adovaného radikálu  $X^\bullet$ .

### 3.2.2 Spin trapping aplikací nitronu

Při této metodě jsou radikály  $X^\bullet$  generovány v přítomnosti vhodného nitronu, který reaguje radikálem  $X^\bullet$  podle následující schémy (Schéma 3.3).

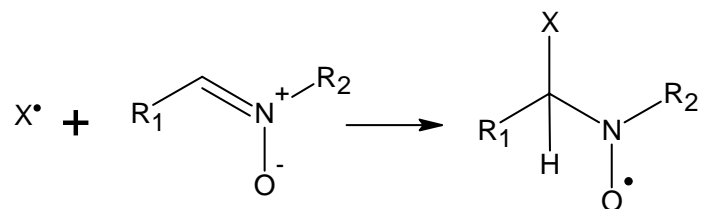


Schéma 3.3

Výsledkem adice radikálu  $X^\bullet$  na dvojnou vazbu fragmentu  $-CH=N^+O^-R_2$  je opět vznik stabilního nitroxylového radikálu. Na rozdíl od aplikace nitroso sloučenin se v EPR spektru tohoto radikálu kromě základního dusíkového štěpení a případného štěpení od substituentu  $R_2$  pozoruje jenom dodatečné štěpení od vodíkového atomu  $-CH$  skupiny (dublet). V tomto případě je charakter radikálu  $X^\bullet$  určen právě velikostí tohoto dubletového štěpení a velikostí základního dusíkového štěpení.

Velké množství experimentálního materiálu získaného v průběhu posledního desetiletí metodou spin trappingu na nitronech umožnilo charakterizaci různých typů radikálu  $X^\bullet$  ( $X^\bullet = R^\bullet, RO^\bullet, RO_2^\bullet$ , atd.). V posledních letech se aplikují nitrony velmi intenzivně při studiu radikálových reakcí v biologických systémech. Zde se používají vodo-rozpustné cyklické nitrony, z nichž nejznámější je cyklický nitron DMPO (5,5-dimethyl-1-pyrolin-*N*-oxid). Ten reaguje s reaktivním radikálem  $X^\bullet$  dle níže uvedené schémy (Schéma 3.4).

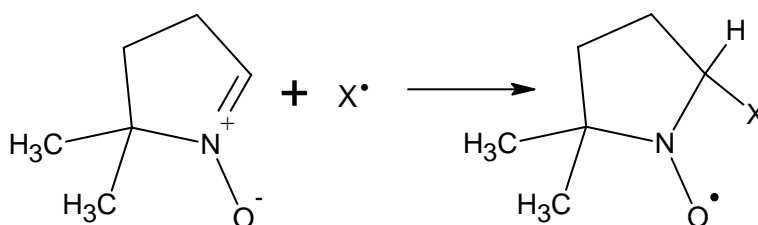


Schéma 3.4

I v tomto spektru dominuje základní dusíkové štěpení spolu se štěpením dubletovým. Charakter radikálu  $X^\bullet$  je možno usuzovat z hodnoty vodíkového štěpení  $-CH$  skupiny.

### 3.2.3 Spin trapping aplikací azosloučeniny

Kromě nitroso sloučenin a nitronů byly v minulosti používány také některé typy cyklických azosloučenin. I v tomto případě dochází k adici radikálu  $X^\bullet$  na dvojnou vazbu, v tomto případě na vazbu  $-N=N-$  (Schéma 3.5).

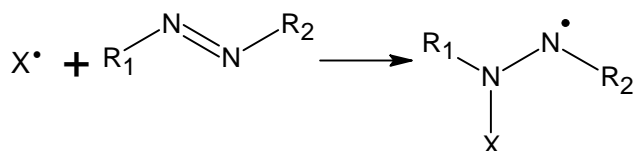


Schéma 3.5

Vznikající adukt má charakter stabilního hydrazylového radikálu, ve kterém dominuje kvintetové štěpení (1:2:3:2:1) jako výsledek interakce nepárového elektronu s dvěma dusíkovými atomy. V EPR spektru jsou ovšem v tomto případě rovněž zahrnuta štěpení od radikálového atomu  $X^\bullet$ .

### 3.3 Oxidace fenolů

Charakteristickým znakem sloučenin obsahujících fenolickou -OH skupinu je jejich tendence k oxidaci v přítomnosti nejrůznějších činidel. Pokud se jako oxidační činidlo využije redoxní činidlo např. oxid těžkých kovů ( $PbO_2$ ,  $MnO_2$ ,  $Ag_2O$ ), tak dochází při oxidaci k přechodné tvorbě kation-radikálu odštěpením elektronu z volného elektronového páru na kyslíku. V následujícím kroku dochází k jeho deprotonizaci, takže výsledným produktem reakce jsou fenoxylové radikály (Schéma 3.6) [6].

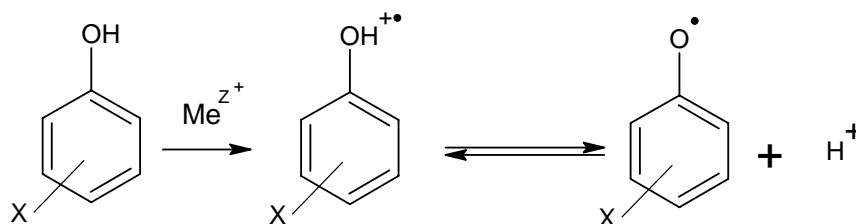


Schéma 3.6

Na odštěpení vodíku z fenolické -OH vazby je možné použít peroxylové ( $RO_2^\bullet$ ) nebo alkoxylové ( $RO^\bullet$ ) radikály, které reagují s fenolickou -OH skupinou tzv.  $S_H2$  mechanismem (Schéma 3.7) [7].

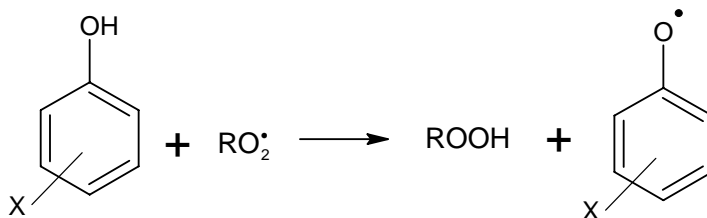


Schéma 3.7

Kyslíkaté iniciační radikály uvedeného typu je možno připravit např. katalytickým rozkladem hydroperoxidu, nebo fotolytickou cestou z peroxy sloučenin. Vznikající fenoxylové radikály se vyznačují rozdílnou stabilitou, která výrazně závisí na substituentech. Vysoká stabilita je charakteristická především pro fenoxylové radikály, které mají ve své

*ortho*-poloze objemné *tert*-butylové substituenty, jež chrání radikálové centrum od následných reakcí. Jiné *ortho*-substituenty, např. methyl, isopropyl, již nemají tak pozitivní vliv na stabilitu vznikajícího fenoxylového radikálu. Tudíž fenoxylové radikály s touto strukturou je možno připravit jedine použitím speciálních technik např. tzv. flow-techniky.

Primárně generované fenoxylové radikály vstupují do následných reakcí, které je možno považovat za rekombinační reakce různých mezomerních struktur. Nepárový elektron v molekule fenoxylového radikálu totiž není lokalizován na kyslíkovém atomu, ale dochází k jeho delokalizaci na celém systému aromatického kruhu. Z tohoto důvodu je možné si strukturu fenoxylu představit následujícím způsobem (Schéma 3.8).

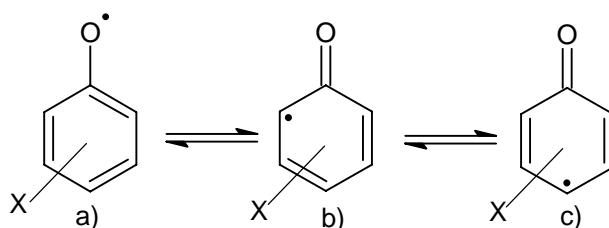


Schéma 3.8

Tyto mezomerní formy se mezi sebou mohou vzájemně rekombinovat, což vede ke vzniku širokého spektra konečných produktů reakce. Tyto rekombinační reakce jsou v literatuře známy pod pojmem C-C nebo C-O coupling.

V případě C-O couplingu dochází k rekombinaci mezomerní formy a) s mezomerní formou b) nebo c), jehož výsledkem mohou být níže uvedené radikálové produkty (Schéma 3.9) [8], [9].

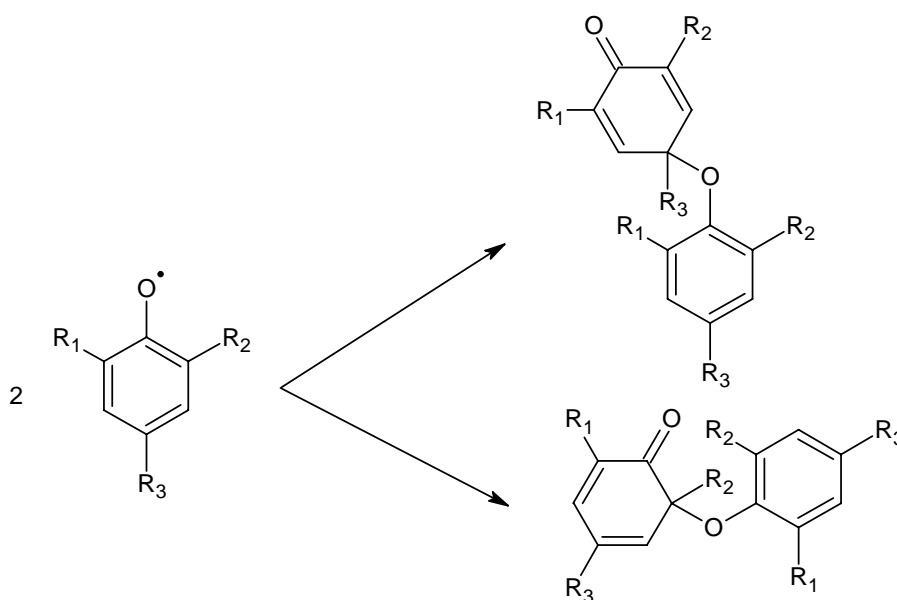


Schéma 3.9

K C-C couplingu dochází převážně v *para*-poloze (Schéma 3.10) [10], jedná se o rekombinaci mezomerních forem c). V menší míře se pozoruje rekombinace přes *ortho*-polohu (rekombinace mezomerních forem b)). Pokud je jedna z *ortho*-poloh neobsazena, tak C-C coupling v *ortho*-poloze vede v konečném důsledku ke vzniku 2,2'-bifenyldiolů (Schéma 3.11) [11].

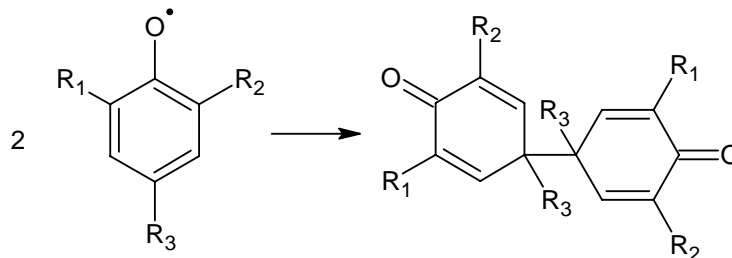


Schéma 3.10

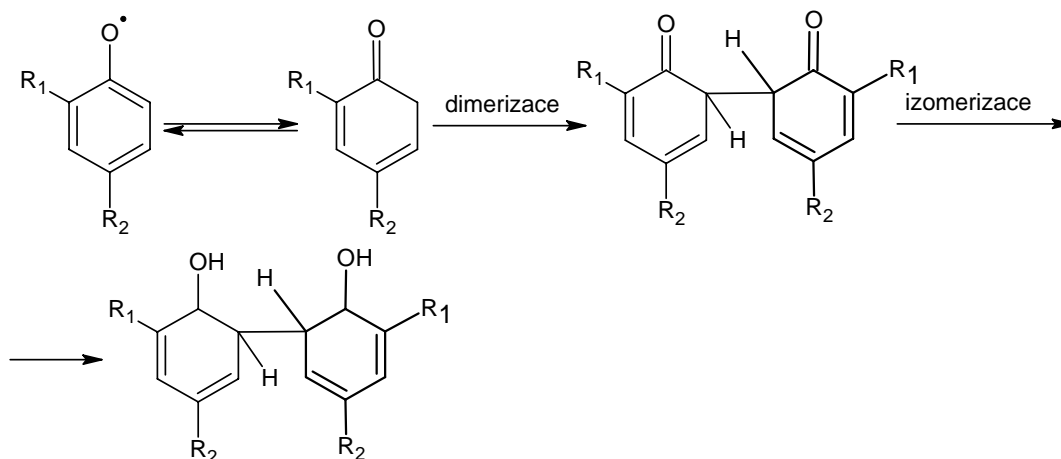
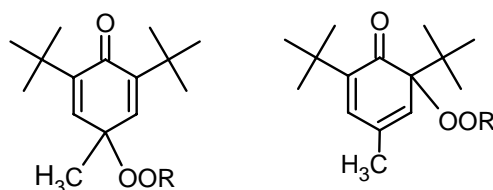


Schéma 3.11

Produkty rekombinace mezomerních forem b) a c) nejsou pozorovány. Stejně tak nebyly pozorovány reakční produkty, která by byly výsledkem rekombinace mezomerních forem a) (O-O coupling).

Pokud by byly jako zdroj přípravy fenoxylových radikálů využity peroxylové, příp. alkoxylové radikály, tak by spektrum vznikajících konečných sloučenin bylo širší, neboť za těchto okolností, kromě už výše uvedených možností C-O a C-C couplingu, přistupují rovněž reakce, při kterých dochází k rekombinaci mezomerních forem b), c) s iniciačními  $RO_2^{\bullet}$  nebo  $RO^{\bullet}$  radikály. V případě 2,6-di-*tert*-butyl-4-methylfenolu pak nacházíme další reakční produkty (Obr. 3.8) [12], [13].



Obr. 3.8 Reakční produkty vznikající při rekombinaci mezomerních forem b) a c) s  $RO_2^{\bullet}$  radikály.

V žádném případě nebyly pozorovány reakční produkty rekombinace mezomerní formy a) s iniciujícími fenoxylóvými radikály. Na těchto zákonitostech je založeno např. použití substituovaných fenolů jako antioxidantů, jelikož z výše uvedeného vyplývá, že jedna molekula fenolu může v průběhu své antioxidační aktivity eliminovat až dvě molekuly peroxy-radikálu, kdy první molekula peroxyly odštěpuje vodík z -OH skupiny a druhá molekula se rekombinuje s takto vzniknutým fenoxylovým radikálem.

### 3.4 Oxidace aminů

Oxidace sekundárních aminů  $R_1-NH-R_2$  závisí na typu použitého oxidačního činidla. Pokud jsou jako oxidační činidlo použity peroxylové radikály  $RO_2^\bullet$ , tak oxidace probíhá tzv. Thomasovým mechanismem (Schéma 3.12) [14].

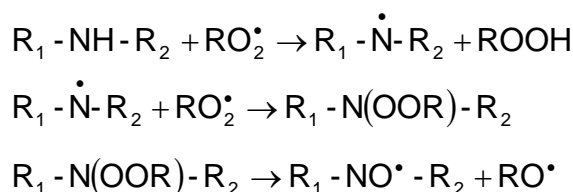


Schéma 3.12

Přechodně vznikající aminylové radikály není možné v důsledku jejich vysoké reaktivity detekovat, a proto jsou vznikající nitroxylóvé radikály jedinými radikálovými produkty. Na detekci aminylových radikálů by bylo nutné použít speciální techniku (flow technika).

Sekundární aminy je možné oxidovat na příslušné nitroxylóvé radikály také použitím peroxykyselin (Schéma 3.13). V tomto případě dochází ke vzniku nitroxylu přes přechodně vznikající kation-radikál [15].

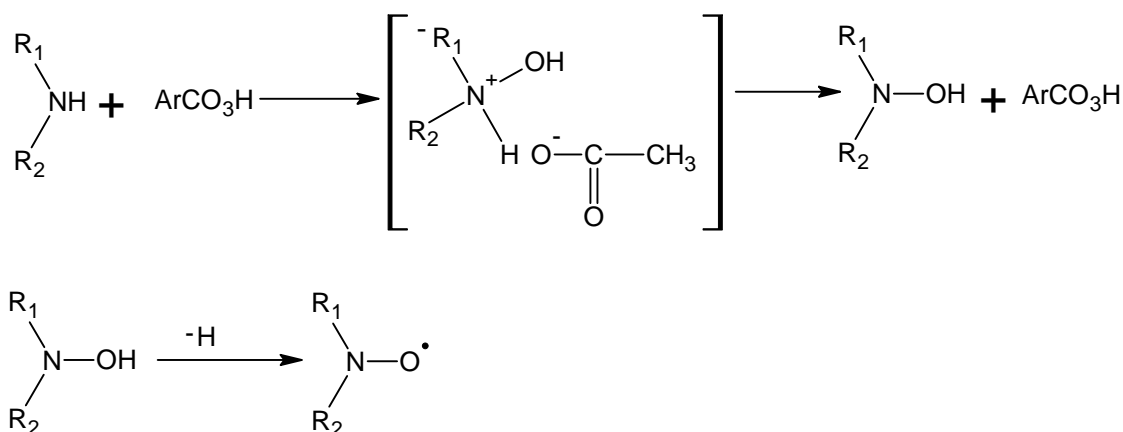
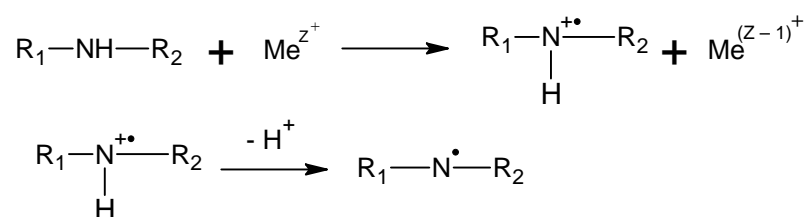


Schéma 3.13

Jiný způsob oxidace sekundárně aminické skupiny -NH- je za použití oxidačních činidel typu  $Pb(Ac)_4$ . V tomto případě probíhá odštěpení aminického vodíku v sérii dvou následných kroků. Prvním krokem je ztráta elektronu z volného páru na dusíku vedoucí ke tvorbě

příslušného kation-radikálu. Ve druhém kroku pak dochází k deprotonizaci, kde je konečným produktem aminylový radikál  $R_1 - \dot{N} - R_2$  (Schéma 3.14).



**Schéma 3.14**

V důsledku své nestability je možné vznikající aminylové radikály detekovat použitím flow metody. Pokud se oxidace sekundárního aminu uskuteční v silně kyselém prostředí ( $CF_3COOH$ ), tak je možné metodou EPR identifikovat přechodně vznikající kation-radikály.

## 4 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

### 4.1 Požité chemikálie

Ke splnění cílů diplomové práce byly použity následující chemikálie:

- 1) Použité substituované fenoly byly komerčními produkty společnosti Aldrich (resp. Fluka) (**1a–1c**), (**2a–2e**).
- 2) Aminy (**9a–9e**) byly syntetizovány Doc. Ing. Jánom Světlíkem, CSc. z Farmaceutické fakulty UK v Bratislavě.
- 3) Aminy (**11a–11b**) byly poskytnuty ústavem Fyzikální chemie a chemické fyziky FCHPT STU, Bratislava.
- 4) Spin-trapy (**3a–3h**) byly komerčními produkty společností Aldrich a Fluka.
- 5) Oxidační činidla:  $\text{PbO}_2$ , 3-chlorperoxybenzoová kyselina, terc-butyhydroperoxid (Lachema Brno).
- 6) Rozpouštědla (toluen, chloroform, benzen) stupně čistoty p.a. (Aldrich) byly použity bez dalšího přečištění.

### 4.2 Experimentální postupy

#### 4.2.1 Oxidace fenolů s $\text{PbO}_2$

V  $5 \cdot 10^{-2}$  M toluenovém roztoku fenolu bylo rozpuštěno odpovídající množství nitrososloučeniny tak, aby molární poměr fenol:nitrososloučenina se rovnal přibližně 1:1. Ke 2 ml tohoto roztoku bylo za stálého míchání přidáno 150 mg  $\text{PbO}_2$ . Míchání bylo pravidelně zastaveno ve 30 minutových intervalech a po sedimentaci tuhé fáze bylo 0,3 ml reakční směsi umístěno do EPR kyvety. Za účelem získání vysoce kvalitních EPR spekter byl roztok v kyvetě před měřením probubláván dusíkem po dobu asi 30 s.

#### 4.2.2 Oxidace aminů 3-chlorperoxybenzoovou kyselinou

V  $10^{-2}$  M benzenovém (resp. chloroformovém) roztoku 3-chlorperoxybenzoové kyseliny (3-Cl-PBK) byl rozpuštěn příslušný sekundární amin (molární poměr 3-Cl-PBK:amin odpovídal poměru 1:1) a za stálého míchání v trvání 2 minut bylo 0,5 ml roztoku přeneseno do EPR kyvety a následně probubláno dusíkem za účelem odstranění rozpuštěného kyslíku.

### 4.3 Použité přístroje

EPR spektra, uvedená v příloze této diplomové práce, byla zaznamenána na EPR spektrometru Spectra Nova 70-03XD/2. EPR spektra nitroxylových radikálů připravená z aminů (**9a–9e**) byla paralelně naměřena rovněž na FCHPT STU v Bratislavě na EPR spektrometru Bruker EP 200E–SRC za účelem získání EPR spekter s vyšší rozlišitelností. Experimentální EPR spektra byla simulována za použití simulačního programu WinEPR Simfonia.



## 5 VÝSLEDKY A DISKUZE

### 5.1 Oxidace fenolů

Je obecně známo, že při oxidaci fenolů a bisfenolů ze použití vhodných oxidačních činidel, dochází k homolytickému štěpení -OH vazeb, jehož důsledkem je tvorba fenoxylových radikálů různé stability. Uvedeným způsobem se podařilo od počátku 60. let připravit velké množství fenoxylových radikálů z nejrůznějších fenolických struktur. Jejich EPR parametry pak byly postupně shromažďovány a prezentovány v různých monografiích a katalozích [16]. Všeobecně je možno konstatovat, že stabilita fenoxylových radikálů výrazně závisí na substituci v *ortho*-polohách, jak již bylo uvedeno v teoretické části.

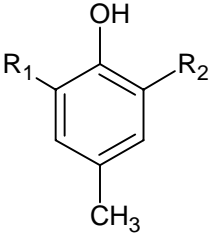
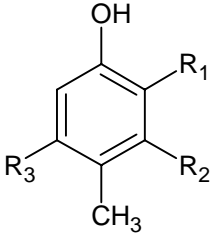
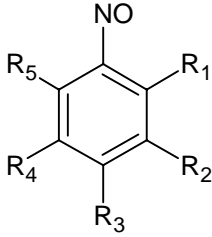
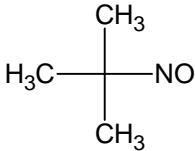
Výraznou stabilitou se vyznačují především fenoxylové radikály odvozené od fenolů s objemnými *ortho*-substituenty, jakými jsou např. *tert*-butylová skupina. V důsledku sterického efektu této skupiny je radikálové centrum, tzn. kyslíkový atom z původně fenolického hydroxyly, chráněno před různými rekombinačními reakcemi. Nesubstituované fenoly, případně fenoly s alkylovou skupinou obsahující  $\alpha$ -CH vazbu, již tuto schopnost nemají a z tohoto důvodu je stabilita příslušných fenoxylových radikálů podstatně snížena. Detekce odpovídajících fenoxylů je za těchto okolností možna pouze při aplikaci speciálních EPR postupů jakými jsou například tzv. flow technika, případně aplikace spin-trappingu [17].

Odštěpením vodíku z fenolické -OH vazby je při použití oxidačních činidel dominujícím procesem. Jak již bylo uvedeno v teoretické části, je v případě alkylových substituentů v *para*-poloze možno očekávat vznik dalších radikálových forem, které jsou výsledkem odštěpení vodíku z alkylových *para*-substituentů a tím vzniku na uhlíku centrovaných radikálů. Tato tendence je ve všeobecnosti známa především u *para*-methyl substituovaných fenolů a to v první řadě na základě analýzy reakčních produktů. V rámci diplomové práce byly provedeny experimenty, které se pokoušejí objasnit tuto reakční cestu na sérii různě substituovaných *para*-methyl fenolů.

Reakce odštěpení vodíku, z různě substituovaných *para*-methyl fenolů, byly studovány v rámci série struktur (1–2). Za účelem detekce byla aplikována metoda spin-trappingu, při které byly ve formě radikálových lapačů použity různé typy nitroso sloučenin (3a–3h).

Za laboratorní teploty byly metodou EPR spektroskopie odebírány vzorky v různých časových intervalech po přidání PbO<sub>2</sub> k toluenovému roztoku fenolu a nitroso sloučeniny. Odebrané vzorky byly podrobeny měření na EPR spektrometru.

**Tabulka 5.1** *Para-methyl substituované fenoly, substituované nitroso sloučeniny.*

 <p><b>1a–1c</b></p>	 <p><b>2a–2e</b></p>	 <p><b>3a–3h</b></p>
<b>1a:</b> R <sub>1</sub> = R <sub>2</sub> = <i>t</i> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	<b>2a:</b> R <sub>1</sub> = R <sub>2</sub> = R <sub>3</sub> = H	<b>3a:</b> R <sub>1</sub> = R <sub>2</sub> = R <sub>3</sub> = R <sub>4</sub> = R <sub>5</sub> = H
<b>1b:</b> R <sub>1</sub> = R <sub>2</sub> = R <sub>3</sub> = CH <sub>3</sub>	<b>2b:</b> R <sub>2</sub> = R <sub>3</sub> = H; R <sub>1</sub> = CH <sub>3</sub>	<b>3b:</b> R <sub>2</sub> = R <sub>3</sub> = R <sub>4</sub> = R <sub>5</sub> = H; R <sub>1</sub> = CH <sub>3</sub>
<b>1c:</b> R <sub>1</sub> = R <sub>2</sub> = NO <sub>2</sub>	<b>2c:</b> R <sub>2</sub> = R <sub>3</sub> = H; R <sub>1</sub> = <i>t</i> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	<b>3c:</b> R <sub>2</sub> = R <sub>4</sub> = H; R <sub>1</sub> = R <sub>3</sub> = R <sub>5</sub> = Cl
–	<b>2d:</b> R <sub>1</sub> = H; R <sub>2</sub> = R <sub>3</sub> = CH <sub>3</sub>	<b>3d:</b> R <sub>1</sub> = R <sub>2</sub> = R <sub>4</sub> = R <sub>5</sub> = H; R <sub>3</sub> = NH(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> )
–	<b>2e:</b> R <sub>1</sub> = R <sub>3</sub> = H; R <sub>2</sub> = CH <sub>3</sub>	<b>3e:</b> R <sub>1</sub> = R <sub>2</sub> = R <sub>4</sub> = R <sub>5</sub> = CH <sub>3</sub> ; R <sub>3</sub> = H
–	–	<b>3f:</b> R <sub>1</sub> = R <sub>2</sub> = R <sub>4</sub> = R <sub>5</sub> = H; R <sub>3</sub> = N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>
–	–	<b>3g:</b> R <sub>2</sub> = R <sub>4</sub> = H; R <sub>1</sub> = R <sub>3</sub> = R <sub>5</sub> = <i>t</i> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>
–	–	<b>3h:</b> <div style="text-align: center;">  </div>

### 5.1.1 2,6-di-*tert*-butyl-4-methylfenol

Při oxidaci 2,6-di-*tert*-butyl-4-methylfenolu **1a** bylo v přítomnosti nitrosobenzenu **3a** zaregistrováno EPR spektrum jehož simulace jednoznačně prokázala, že kromě základního dusíkového štěpení ( $a_N(\text{NO}) = 1,049 \text{ mT}$ ), lze ve spektru pozorovat dodatečná štěpení od dvou methylenových atomů, spolu se štěpením od vodíků fenylového kruhu. Z těchto EPR parametrů je jasné, že v průběhu oxidace zde dochází k odštěpení jednoho vodíkového atomu z *para*-methylové skupiny a tím ke vzniku benzylového radikálu **5**, který byl nepřímo detekován prostřednictvím aduktu **6**. Jeho parametry se nepatrně liší od parametrů prokázaných v minulosti při oxidaci *p*-krezolu v přítomnosti nitrosobenzenu [17]. V některých případech bylo pozorováno, že v EPR spektru v průběhu oxidace 2,6-di-*tert*-butyl-4-methylfenolu je přítomen kromě spinového aduktu také EPR signál volného fenoxylového radikálu **4** ( $3 \times a_H(\text{CH}_3) = 1,120 \text{ mT}$ ,  $2 \times a_H(m) = 0,165 \text{ mT}$ ). Poměr mezi volným radikálem a radikálovým aduktem závisí na experimentálních podmínkách a při přebytku fenolu vůči spinu trapu v EPR spektru dominuje EPR signál spinového aduktu (Schéma 5.1).

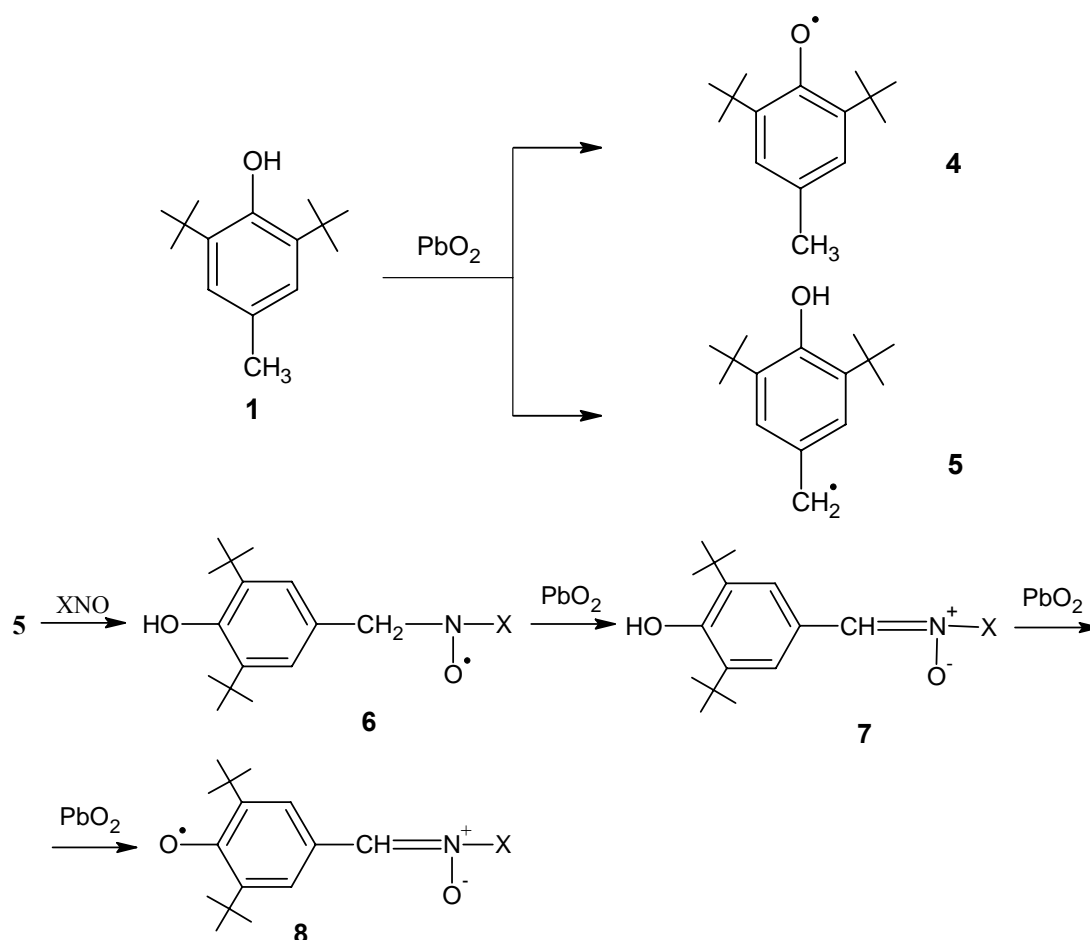
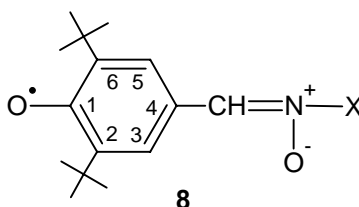


Schéma 5.1

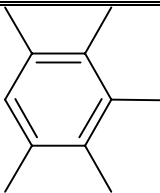
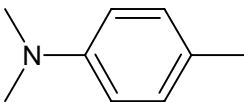
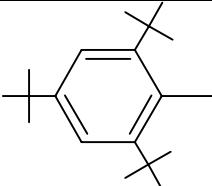
EPR spektrum spinového aduktu **6** pozorované bezprostředně po smíchání reakčních komponent, podléhá v průběhu času změnám, které svědčí o tom že primární adukt je pouze přechodným radikálovým intermediátem. Ukázalo se, že v průběhu několika hodin dochází k nahrazení původního EPR spektra novým EPR signálem s podstatně odlišnými EPR parametry. Na základě odměřeného g-faktoru a nejnižší konstanty v EPR spektru tohoto sekundárního aduktu je zřejmé, že pozorovaný EPR signál je nutné přiřadit radikálům fenylového typu (konstanta  $a_{\text{H}} = 0,15 \text{ mT}$  je totiž typickou konstantou pro *meta*-protony ve fenoxylech). Jelikož k této konstantě přistupují již jenom konstanty jednoho vodíkového atomu, jednoho dusíkového atomu a vodíků fenylového kruhu (Tabulka 5.2) je zřejmé, že tento typ fenoxylu vzniká jako důsledek přeměn primárního aduktu benzylových radikálů, přičemž tato přeměna v sobě musí zahrnovat ztrátu jednoho vodíkového atomu z methylenové skupiny. To znamená, že původní nitroxylový fragment  $-\text{CH}_2-\text{NO}\cdot-\text{Ph}$  mění v sérii následných reakcí svou strukturu a přeměňuje se na fragment nitronový  $-\text{CH}=\text{N}^+\text{O}^-\text{Ph}$ . Nitrony **7** zde představují přechodný neradikálový meziprodukt, jelikož vznikající nitron je stále možno považovat za *para*-substituovaný 2,6-di-*tert*-butyl-4R-fenol. Interpretace sekundárního radikálového meziproduktu fenoxylového typu **8** vychází z tohoto faktu. Je tedy možné považovat sekundární fenoxylový radikál za produkt oxidace nitronové struktury na fenolické  $-\text{OH}$  skupině. Na základě této úvahy bylo v následných experimentech použito ve funkci spin trapů použito několik nitroso sloučenin (**3b–3h**).

Reakční mechanismus platný pro 2,6-di-*tert*-butyl-4-methylfenol v přítomnosti nitrosobenzenu (Schéma 5.1), jehož výsledkem je vznik sekundárního fenoxylového radikálu **8**, byl prokázán u všech použitých nitroso sloučenin s výjimkou 2-methyl-2-nitrosopropanu **3h**. U všech struktur byl po několika hodinách pozorován EPR signál sekundárního fenoxylového radikálu (Obr. 9.1–9.7), ve většině případů s dominujícím zastoupením EPR štěpících konstant od dvou *meta*-protonů, jednoho vodíkového atomu a jednoho atomu dusíku. Štěpení od protonů fenylového kruhu ( $a_{\text{H}}(\text{X})$ ), které je obecně velmi nízké ( $a_{\text{H}}(o,p) \approx 0,090$  mT), bylo pozorováno jen u některých struktur (Tabulka 5.2).

**Tabulka 5.2** EPR parametry fenoxylových radikálů **8** připravených oxidací 2,6-di-*tert*-butylu-4-methylfenolu **1a** s  $\text{PbO}_2$  v roztoku toluenu za přítomnosti různých typů nitroso sloučenin X-NO (**3**).



Nitroso sloučenina X-NO	X	štěpící konstanty			
		$a_{\text{H}}(3,5)$ [mT]	$a_{\text{H}}(\text{CH})$ [mT]	$a_{\text{N}}(\text{N})$ [mT]	$a_{\text{H}}(\text{X})$ [mT]
<b>3a</b>		0,150	0,290	0,510	0,090 (3H)
<b>3b</b>		0,150	0,280	0,490	–
<b>3c</b>		0,165	0,305	0,485	–
<b>3d</b>		0,140	0,280	0,570	0,095 (2H)

Nitroso sloučenina X-NO	X	štěpící konstanty			
		$a_H(3,5)$ [mT]	$a_H(\text{CH})$ [mT]	$a_N(\text{N})$ [mT]	$a_H(\text{X})$ [mT]
3e		0,155	0,270	0,490	–
3f <sup>a)</sup>		–	–	–	–
3g <sup>b)</sup>		–	–	–	–
3h <sup>c)</sup>	(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> C-	0,170 (1H) 0,150 (1H)	0,260	0,505	–

<sup>a)</sup> Z důvodu efektu silného rozšíření čar není možno určit jednotlivé štěpící konstanty.

<sup>b)</sup> Přiřazení štěpících konstant, s výjimkou  $a_H(3,5) = 0,1705$  mT, nejasné.

<sup>c)</sup> Štěpící konstanty z Lit.[18].

Zajímavým konstatováním je skutečnost, že sekundární fenoxylový radikál nebyl pozorován při použití 2-methyl-2-nitrosopropanu jako spin trapu. V tomto případě byl jediným radikálovým meziproduktem nitroxylový radikál (Schéma 5.2).

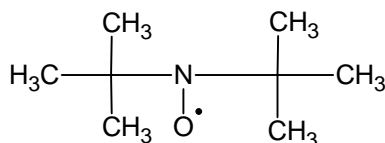


Schéma 5.2

Tento radikál je možno interpretovat na základě rozpadu 2-methyl-2-nitrosopropanu na povrchu PbO<sub>2</sub> za vzniku *tert*-butylových radikálů, které jsou v následném kroku adovány dosud nezreagovanými molekulami spin trapu. Jedná se tedy o tzv. auto-trapping, který obecně provází v některých případech EPR experimenty při účasti nitrososloučenin, a který může někdy vést ke komplikacím u interpretace radikálových reakcí při použití techniky spin-trapping.

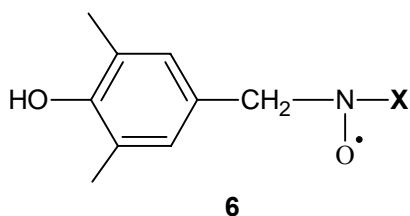
Uvedená skutečnost, tzn. neúspěch ve snaze získat sekundární fenoxylový radikál v případě použití 2-methyl-2-nitrosopropanu, se jeví jako překvapující z toho důvodu, že

právě tento typ fenoxylového radikálu je jako jediný z celé série uváděn v příslušných katalozích [16]. Paciffici a Browning [18] připravili tento radikál oxidací příslušného nitronu, který byl syntetizován reakcí 3,5-di-*terc*-butylhydroxybenzaldehydu s *N-terc*-butylhydroxylaminem. Účelem přípravy tohoto nitronu bylo to, že tento nitron sloužil vzhledem ke své struktuře, která obsahuje jak fenolickou -OH vazbu tak i nitronový fragment k rozlišení různých typů adovaných radikálů.

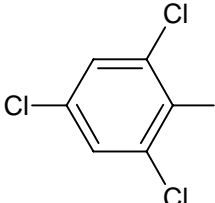
### 5.1.2 2,4,6-trimethylfenol

Pokud byl oxidaci v přítomnosti nitrosobenzenu podroben 2,4,6-trimethylfenol **1b**, bylo možné, prakticky ihned po smíchání reakčních komponent, pozorovat EPR spektrum radikálového aduktu **6** (Obr. 9.8). EPR parametry (Tabulka 5.3) tohoto aduktu se jen o něco málo liší od parametrů aduktu benzylových radikálů s 2,6-di-*terc*-butyl-4-methylfenolem, což poukazuje na to, že záměna *terc*-butylových skupin v *ortho*-polohách fenolu za skupiny methylové, nemá za následek podstatnou změnu v rozdělení spinové hustoty v nitroxylovém radikálu jako produktu adice radikálu benzylového typu na -NO skupinu spin-trapu. Charakteristickým znakem tohoto aduktu je skutečnost, že jeho EPR spektrum není, v protikladu s obdobným aduktem odvozeným od 2,6-di-*terc*-butyl-4-methylfenolu, nahrazeno novým signálem sekundárních fenoxylových radikálů. Uvedený fakt však nevylučuje možnost jejich generace. Tyto sekundární radikály totiž musí nutně být, obdobně jako další fenoxylky, odvozené od 2,6-di-methyl substituovaných fenolů, nestabilní a na jejich detekci by bylo nutné použít průtokovou (flow) techniku.

**Tabulka 5.3** EPR parametry nitroxylového radikálu **6** připraveného při oxidaci **1b** s  $PbO_2$  v přítomnosti různých spin trapů X-NO.



X	štěpící konstanty		
	$a_N(\text{NO})$ [mT]	$a_H(\text{CH}_2)$ [mT]	$a_H(\text{fenyl})$ [mT]
	1,023	0,550	0,263 (3H) 0,092 (2H)
	1,150	0,630	0,190 (5H) 0,085 (2H)

X	štěpící konstanty		
	$a_N(\text{NO})$ [mT]	$a_H(\text{CH}_2)$ [mT]	$a_H(\text{fenyl})$ [mT]
	1,216	0,950	0,070 (2H)

I když není možné v důsledku výše zmíněné nestability generovat od 2,4,6-trimethylfenolu sekundární fenoxylové radikály, byly provedeny experimenty, při kterých bylo k reakční směsi po 24 hodinách přidáno malé množství (několik kapek) terc-butyhydroperoxidu. Je totiž známo, že v soustavě stále přítomný  $\text{PbO}_2$  rozkládá terc-butyhydroperoxid za tvorby peroxylových radikálů (Schéma 5.3).

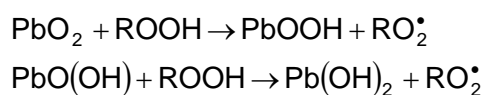


Schéma 5.3

Bezprostředně po přidavku terc-butyhydroperoxidu bylo pozorováno intenzivní EPR spektrum s následnými hodnotami štěpících konstant ( $a_N(\text{NO}) = 1,049$  mT,  $a_H(\text{CH}) = 0,175$  mT,  $a_H(o,p) = 0,273$  mT,  $a_H(m) = 0,092$  mT). Tento výsledek jednoznačně dokazuje adici  $\text{RO}_2^\bullet$  radikálů na  $-\text{CH}=\text{N}^+\text{O}^-$  nitronovou skupinu (Schéma 5.4).

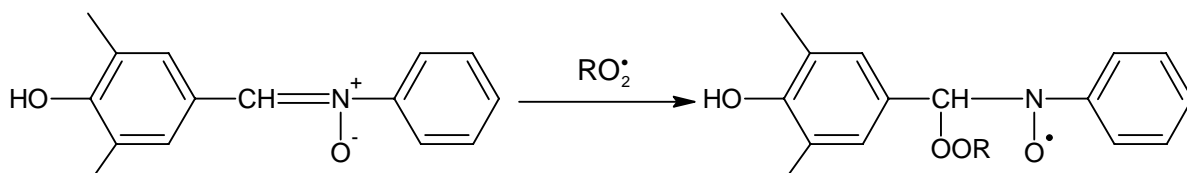


Schéma 5.4

Je to klasická reakce využívaná při aplikaci nitronů jako spin trapů. Existence výše uvedeného signálu tedy skutečně dokazuje, že primární adukty benzylových radikálů na nitroso skupinu skutečně podléhají následným přeměnám, jejichž neradikálovým meziproduktem jsou nitrony. Znamená to tedy, že na povrchu  $\text{PbO}_2$  dochází k rozkladu benzylových aduktů v důsledku odštěpení vodíkového atomu z methylenové skupiny.

### 5.1.3 2,6-di-nitro-4-methylfenol

Speciální chování charakterizuje také 2,6-di-nitro-4-methylfenol **1c**. Při oxidaci této sloučeniny  $\text{PbO}_2$  v přítomnosti nitrosobenzenu, nebylo v žádném z případů pozorováno odtržení vodíkového atomu z methylenové skupiny. Jediným radikálovým produktem jsou v tomto případě nitroxylové radikály s nerozlišenou hyperjemnou strukturou. V důsledku

špatné kvality získaných EPR spekter není možné jednoznačné přiřazení EPR signálu. Je možné se domnívat, že se jedná o adukty generovaných primárních fenoxylových radikálů. Skutečnost, že se nepodařilo prokázat vznik benzylových radikálů, je možno vysvětlit tím, že -CH vazby methylové skupiny jsou v důsledku přítomnosti nitro skupin v *ortho*-polohách více polarizovány a následně pak projevují sníženou tendenci k homolytickému štěpení těchto vazeb. Tento fakt zároveň poukazuje na specifické chování fenolů, jež mají v *ortho*-poloze substituenty se silným elektron-akceptorním účinkem.

Na základě výsledků získaných při studiu oxidace 2,6-di-*tert*-butyl-4-methylfenolu se přistoupilo ke studiu oxidace dalších fenolů s methylovou skupinou v *para*-poloze. Byly studovány další fenoly ze skupiny mono-, di- a tri-alkyl substituovaných fenolů.

#### 5.1.4 Struktury s jednou nebo oběma neobsazenými *ortho*-polohami

Kromě 2,6-substituovaných krezolů (**1a–1c**) byly sledovány rovněž tendence k odštěpení vodíku z *para*-methyl substituentů také ze struktur, které mají jednu nebo obě *ortho*-polohy neobsazeny (**2a–2e**). Podařilo se prokázat vznik benzylových radikálů u těch struktur, ve kterých se v sousedství *para*-methylové skupiny nevyskytuje žádný *meta*-substituent (**2a–2c**); ( $R_2 = R_3 = H$ ).

Svémi EPR parametry se uvedené adukty benzylových radikálů výrazně neodlišují od parametrů výše diskutovaných benzylových radikálů odvozených od 2,4,6-trialkyl fenolů s *para*-methyl substituentem. V případě těch struktur, které naopak obsahují v *meta*-polohách jeden nebo dva další methylové substituenty (**2d–2e**) se buď nepozorují žádná EPR spektra (3,4-dimethylfenol, **2e**), nebo se pozoruje EPR spektrum (Obr. 9.9), které je možno interpretovat na základě adice příslušného primárního fenoxylového radikálu přes *ortho*-polohu na NO skupinu v případě 3,4,5-trimethylfenolu **2d** (Schéma 5.5).

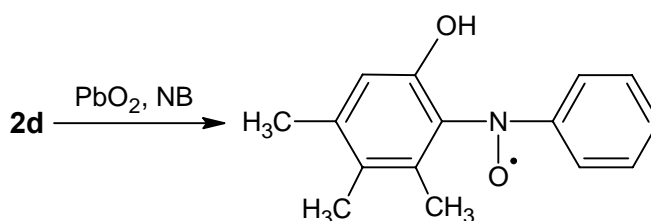
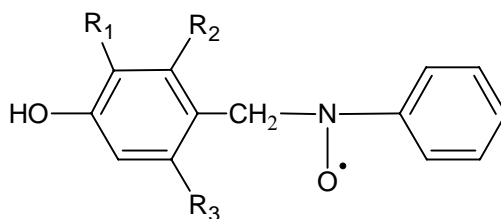


Schéma 5.5

Experimentální výsledky tímto zároveň potvrzují, že schopnost abstrakce atomu vodíku z *para*-methyl substituentu se výrazně redukuje v situaci, kdy se vedle sebe nacházejí přinejmenším dvě methylové skupiny (**2d–2e**).



**Tabulka 5.4** EPR parametry nitroxylových radikálů připravených oxidací  $PbO_2$  (2a–2c) v přítomnosti nitrosobenzenu.



fenol	štěpící konstanty		
	$a_N(\text{NO})$ [mT]	$a_H(\text{CH}_2)$ [mT]	$a_H(\text{fenyl})$ [mT]
<b>2a</b>	1,120	0,610	0,290 (3H) 0,093 (2H)
<b>2b</b>	1,091	0,600	0,280 (3H) 0,095 (2H)
<b>2c</b>	1,049	0,565	0,273 (3H) 0,092 (2H)

## 5.2 Oxidace aminů

### 5.2.1 Sekundární aminy s jednou aminickou skupinou

V souladu s tématem diplomové práce byly kromě radikálových produktů oxidace fenolických sloučenin sledovány rovněž produkty oxidace některých vybraných typů sekundárních aminů. Jako látky uvedeného typu byly použity sekundární aminy **9** (Tabulka 5.5) syntetizované na Farmaceutické fakultě UK v Bratislavě.

**Tabulka 5.5** Vybrané typy sekundárních aminů obsahující jednu aminickou skupinou.

<b>9a</b>	$R_1 = R_2 = R_3 = \text{H}$
<b>9b</b>	$R_1 = R_2 = \text{H}, R_3 = \text{CH}_3$
<b>9c</b>	$R_1 = \text{CH}_3, R_2 = R_3 = \text{H}$
<b>9d</b>	$R_1 = R_2 = \text{H}, R_3 = \text{Cl}$
<b>9e</b>	$R_1 = R_3 = \text{H}, R_2 = \text{Cl}$

Látky této struktury, pokud jsou přítomny ve formě antioxidantů, mohou podléhat oxidaci na aminické -NH- skupině, přičemž výsledkem této oxidace jsou nitroxylové radikály. Jako oxidační činidlo je možno použít katalyticky generované peroxylové radikály ( $\text{RO}_2^\bullet$ ), které s aminy reagují podle tzv. Thomasova mechanismu [14]. Jiným možným způsobem oxidace je aplikace peroxy kyseliny, která produkuje nitroxylové radikály neradikálovým mechanismem [15] (viz. teoretická část).

Během experimentu se ukázalo, že peroxylové radikály připravené rozkladem terc-butylhydroperoxidu s  $\text{PbO}_2$  nejsou vhodným oxidačním činidlem, jelikož v tomto případě je množství vznikajících nitroxylových radikálů velmi nízké. EPR signál zůstává na úrovni šumu a ani aplikace techniky akumulace spekter nevede k získání kvalitních experimentálních spekter pro potřebu simulace.

Narozdíl od metody generace použitím  $\text{RO}_2^\bullet$  radikálů vede využití 3-chlorperoxybenzoové kyseliny ke generaci příslušných nitroxylových radikálů na mnohonásobně vyšší úrovni (Schéma 5.6), která umožňuje jednoznačnou interpretaci jejich spekter na základě jejich simulace. Získaná EPR spektra nitroxylových radikálů **10** jsou uvedena v rámci přílohy (Obr. 9.10–9.14) a EPR spektrální konstanty jsou uvedeny v tabulce (Tabulka 5.6).

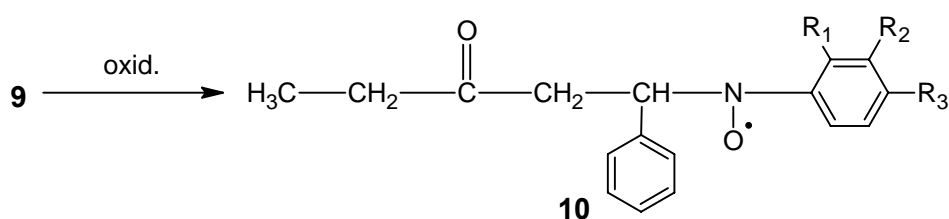


Schéma 5.6

Tabulka 5.6 EPR parametry nitroxylových radikálů (**10a–10e**) připravených oxidací sekundárních aminů (**9a–9e**).

radikál	štěpící konstanty				
	$a_{\text{N}}(\text{NO})$ [mT]	$a_{\text{H}}(\text{o,p})$ [mT]	$a_{\text{H}}(\text{m})$ [mT]	$a_{\text{H}}(\text{CH})$ [mT]	$a_{\text{H}}(\text{CH}_2)$ [mT]
<b>10a</b>	1,1050	0,2730	0,0900	0,5460	0,0600 (1H) 0,0350 (1H)
<b>10b</b>	1,1225	0,2770 (2H) 0,2970 (3H)	0,0900	0,5760	0,0600 (1H) 0,0350 (1H)
<b>10c</b>	1,2000	0,1500 (2H) 0,1500 (3H)	0,0800	0,4800	–
<b>10d</b>	1,1000	0,2850 (2H) 0,0250 <sup>a)</sup>	0,0950	0,5700	0,0400 (1H) 0,0650 (1H)
<b>10e</b>	1,0500	0,2800	0,0820 (1H)	0,5600	0,0570 (1H) 0,0220 (1H)

<sup>a)</sup> Štěpení od izotopů  $^{35}\text{Cl}$  resp.  $^{37}\text{Cl}$ .

### 5.2.1.1 Nesubstituovaný sekundární amin (9a)

EPR spektrum nitroxylového radikálu **10a** je charakteristické tím, že kromě základního dusíkového štěpení, dále pak štěpení od *ortho*- resp. *para*-vodíkových atomů fenylového kruhu a jednoho vodíku -CH(Ph) skupiny jsou v EPR spektru evidentní také dvě malé štěpící konstanty od dvou protonů methylenové CH<sub>2</sub> skupiny. Tato dvě malá štěpení (0,06 mT resp. 0,035 mT) poukazují na to, že rotace CH<sub>2</sub>- skupiny není volná (v tomto případě by musely být obě štěpící konstanty indentické), ale je do jistého stupně bráněná. Toto omezení volné rotace je možné vysvětlit na základě sterických efektů vyvolaných přítomností karbonylu respektive fenylového jádra, které se nacházejí v bezprostřední blízkosti.

### 5.2.1.2 Substituované sekundární aminy (9b, 9d, 9e)

Zavedení jiných substituentů do struktury fenylového kruhu vázaného na -NH- skupinu nevyvolává v případě jejich přítomnosti v *para*- respektive *meta*-poloze (**9b**, **9d**, **9e**) žádné změny v rozdělení spinové hustoty, o čemž svědčí např. podobnost štěpících konstant nitroxylového dusíku, *ortho*-, *para*- i *meta*-vodíkových atomů, jakož i štěpení methylenových vodíků a vodíku -CH(Ph) skupiny. Jediným problémem, který je potřeba při simulaci zohlednit je vnesení štěpících konstant atomu chloru, který se v přírodě vyskytuje ve dvou izotopických formách <sup>35</sup>Cl a <sup>37</sup>Cl, které jsou přítomny v přibližném poměru 3:1 (<sup>35</sup>Cl:<sup>37</sup>Cl). Vzhledem k tomu, že štěpení chlorového atomu je vzhledem k malé hodnotě magnetického momentu obou jader velmi nízké, tak štěpení od atomu chloru nesehrávají při simulaci velkou úlohu a přispívají pouze k rozšíření spektrálních čar.

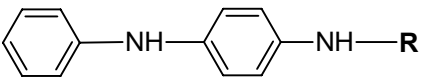
### 5.2.1.3 Sekundární amin substituovaný v *ortho*-poloze (9c)

Jedinou výjimku z hlediska distribuce spinové hustoty představuje nitroxylový radikál **10c** generovaný ze sekundárního aminu **9c**. V tomto případě je pozorován velmi silný *ortho*-efekt methylové skupiny fenylového jádra, který vede k vytočení roviny fenylu z roviny -NO<sup>•</sup>- fragmentu. V důsledku toho je v porovnání s předcházejícími případy podstatně menší část spinové hustoty delokalizována do aromatického systému fenylového jádra, což má za následek výrazný pokles štěpících konstant především v *ortho*- a *para*-poloze ( $a_H < 0,2$  mT). Stejně tak je zřetelný pokles štěpící konstanty vodíkového atomu -CH(Ph) ( $a_H < 0,5$  mT) a vodíků methylenové skupiny (nelze v EPR spektru identifikovat). Naopak snížení štěpících konstant v těchto polohách je vykompenzováno nárůstem základního dusíkového štěpení přibližně o 0,1 mT.

## 5.2.2 Sekundární aminy se dvěma aminickými skupinami

V rámci diplomové práce byly rovněž studovány sekundární aminy, o kterých je známo, že fungují jako antioxidanty v gumárenském průmyslu. Jejich struktura obsahuje dvě sekundárně aminické skupiny -NH-, která může být začleněna do mechanismu jejich antioxidačního působení. Byly studovány čtyři typy sekundárních aminů (**11a–11d**) uvedené struktury **11** (Tabulka 5.7).

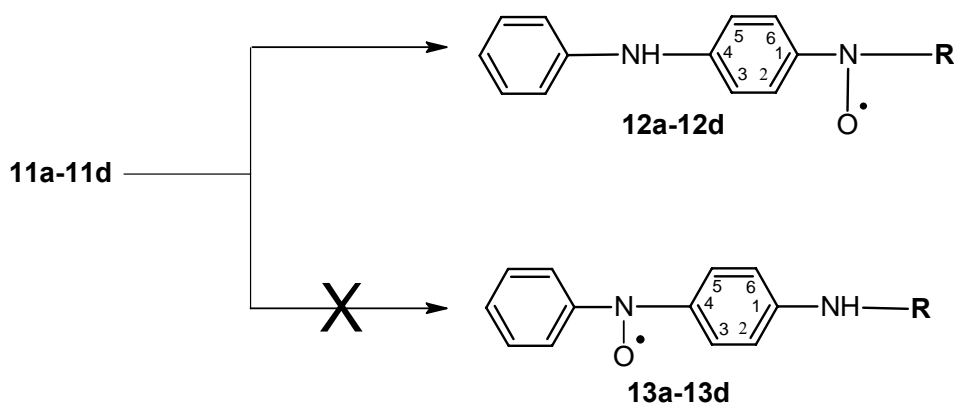
**Tabulka 5.7** Sekundární aminy se dvěma aminickými skupinami.

 <b>11</b>	
<b>11a</b>	<b>R = CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub></b>
<b>11b</b>	<b>R = CH(CH<sub>3</sub>)-CH<sub>2</sub>-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub></b>
<b>11c</b>	<b>R = CH(CH<sub>3</sub>)-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub></b>
<b>11d</b>	<b>R = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub></b>

Antioxidační účinek těchto studovaných aminů (**11a–11d**) je založen na jejich reakci s peroxylovými radikály ( $\text{RO}_2^\bullet$ ). V řadě případů však mohou tyto sloučeniny vystupovat také jako deaktivátory peroxy sloučenin. V prvním případě se jedná o klasickou bimolekulovou  $\text{S}_{\text{H}2}$  reakci. V prvním kroku jde o odštěpení aminického vodíku a v následných krocích pak dochází v souladu s mechanismem navrženým Thomasem [14] ke tvorbě nitroxylových radikálů. Působení těchto sloučenin ve funkci rozkladače peroxidů je založeno na přechodné tvorbě kation radikálů, avšak výsledným radikálovým produktem, pozorovaným metodou EPR spektroskopie, jsou i v tomto případě nitroxylové radikály.

V průběhu experimentů, při kterých byly aminy (**11a–11d**) oxidovány peroxylovými radikály připravenými rozkladem terc-butylhydroperoxidu s  $\text{PbO}_2$ , byly nitroxylové radikály získány ve velmi nízké koncentraci, kterou se nepodařilo dostatečně zvýšit ani metodou akumulace spekter, takže z hlediska interpretace nebylo možné tato spektra využít.

Na druhé straně při aplikaci 3-chlorperoxybenzoové kyseliny jako oxidačního činidla, byly získány vysoké koncentrace radikálů nitroxylového typu. Při jejich interpretaci je potřebné vyřešit základní problém spočívající v přiřazení struktury nitroxylového fragmentu jako produktu oxidace jedné ze dvou  $\text{-NH-}$  skupin výchozího aminu. Tzn. že se jedná o interpretaci nitroxylového radikálu buď jako struktury **12** nebo **13** (Schéma 5.7).



**Schéma 5.7**

Podrobná analýza experimentálních spekter provedená na základě jejich simulace jednoznačně prokázala, že generovanými radikálovými produkty jsou nitroxylové radikály **12**. Toto tvrzení je podepřeno skutečností, že vedle základního dusíkového štěpení dominuje

v EPR spektru štěpení od dvou vodíkových atomů v *ortho*-poloze fenylového kruhu a jednoho vodíkového atomu ze skupiny -CH(CH<sub>3</sub>)-R, která jsou přibližně stejná a tudíž vedou např. u struktur **12a**, **12b** ke zřetelnému kvartetovému štěpení každého ze základních dusíkových pásů. V chloroformových roztocích se navíc daří získat ještě štěpení od dvou vodíkových atomů v *meta*-poloze fenylového jádra a jednoho dusíkového atomu -NH- skupiny mezi dvěma fenylovými jádry. Jednoznačná generace nitroxylových radikálů (**12a–12c**), jež byla prokázána oxidací (**11a–11c**), poukazuje na roli substituentu R v reakčním mechanismu.

**Tabulka 5.8** EPR parametry nitroxylových radikálů (**12a–12c**) připravených oxidací aminů (**11a–11c**) s *meta*-chlorperbenzoovou kyselinou v roztoku chloroformu a benzenu.

radikál	štěpící konstanty					roztok
	a <sub>N</sub> (NO) [mT]	a <sub>N</sub> (NH) [mT]	2a <sub>H</sub> (2,6) [mT]	2a <sub>H</sub> (3,5) [mT]	a <sub>H</sub> (R) [mT]	
<b>12a</b>	1,137	0,045	0,260	0,090	0,316	chloroform benzen
	1,078	–	0,240	–	0,380	
<b>12b</b>	1,127	0,045	0,216	0,085	0,336	chloroform benzen
	1,078	–	0,225	–	0,306	
<b>12c</b>	1,020	0,090	0,209	0,090	0,430	chloroform benzen
	1,080	–	0,269	–	0,515	
<b>12d<sup>a</sup></b>	0,960	–	0,182	0,074	0,182 (3H) 0,074 (2H)	benzen

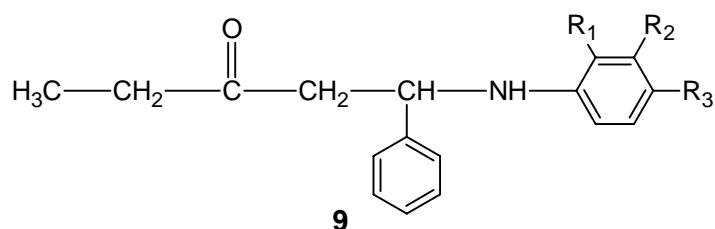
<sup>a)</sup> Štěpící konstanty z Lit. [19].

Tendence ke generaci nitroxylových radikálů na -NH- skupině v -NH-CH(CH<sub>3</sub>)- fragmentu charakterizuje aminy se sekundárním alkylovým substituentem R (**11a–11c**), zatímco přítomnost primárních alkylových substituentů (R = (CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>) vede přednostně k produkci nitroxylových radikálů struktury **13** (a<sub>N</sub>(NO) = 0,961 mT, 5 x a<sub>H</sub>(*o,p*) = 0,177 mT, 4 x a<sub>H</sub>(*m*) = 0,085 mT) [19]. V příloze (Obr. 9.15–9.17) jsou uvedena experimentální a simulovaná spektra radikálů (**12a–12c**) a v tabulce (Tabulka 5.8) jsou zaznamenány EPR spektrální parametry.

## 6 ZÁVĚR

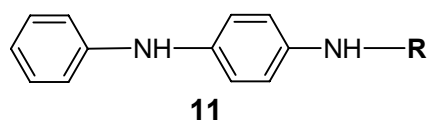
V rámci předložené diplomové práce byly sledovány radikálové reakce vybraných typů fenolů a sekundárních aminů, které mají svůj význam při posouzení funkce těchto sloučenin jako antioxidantů

- 1) Byly sledovány radikálové reakce vybraných typů *para*-methyl substituovaných fenolů v přítomnosti PbO<sub>2</sub> a několika vhodně zvolených nitroso sloučenin. Bylo zjištěno, že kromě odštěpení fenolického vodíku směřujícímu k tvorbě příslušných fenoxylových radikálů, je dalším možným reakčním mechanismem odštěpení vodíku *para*-methylové skupiny za tvorby příslušných radikálů benzylového typu. Tento typ radikálů je možno detekovat metodou spin-trappingu, tedy jejich reakcí s nitroso sloučeninami za vzniku příslušných aduktů. Na příkladě 2,6-di-*tert*-butyl-4-methylfenolu bylo dokázáno, že primární adukty podléhají následným změnám, které vedou nejprve k nitronům. Ty mohou být opět oxidovány, přičemž jako výsledný produkt byly detekovány nové, v literatuře dosud nepopsané, typy fenoxylových radikálů. Nitrony jako meziprodukty byly prokázány nepřímou metodou za použití RO<sub>2</sub><sup>•</sup> radikálů.
- 2) Při studiu oxidace sekundárních aminů **9** byl jednoznačně pomocí 3-chlorperoxybenzoové kyseliny prokázán vznik příslušných nitroxylových radikálů jako produktů oxidace sekundárně aminické -NH- skupiny.



Vysoce rozlišená spektra těchto nitroxylů umožnila přesnou simulaci spekter, která potvrzuje základní dusíkové štěpení ( $a_N(\text{NO})$ ) v kombinaci se štěpením vodíkového atomu -CH-Ph skupiny. Podařilo se rovněž prokázat velmi malé štěpení pocházející od dvou methylenových vodíkových atomů v sousedství této skupiny. Jejich neekvivalentnost poukazuje na bráněnou rotaci této skupiny pod vlivem karbonylové skupiny v její blízkosti.

- 3) Byly studovány radikálové produkty oxidace několika sekundárních aminů struktury **11**.



Byla hledána odpověď na otázku, která z přítomných -NH- skupin je přednostně oxidována 3-chlorperoxybenzoovou kyselinou resp. RO<sub>2</sub><sup>•</sup> radikály. EPR spektra poukazují na to, že v benzenových roztocích dochází jednoznačně k oxidaci -NH-R skupiny za vzniku

příslušných nitroxylových radikálů. Experimentální EPR spektra byla totiž simulována tak, že k základnímu dusíkovému štěpení bylo nutno připojit dodatečná štěpení od dvou vodíkových atomů v *ortho*-poloze fenylového kruhu a jednoho vodíkového atomu CH-skupiny substituentu R. Při použití chloroformu jako rozpouštědla bylo možno pozorovat i štěpení od dvou vodíkových atomů v *meta*-poloze fenylového jádra a jednoho dusíkového atomu -NH- skupiny mezi dvěma fenylovými jádry.

## 7 SEZNAM POUŽITÝCH ZDROJŮ

- [1] Staško, Andrej; Pelikán, Peter: *ESR spekroskopia*. Slovenská Vysoká škola technická v Bratislavě, Chemickotechnologická fakulta (1989).
- [2] Scheffer K., Stegmann H. B., *Elektronenspinresonanz*, Springer-Verlag, Berlin (1970).
- [3] *IUPAC Compendium of Chemical Terminology*, Electronic version, <http://goldbook.iupac.org/Z06739.html> [cit. 2008–1–4].
- [4] Atkins, Peter; de Paula, Julio. *Atkins physical chemistry*. Seventh edition. Oxford University Press (2002).
- [5] Davies, M. J. Recent Developments in ESR-Spin-trapping. In *Electron spin resonance*. Gilbert, B. C., Davies, M. J, Murphy, D. M.. Cambridge: The Royal Society of Chemistry, 18, 47–73, (2002).
- [6] Pochodenko V. D.: *Doklady AN SSSR*, 210, 361 (1973).
- [7] Ingold K. U., Roberts B. P.: *Free-Radical Substitution Reactions*, Willey-Interscience, New York (1971).
- [8] Petránek J., Pilař J.: *Coll. Czech. Chem. Commun.*, 34, 79 (1969).
- [9] Williams D. J., Kreilick R.: *J. Amer. Chem. Soc.*, 90, 2475 (1968).
- [10] Cosgrove S. L., Waters W. A.: *J. Chem. Soc.*, 1726 (1951).
- [11] Horswill A. C., Ingold K. U.: *Canad. J. Chem.*, 44, 269 (1966).
- [12] Bickel A. F., Koogman E. C.: *J. Chem. Soc.*, 3211 (1953).
- [13] Pospíšil J.: *Pure Appl. Chem*, 36, 207 (1973).
- [14] Thomas J.: *J. Am. Chem. Soc.*, 82, 5955 (1960).
- [15] Toda T., Mori E., Murayama K.: *Bull. Chem. Soc, Japan*, 45, 1904 (1972).
- [16] Landolt-Börnstein, *Magnetic Properties of Free Radicals*, New Series, Vol. 9, Part c2, Springer Berlin (1979); Landolt-Börnstein, *Magnetic Properties of Free Radicals*, New Series, Vol. 17, Part c2, Springer Berlin (1989).
- [17] Omelka L., Kováčová J.: *Magn. Reson. Chem.* 32, 525 (1994).
- [18] Pacifici J. G., Browning H. L.: *J. Am. Chem. Soc.* 92, 5231 (1970).
- [19] Burian M., Omelka L., Ondrášová S., Brezová V.: *Monatsh. Chem.* 134, 501 (2003).



## 8 SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK A SYMBOLŮ

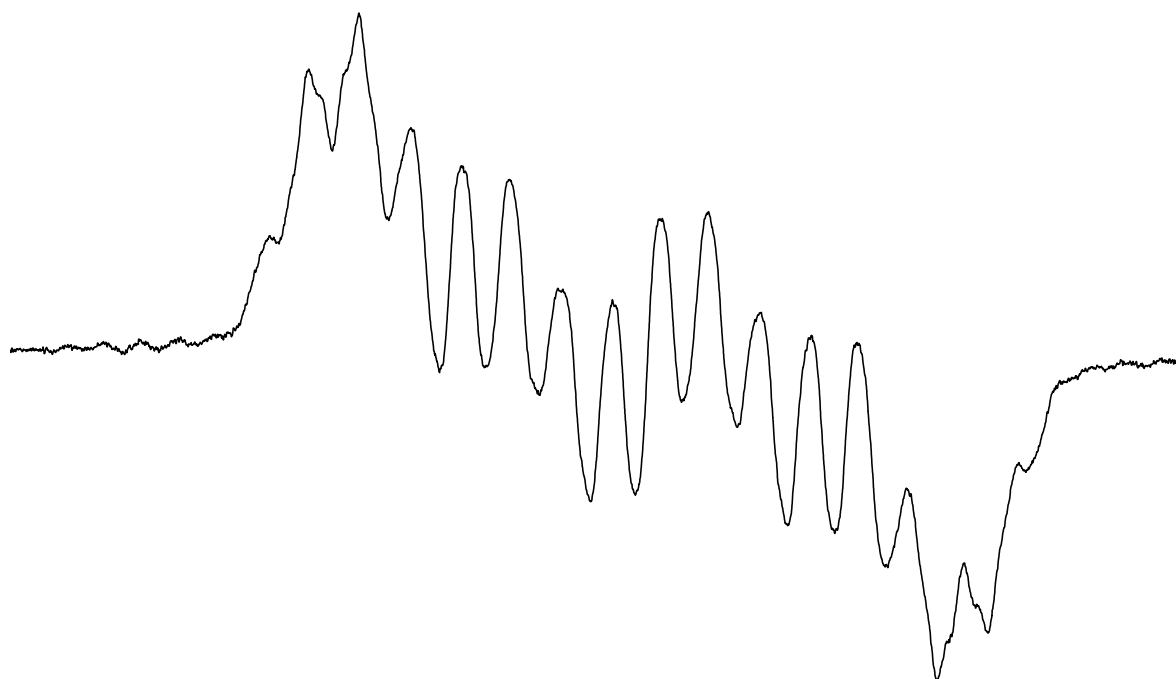
2,6-DTB-4-MF	2,6-di- <i>terc</i> -butyl-4-methylfenol
2,4,6-TMF	2,4,6-trimethylfenol
3,4,5-TMF	3,4,5-trimethylfenol
3-Cl-PBK	3-chlorperoxybenzoová kyselina
PbO <sub>2</sub>	oxid olovičitý
NB	nitrosobenzen
NT	nitrosotoluen
3-CINB	1,3,5-trichlor-2-nitrosobenzen
NODFA	4-nitroso- <i>N</i> -fenylanilin
ND	nitrosoduren
NODMA	<i>N,N</i> -dimethyl-4-nitrosoanilin
TBNB	1,3,5-tri- <i>terc</i> -butyl-2-nitrosobenzen
$\vec{\mu}$	magnetický dipólový moment
$g$	Landeho faktor
$\beta$	Bohrův magneton
$e$	elementární náboj
$m_e$	hmotnost elektronu
$B$	indukce magnetického pole
$E$	energie
$h$	Planckova konstanta
$\hbar$	modifikovaná Planckova konstanta
$\nu$	frekvence elektromagnetického záření
$M_S$	spinové číslo elektronu
$M_I$	spinové číslo jádra
$\vec{S}$	spinový moment hybnosti
$a_0$	konstanta hyperjemné interakce
Hz	hertz
T	tesla
J	joule

## 9 SEZNAM PŘÍLOH

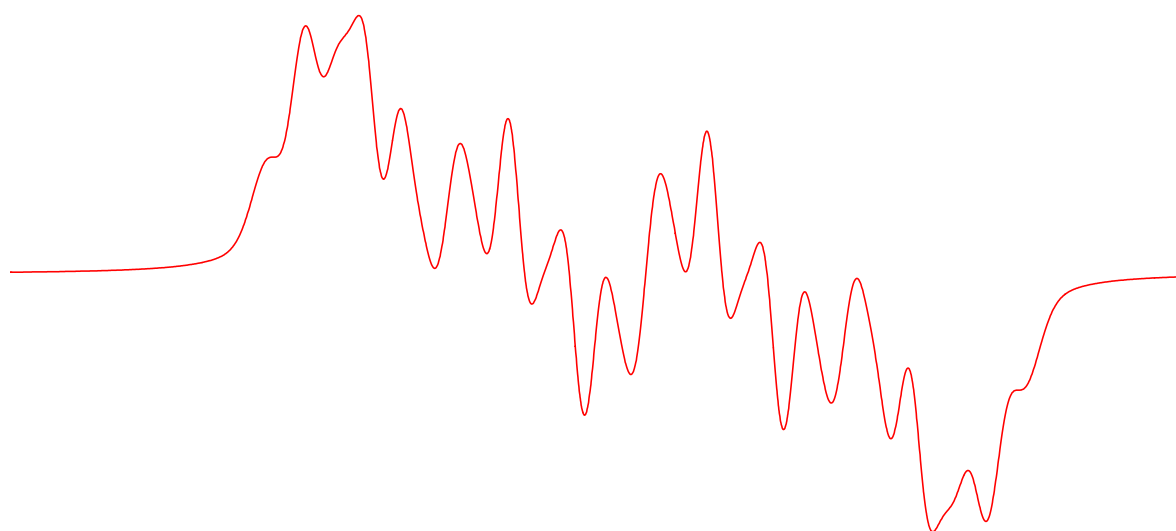
<b>Obr. 9.1</b>	Experimentální a simulované spektrum pozorované v systému 2,6-DTB-4-MF <b>1a</b> + NB <b>3a</b> + PbO <sub>2</sub> .	43
<b>Obr. 9.2</b>	Experimentální a simulované spektrum pozorované v systému 2,6-DTB-4-MF <b>1a</b> + NT <b>3b</b> + PbO <sub>2</sub> .	44
<b>Obr. 9.3</b>	Experimentální a simulované spektrum pozorované v systému 2,6-DTB-4-MF <b>1a</b> + 3-CINB <b>3c</b> + PbO <sub>2</sub> .	45
<b>Obr. 9.4</b>	Experimentální a simulované spektrum pozorované v systému 2,6-DTB-4-MF <b>1a</b> + NODFA <b>3d</b> + PbO <sub>2</sub> .	46
<b>Obr. 9.5</b>	Experimentální a simulované spektrum pozorované v systému 2,6-DTB-4-MF <b>1a</b> + ND <b>3e</b> + PbO <sub>2</sub> .	47
<b>Obr. 9.6</b>	Experimentální spektrum pozorované v systému 2,6-DTB-4-MF <b>1a</b> + NODMA <b>3f</b> + PbO <sub>2</sub> .	48
<b>Obr. 9.7</b>	Experimentální spektrum pozorované v systému 2,6-DTB-4-MF <b>1a</b> + 2,4,6-TBNB <b>3g</b> + PbO <sub>2</sub> .	48
<b>Obr. 9.8</b>	Experimentální a simulované spektrum pozorované v systému 2,4,6-TMF <b>1b</b> + NB <b>3a</b> + PbO <sub>2</sub> .	49
<b>Obr. 9.9</b>	Experimentální a simulované spektrum pozorované v systému 3,4,5-TMF <b>2d</b> + NB <b>3a</b> + PbO <sub>2</sub> .	50
<b>Obr. 9.10</b>	Experimentální a simulované spektrum pozorované v systému sekundární amin <b>9a</b> + 3-Cl-PBK.	52
<b>Obr. 9.11</b>	Experimentální a simulované spektrum pozorované v systému sekundární amin <b>9b</b> + 3-Cl-PBK.	53
<b>Obr. 9.12</b>	Experimentální a simulované spektrum pozorované v systému sekundární amin <b>9c</b> + 3-Cl-PBK.	54
<b>Obr. 9.13</b>	Experimentální a simulované spektrum pozorované v systému sekundární amin <b>9d</b> + 3-Cl-PBK.	55
<b>Obr. 9.14</b>	Experimentální a simulované spektrum pozorované v systému sekundární amin <b>9e</b> + 3-Cl-PBK.	56
<b>Obr. 9.15</b>	Experimentální a simulované spektrum pozorované v systému sekundární amin <b>11a</b> + 3-Cl-PBK.	57
<b>Obr. 9.16</b>	Experimentální a simulované spektrum pozorované v systému sekundární amin <b>11b</b> + 3-Cl-PBK.	58
<b>Obr. 9.17</b>	Experimentální a simulované spektrum pozorované v systému sekundární amin <b>11c</b> + 3-Cl-PBK.	59

## **PŘÍLOHY**

### Experiment

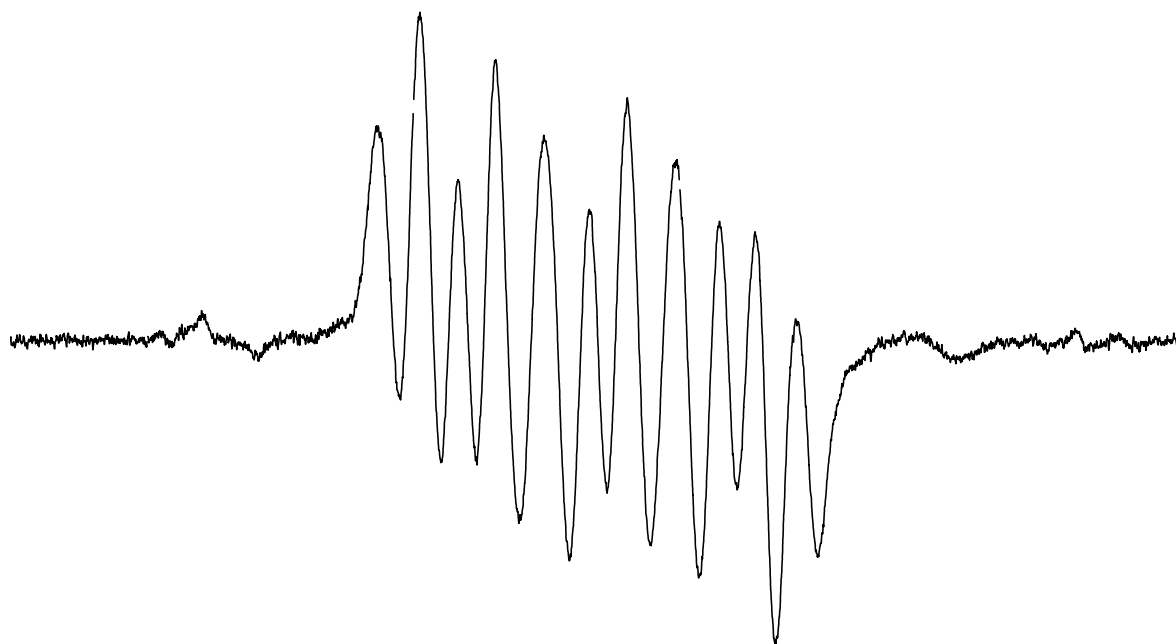


### Simulace

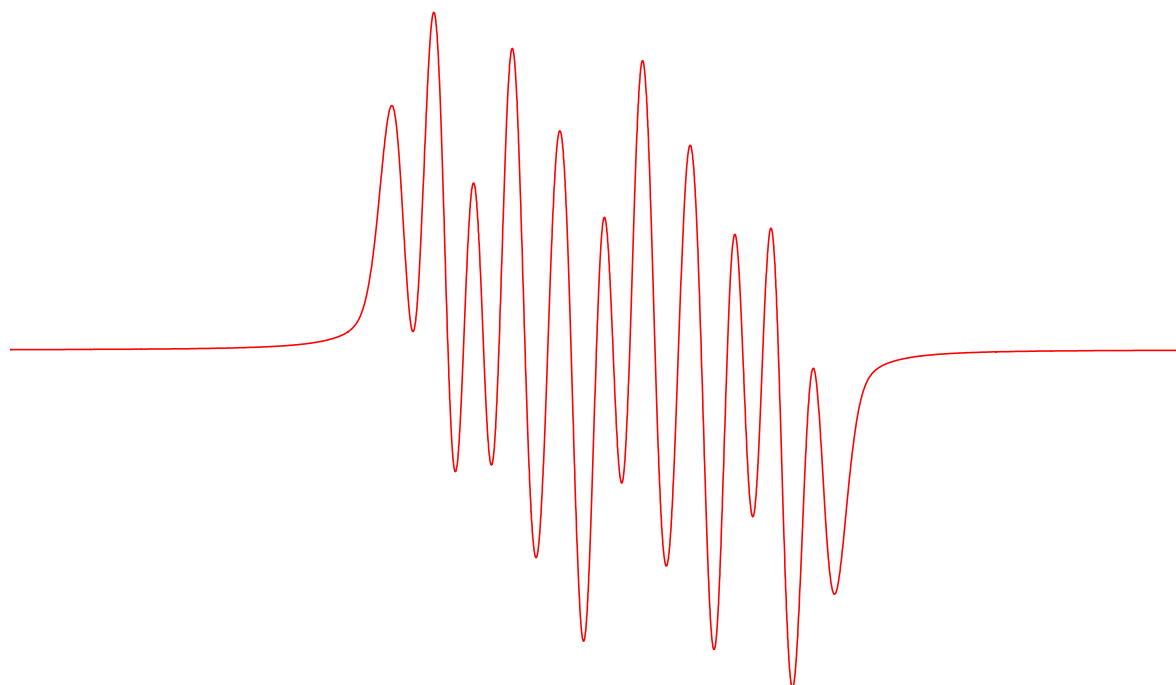


**Obr. 9.1** Experimentální a simulované spektrum pozorované v systému 2,6-DTB-4-MF **1a** + NB **3a** +  $PbO_2$ .

## Experiment

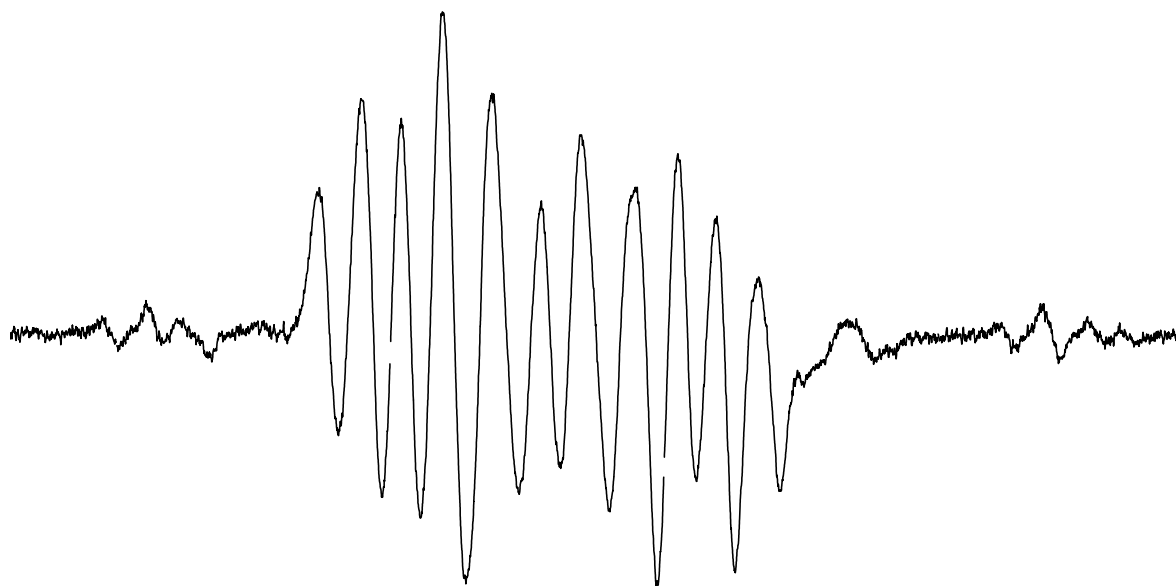


## Simulace

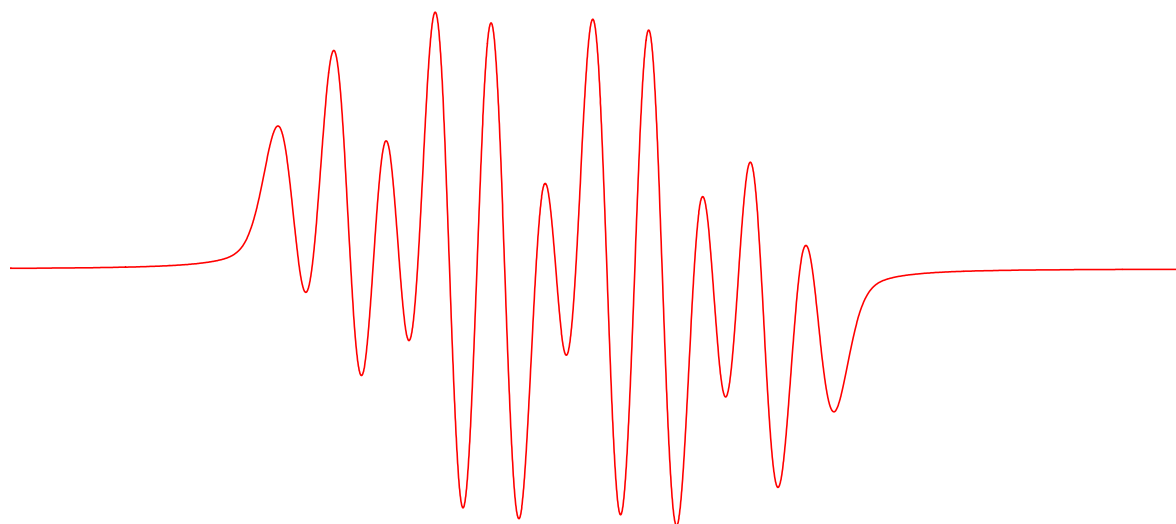


**Obr. 9.2** Experimentální a simulované spektrum pozorované v systému 2,6-DTB-4-MF **1a** + NT **3b** + PbO<sub>2</sub>.

## Experiment

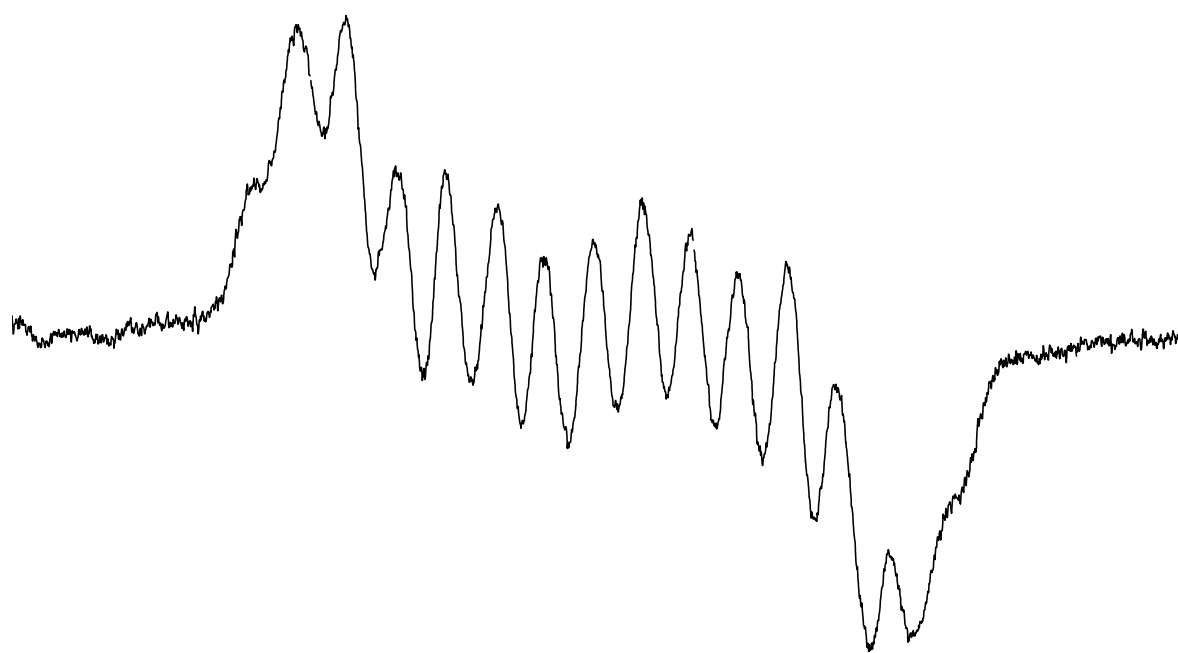


## Simulace

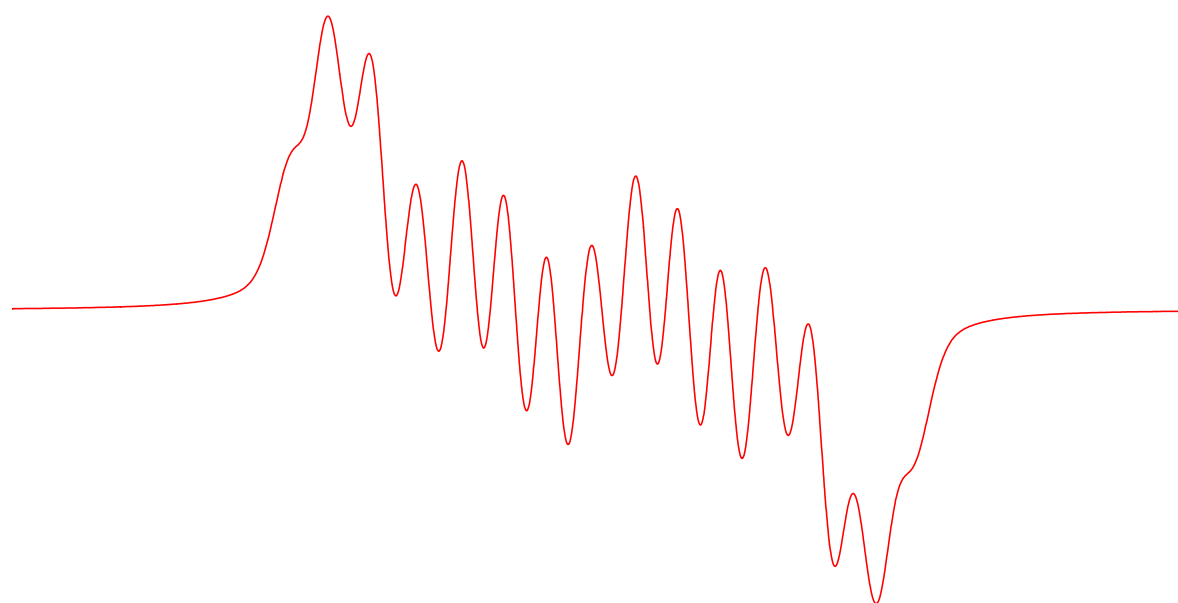


**Obr. 9.3** Experimentální a simulované spektrum pozorované v systému 2,6-DTB-4-MF **1a** + 3-CINB **3c** +  $PbO_2$ .

### Experiment

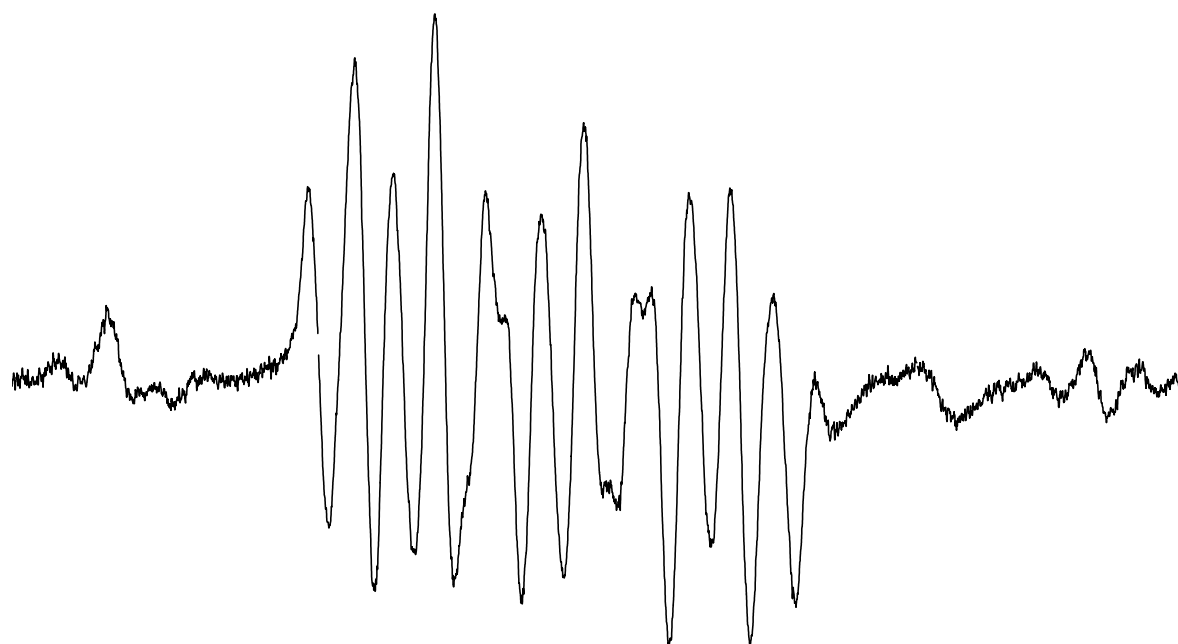


### Simulace

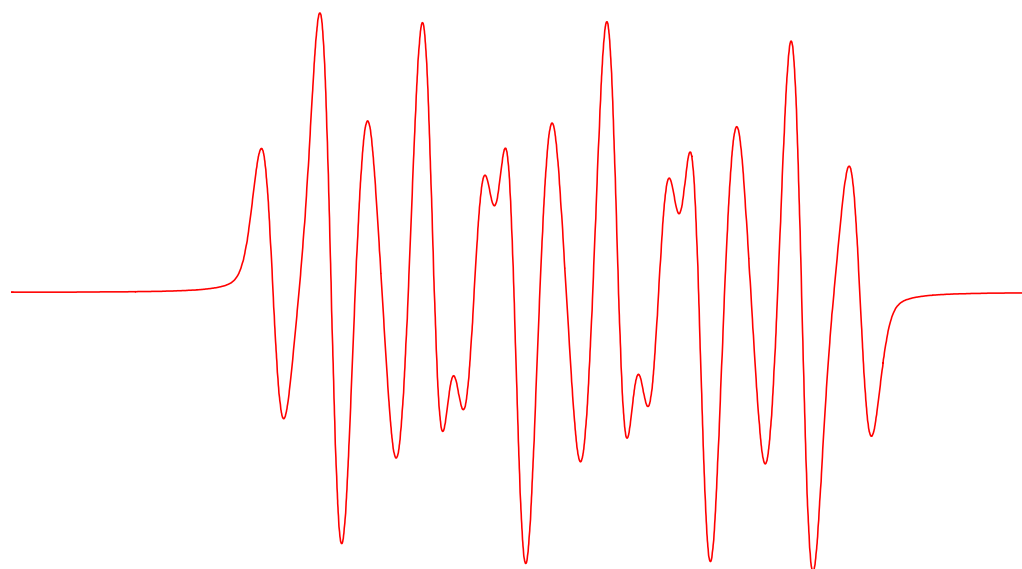


**Obr. 9.4** Experimentální a simulované spektrum pozorované v systému 2,6-DTB-4-MF **1a** + NODFA **3d** + PbO<sub>2</sub>.

## Experiment



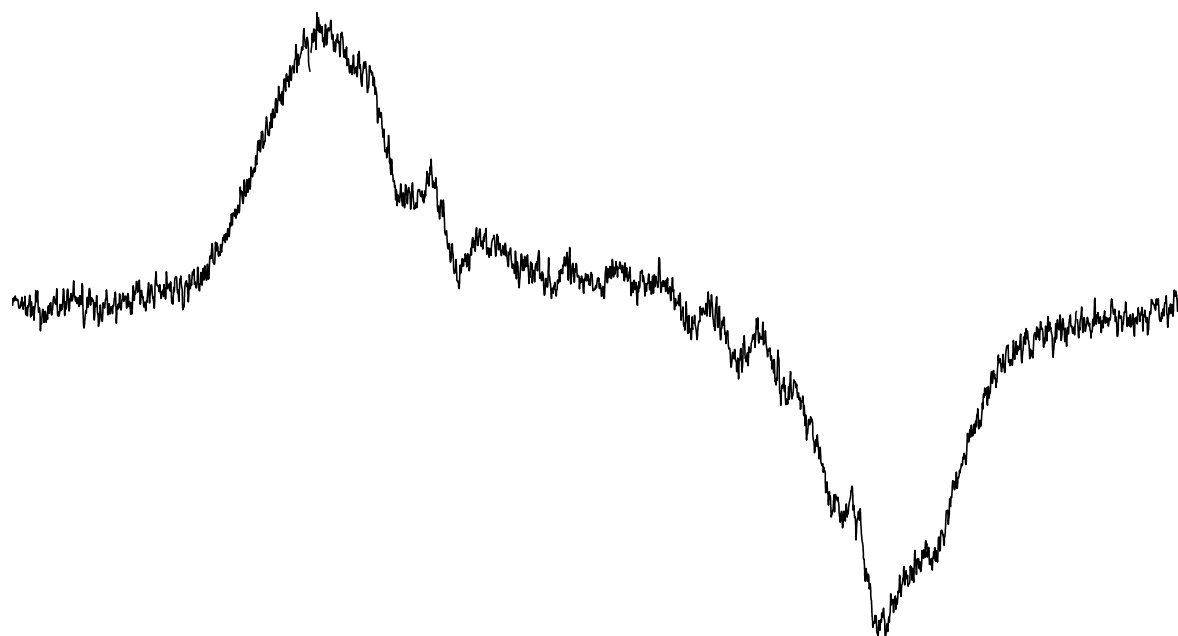
## Simulace



**Obr. 9.5** Experimentální a simulované spektrum pozorované v systému 2,6-DTB-4-MF **1a** + ND **3e** + PbO<sub>2</sub>.



## Experiment



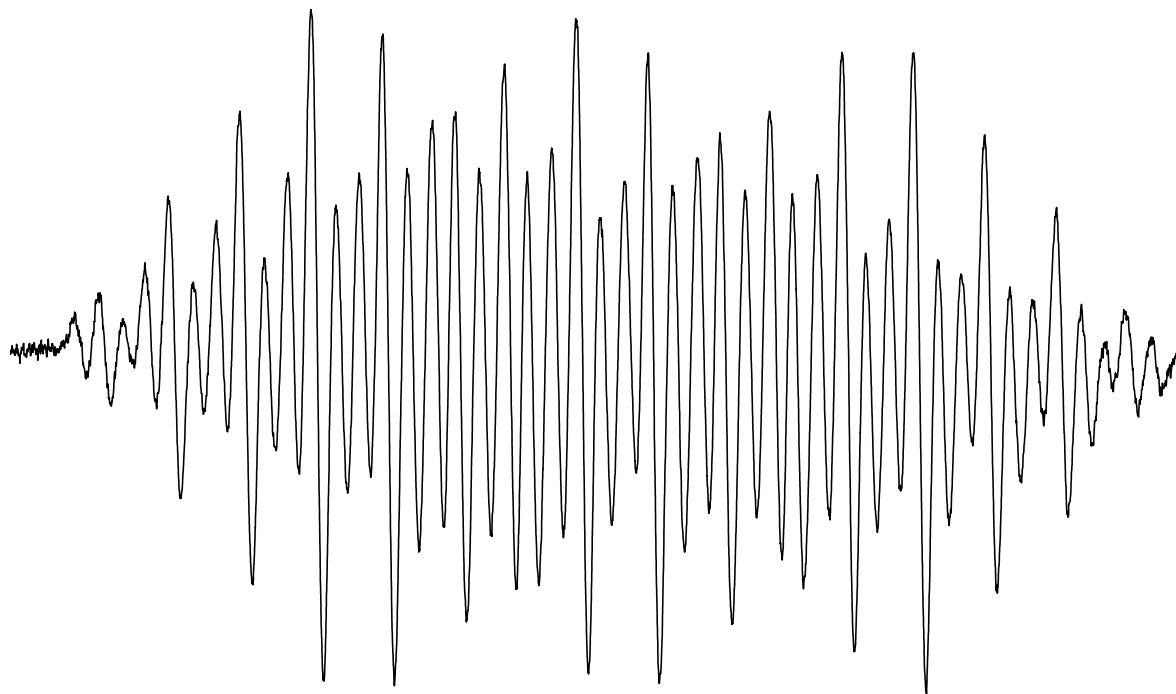
**Obr. 9.6** Experimentální spektrum pozorované v systému 2,6-DTB-4-MF **1a** + NODMA **3f** +  $PbO_2$ .

## Experiment

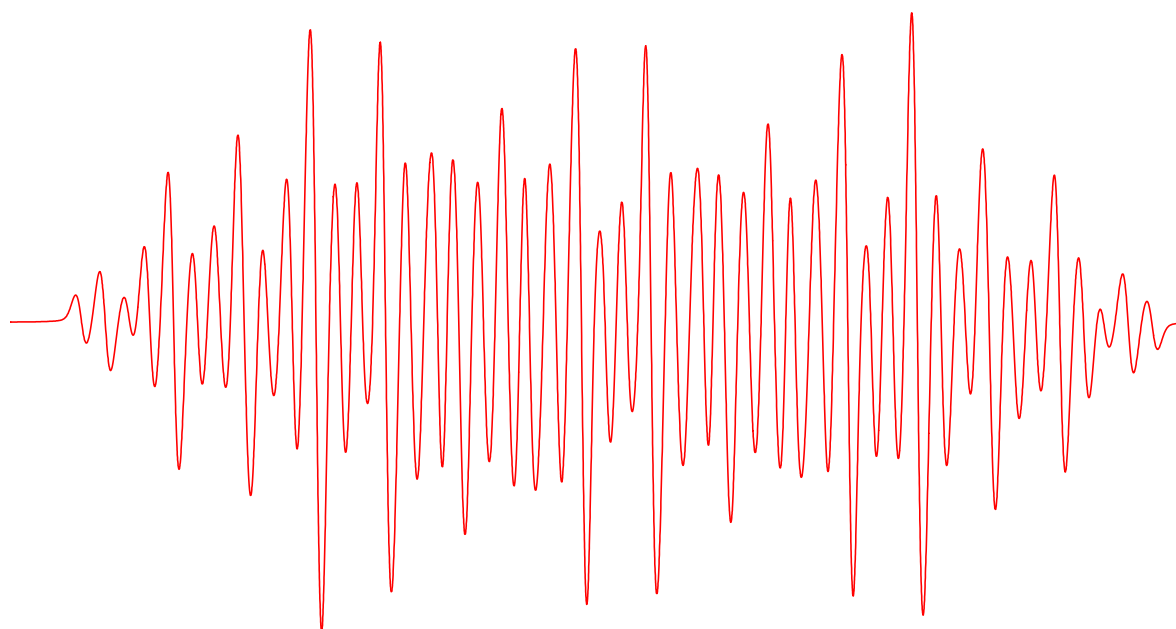


**Obr. 9.7** Experimentální spektrum pozorované v systému 2,6-DTB-4-MF **1a** + 2,4,6-TBNB **3g** +  $PbO_2$ .

## Experiment

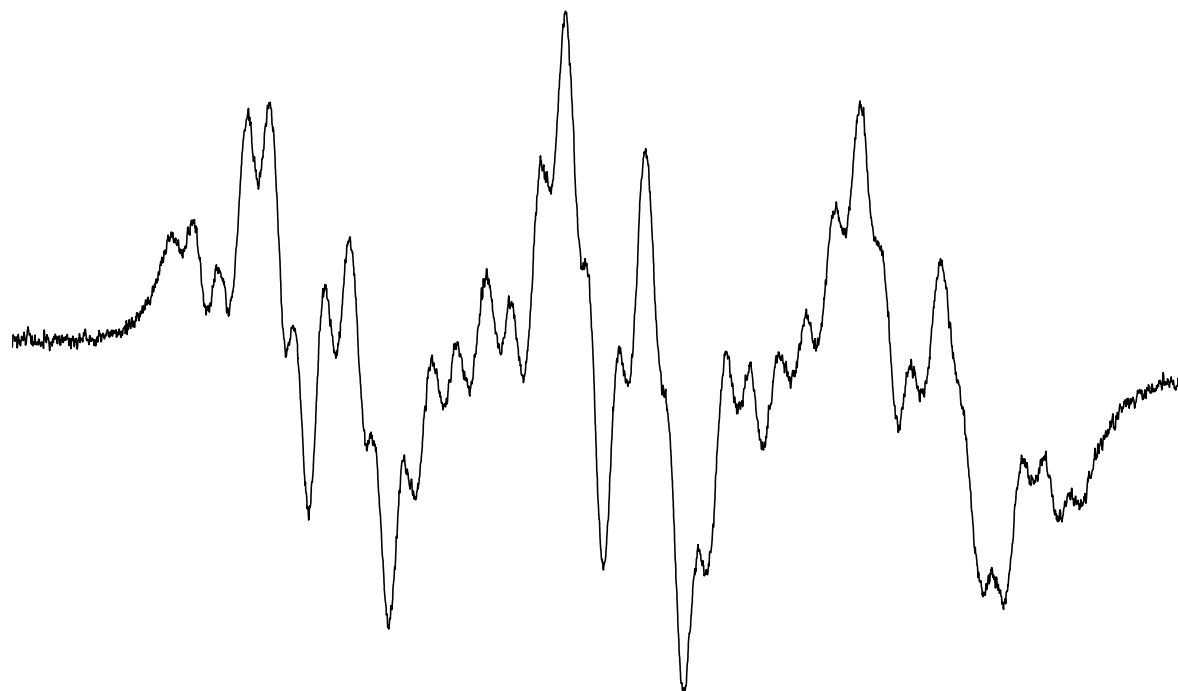


## Simulace

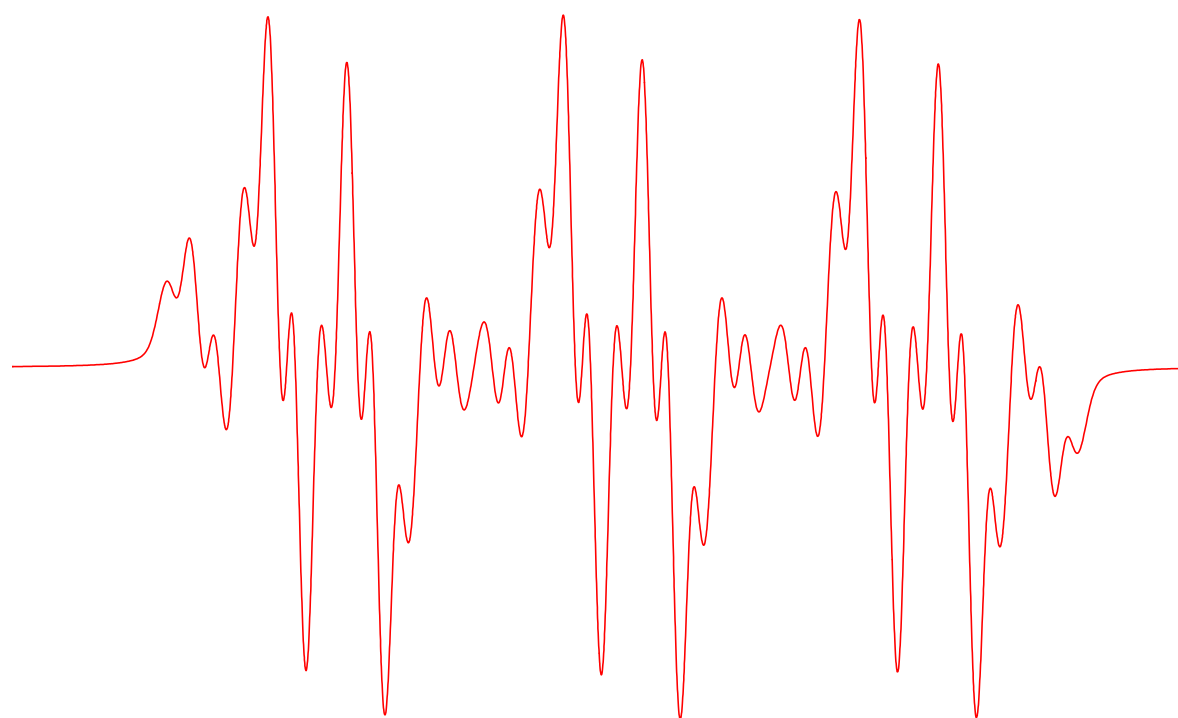


**Obr. 9.8** Experimentální a simulované spektrum pozorované v systému 2,4,6-TMF **1b** + NB **3a** +  $PbO_2$ .

### Experiment

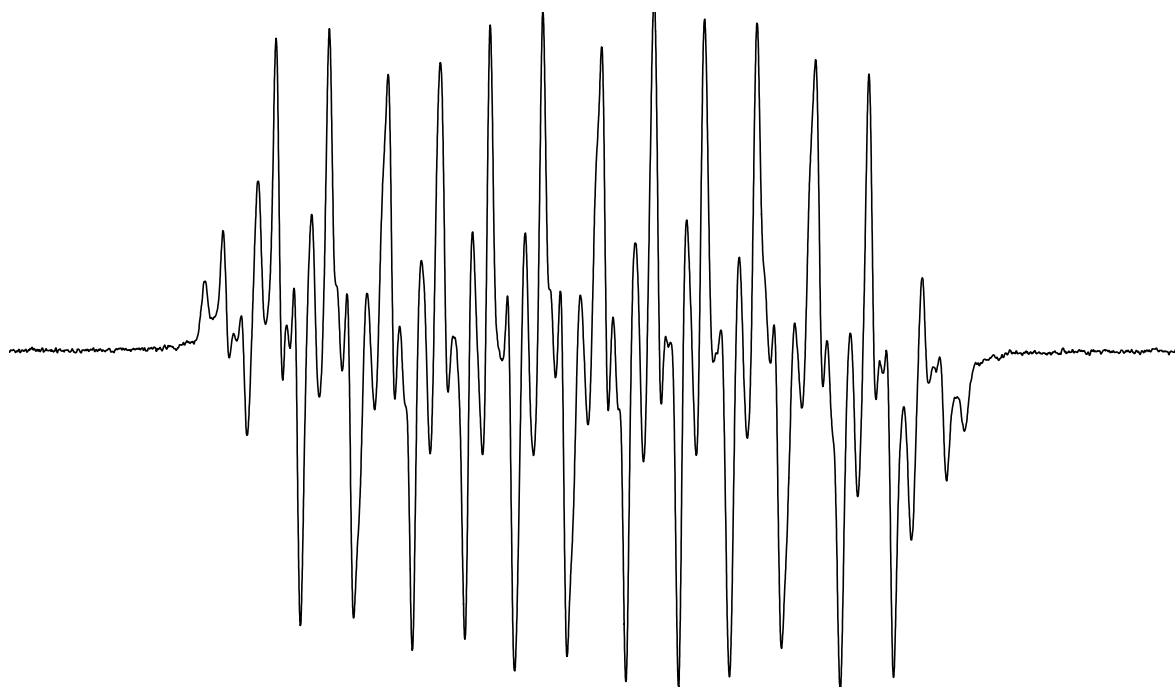


### Simulace

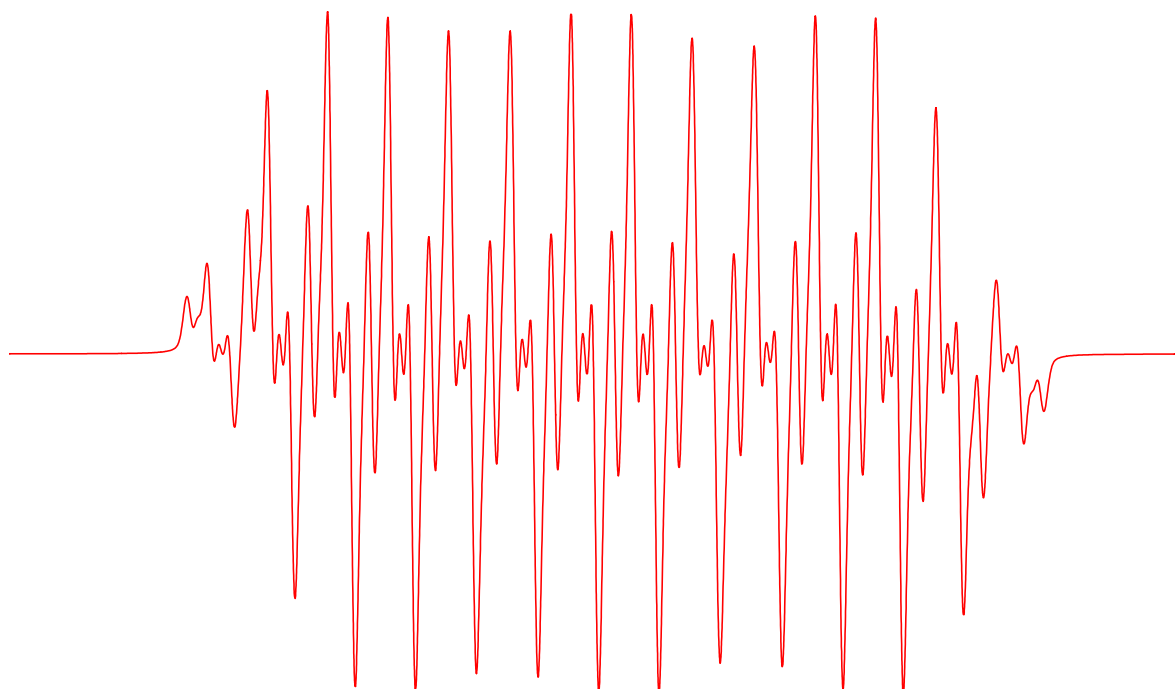


**Obr. 9.9** Experimentální a simulované spektrum pozorované v systému 3,4,5-TMF **2d** + NB **3a** + PbO<sub>2</sub>.

## Experiment



## Simulace

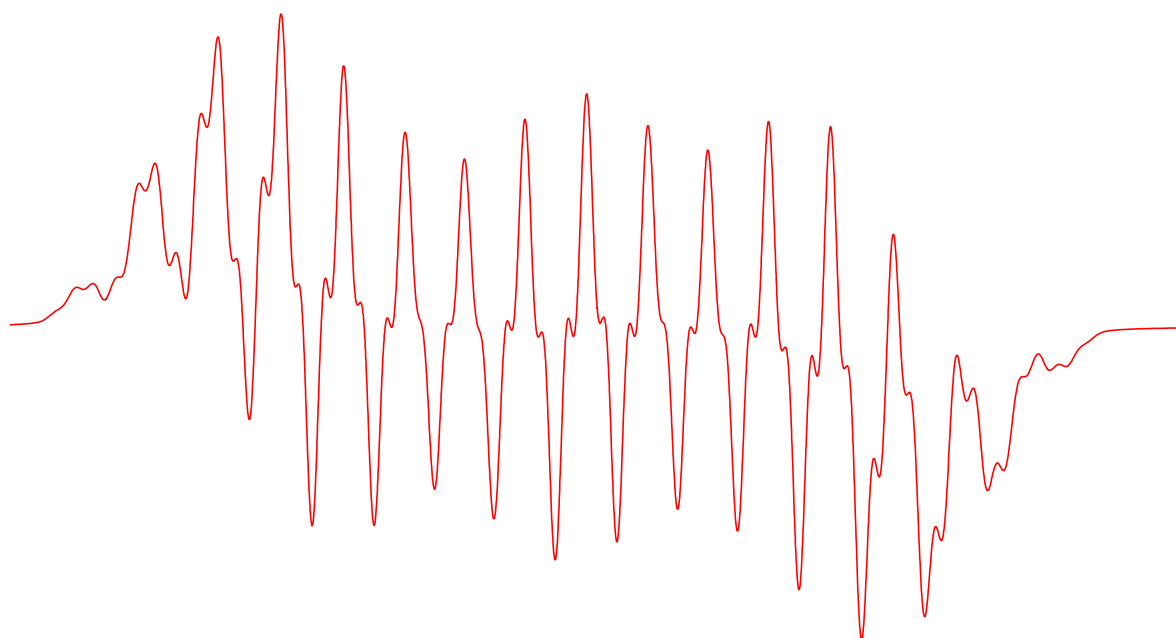


**Obr. 9.10** Experimentální a simulované spektrum pozorované v systému sekundární amin **9a** + 3-Cl-PBK.

## Experiment

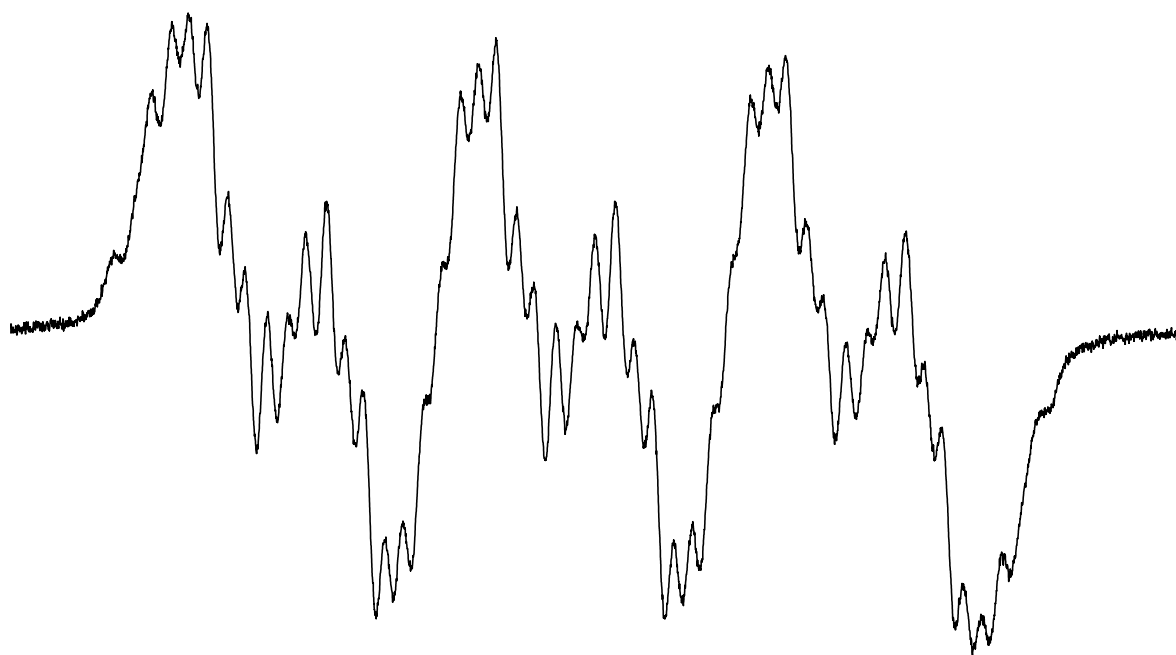


## Simulace

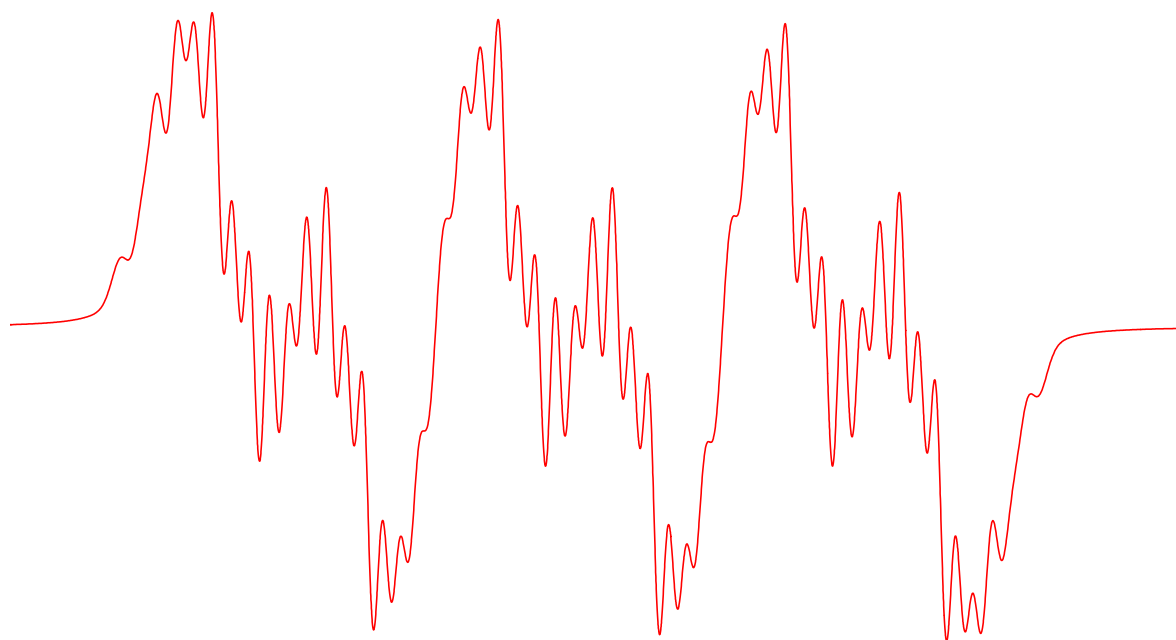


**Obr. 9.11** Experimentální a simulované spektrum pozorované v systému sekundární amin **9b** + 3-Cl-PBK.

### Experiment

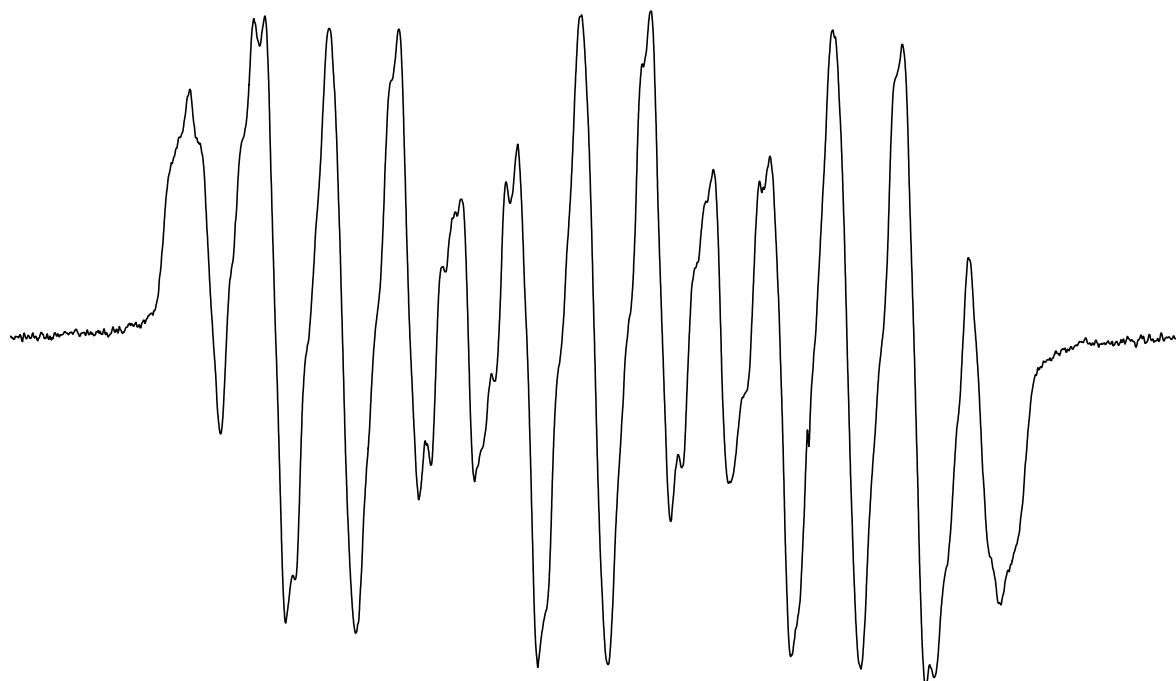


### Simulace

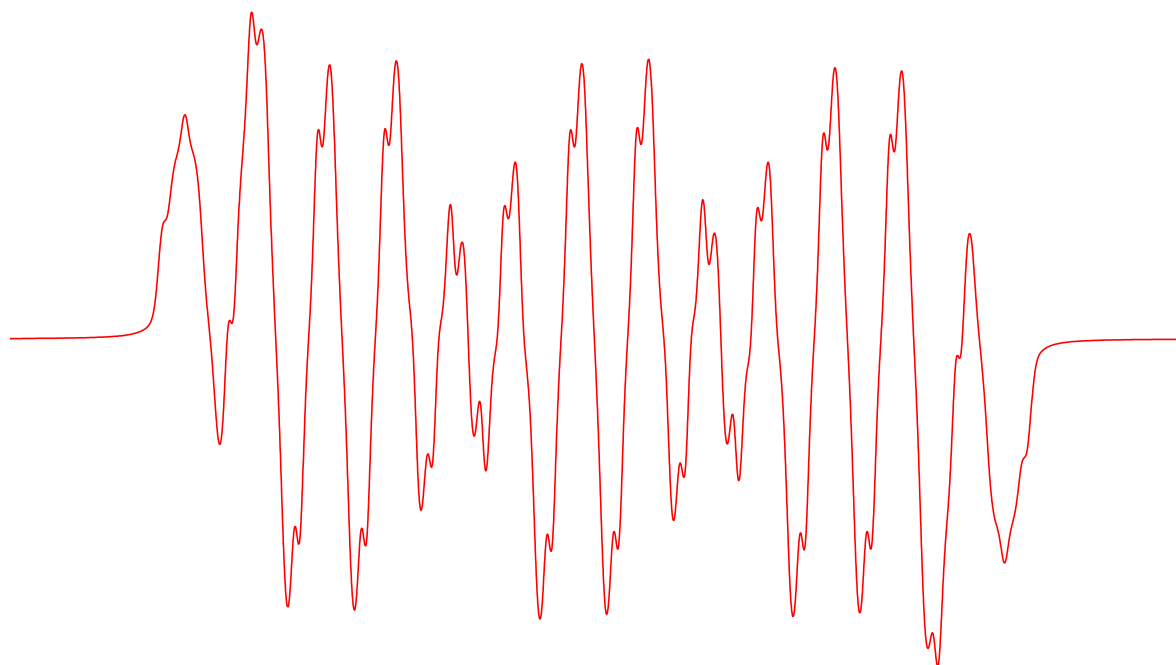


**Obr. 9.12** Experimentální a simulované spektrum pozorované v systému sekundární amin **9c** + 3-Cl-PBK.

### Experiment

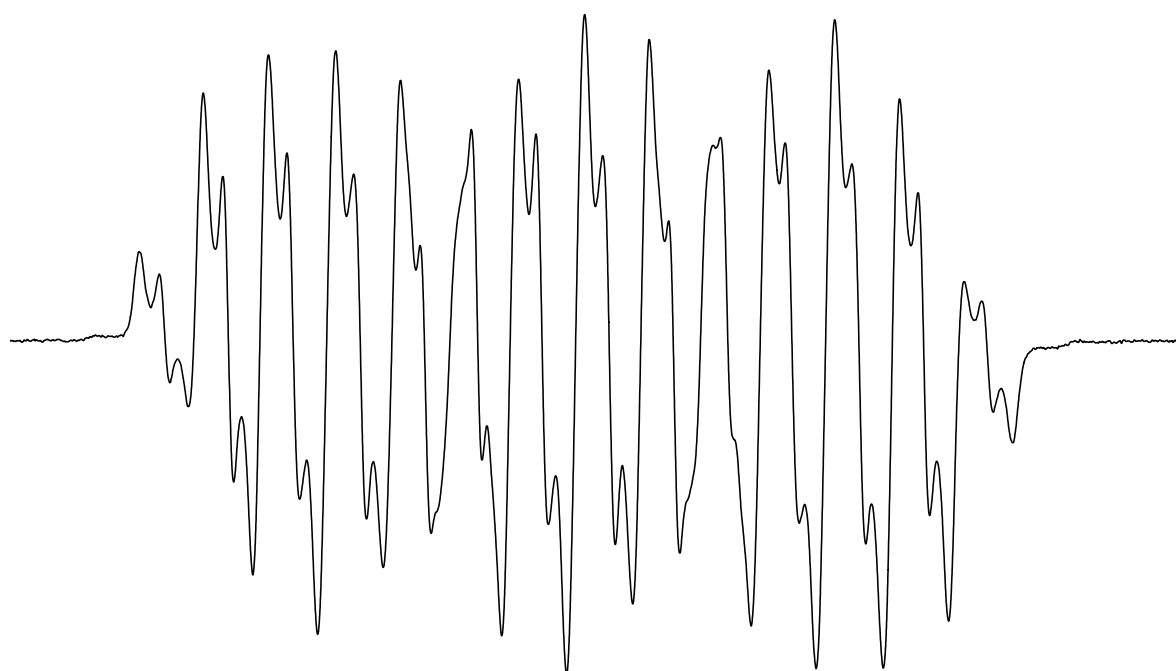


### Simulace

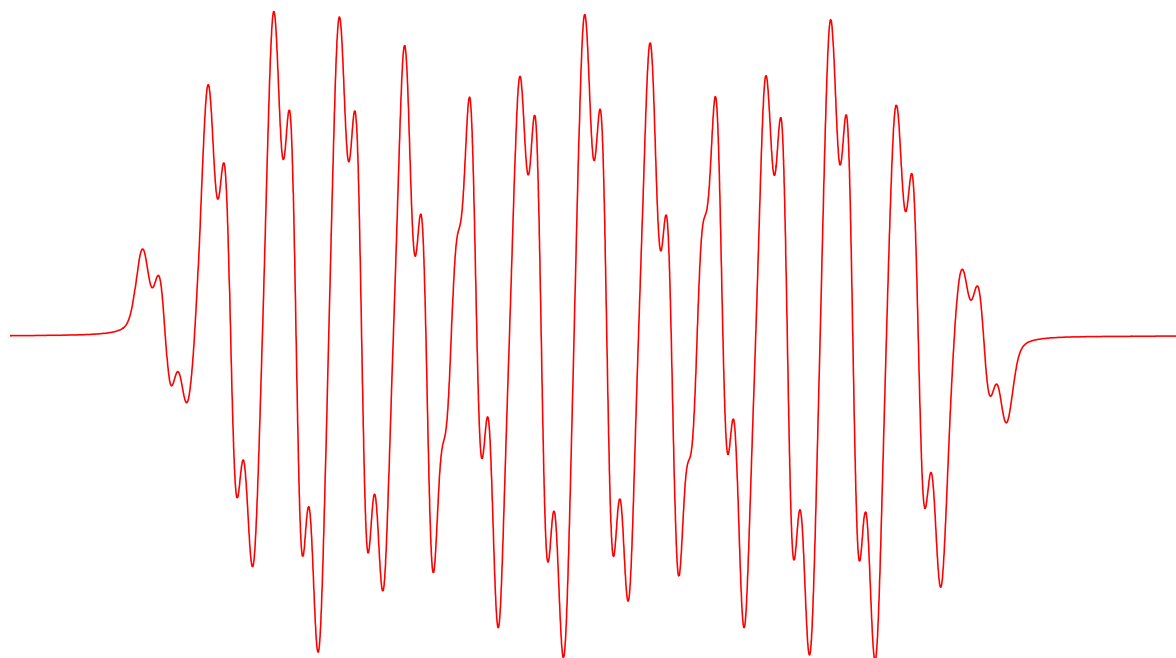


**Obr. 9.13** Experimentální a simulované spektrum pozorované v systému sekundární amin **9d** + 3-Cl-PBK.

## Experiment



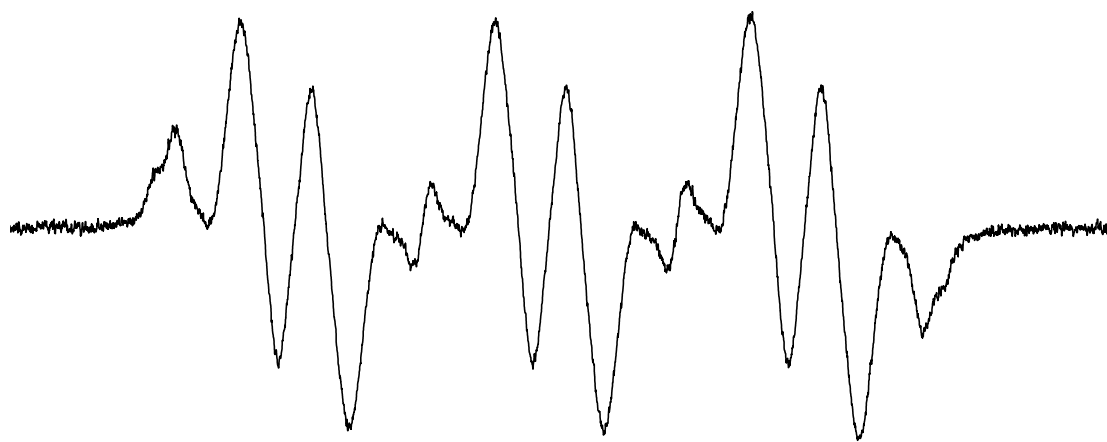
## Simulace



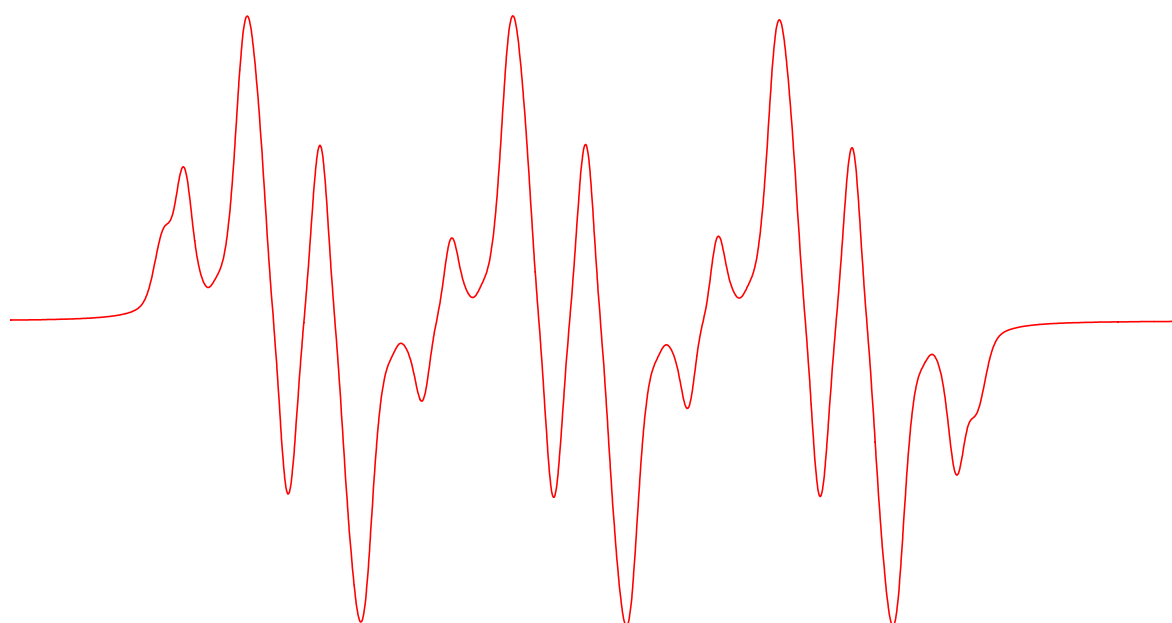
**Obr. 9.14** Experimentální a simulované spektrum pozorované v systému sekundární amin **9e** + 3-Cl-PBK.



## Experiment

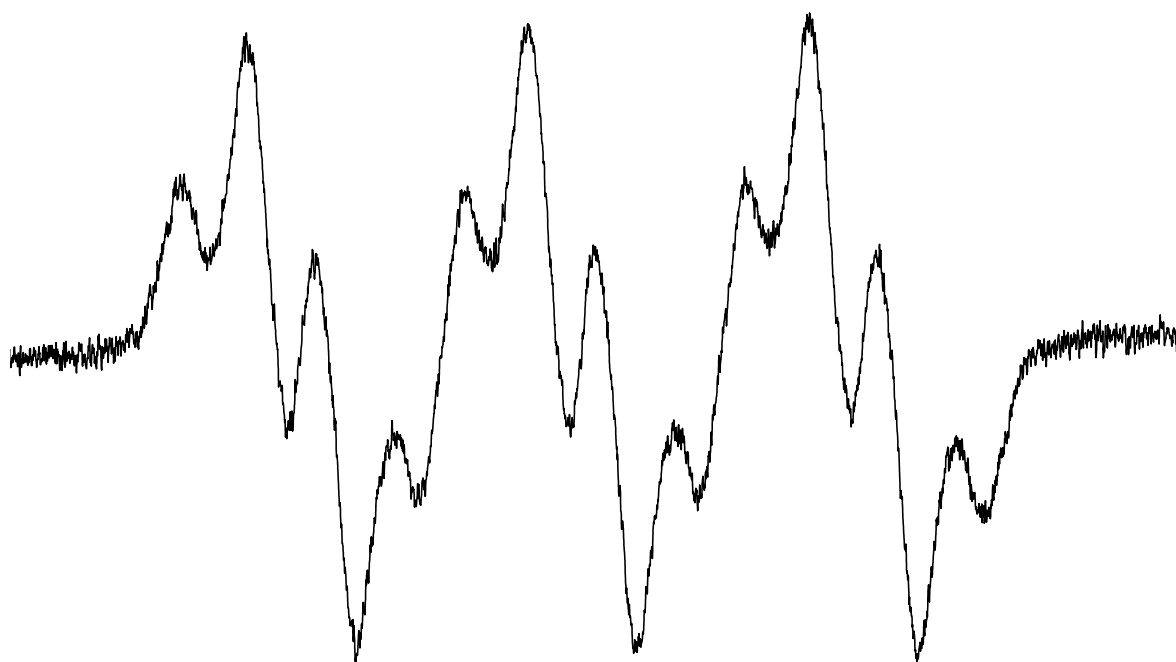


## Simulace

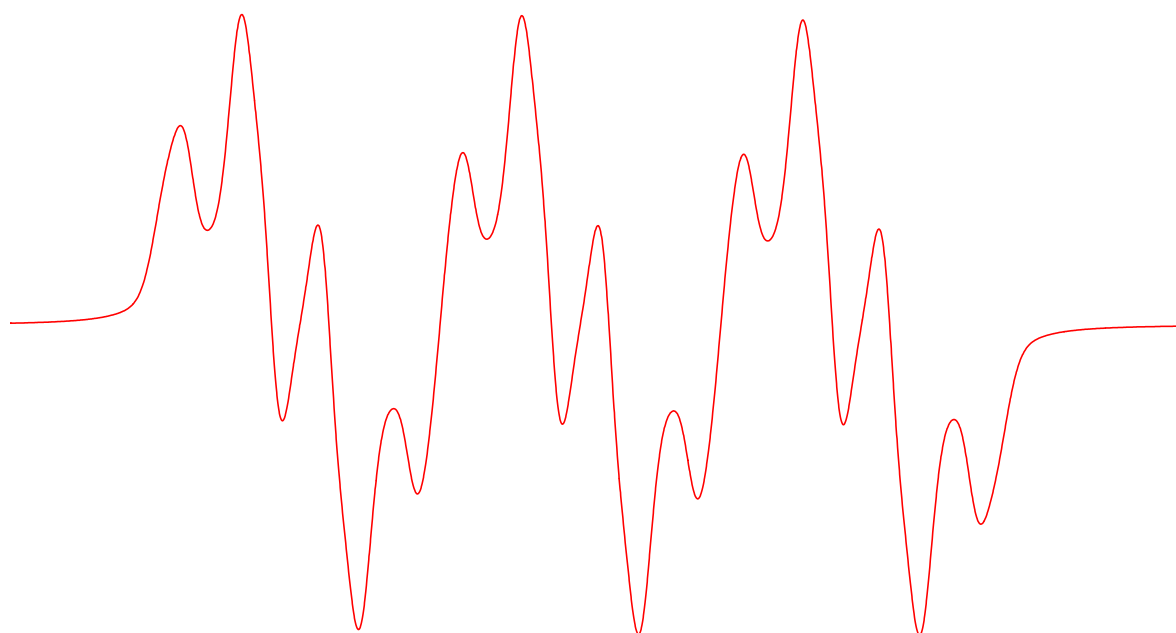


**Obr. 9.15** Experimentální a simulované spektrum pozorované v systému sekundární amin *11a* + 3-Cl-PBK.

### Experiment

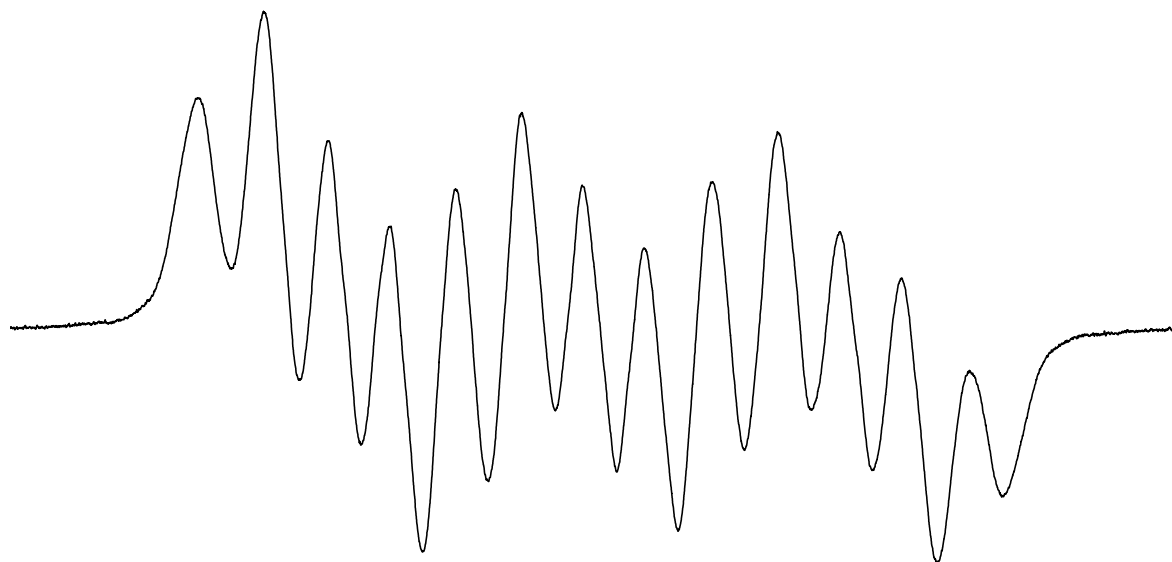


### Simulace

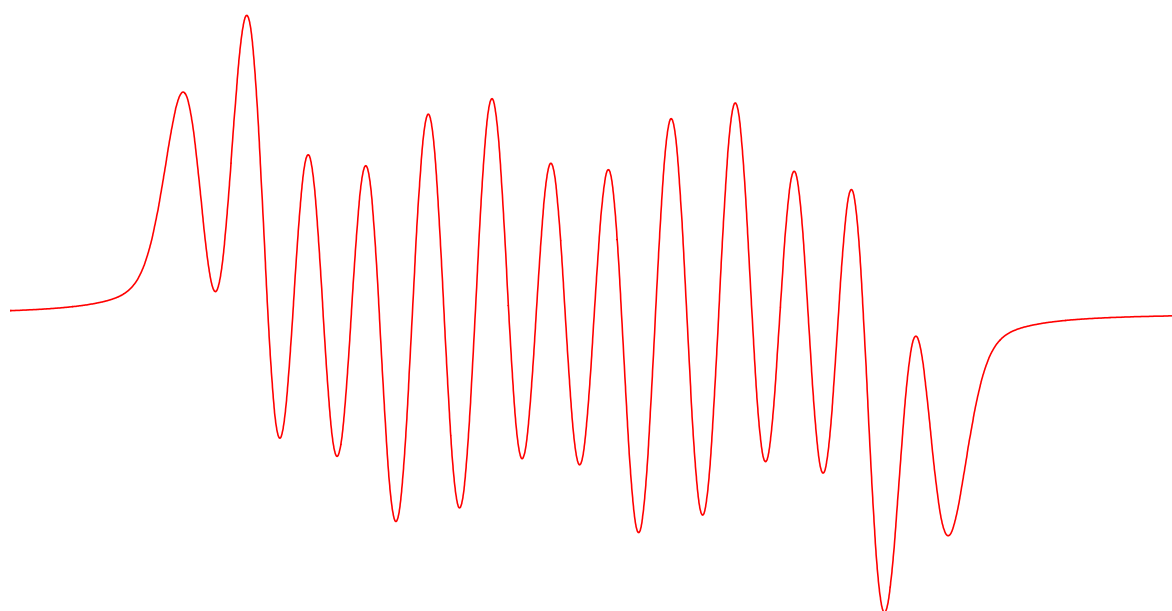


**Obr. 9.16** Experimentální a simulované spektrum pozorované v systému sekundární amin **11b** + 3-Cl-PBK.

### Experiment



### Simulace



**Obr. 9.17** Experimentální a simulované spektrum pozorované v systému sekundární amin **11c** + 3-Cl-PBK.