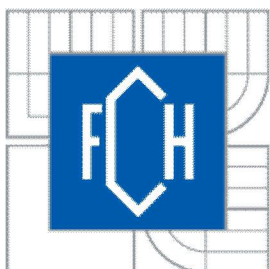


VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ  
BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY



FAKULTA CHEMICKÁ  
ÚSTAV FYZIKÁLNÍ A SPOTŘEBNÍ CHEMIE

FACULTY OF CHEMISTRY  
INSTITUTE OF PHYSICAL AND APPLIED CHEMISTRY

# RADIKÁLOVÉ REAKCE ROZPADU N-H, O-H A O-O VAZEB ÚČINKEM HOMOGENNÍCH A HETEROGENNÍCH REDOX ČINIDEL.

RADICAL REACTIONS OF THE DECOMPOSITION OF N-H, O-H AND O-O BONDS  
INITIATED BY HOMOGENEOUS AND HETEROGENEOUS REDOX AGENTS

DISERTAČNÍ PRÁCE  
DOCTORAL THESIS

AUTOR PRÁCE  
AUTHOR

Ing. PETR MAJZLÍK

VEDOUCÍ PRÁCE  
SUPERVISOR

prof. Ing. LADISLAV OMELKA, DrSc.





## ABSTRAKT

Disertační práce byla zaměřena na EPR studium redox reakcí vybraných typů fenolů, sekundárních aminů a diperoxidických sloučenin. V rámci studia bylo použito několik redox činidel a práce probíhala jak v nepolárních tak i v malé míře v polárních rozpouštědlech. EPR spektra generovaných radikálových produktů byla interpretována na základě spektrální simulace. Studium radikálových reakcí za účasti fenolů bylo přednostně zaměřeno na chování *para* metyl substituovaných fenolů za účelem posouzení lability tohoto substituentu ve vztahu k použitému redox činidlu. Byla prokázána tendence k odštěpení vodíku z *para* metyl substituentu, jako paralelního mechanismu k odštěpení vodíku z fenolické OH skupiny. Vznikající benzylové radikály byly nepřímo detekovány ve formě aduktů s aromatickými nitroso sloučeninami. Tyto adukty podléhají následným přeměnám, vedoucím k tvorbě nových typům fenoxylových radikálů. Studium rozpadu NH vazeb bylo provedeno na skupině N,N'-*para*fenylendiaminů, 1-anilino-1-fenylpentan-3-onů a amino substituovaných 1,3-dimethyluracilů. Oxidací s 3-chloroperoxybenzoovou kyselinou byly od uvedených struktur připraveny příslušné nitroxylové radikály. V případě 1-anilino-1-fenylpentan-3-onů byly oxidací s PbO<sub>2</sub> připraveny aminylové radikály, kterých přítomnost byla prokázána metodou spin-trappingu s nitrosobenzenem. V rámci studia rozpadu peroxidických –O–O– vazeb byly metodou spin-trappingu sledovány kyslíkaté radikály, generované z diperoxidických sloučenin typu Luperoxidů v přítomnosti vybraných redox činidel. Z analýzy EPR spekter vyplývá, že primární alkoxylové radikály pravděpodobně podléhají fragmentaci, která v přítomnosti kyslíku vede ke vzniku sekundárních alkoxylových radikálů. Vznik kyslíkatých radikálů v průběhu rozkladu byl nepřímo potvrzen v přítomnosti modelových fenolických sloučenin, kdy v důsledku abstrakce vodíku z fenolické OH skupiny těmito radikály dochází k tvorbě fenoxylových radikálů

## ABSTRACT

The Ph.D. thesis was focused on EPR study of redox reactions of selected types of phenols, secondary amines and diperoxy compounds. Within the study some redox agents were employed in nonpolar, in some special cases also in polar solvents. EPR spectra of generated radical products were interpreted using spectral simulation. Study of radical reactions under participation of phenols was preferentially concentrated on the behavior of *para* methyl substituted phenols, where the instability of this substituent in relation to the applied redox agents was evaluated. The tendency towards the abstraction of hydrogen from methyl group, representing the parallel mechanism to the hydrogen abstraction from phenolic OH group was proved. The generated benzyl radicals were indirectly detected in the form of adducts with aromatic nitroso compounds. These adducts undergo the consecutive transformations, leading to the formation of new types of phenoxy radicals. The study of the decomposition of NH bonds was performed with substituted N,N'-*para*phenylenediamines, 1-anilino-1-phenylpentane-3-ones and amino substituted 1,3-dimethyluracils. By the oxidation with 3-chloroperbenzoic acid the corresponding nitroxide radicals were prepared. In the case of 1-anilino-1-phenylpentane-3-ones the aminyl radicals were prepared by the oxidation with PbO<sub>2</sub>, which existence was evidenced by spin-trapping method with nitrosobenzene. In the framework of the investigation of the decomposition of –O–O– bonds the oxygen centred radicals, generated from peroxidic compounds of Luperox type using selected redox agents were detected by spin-trapping method. The analysis of EPR spectra documented that primary alkoxy radicals undergo the consecutive fragmentation, which leads in the presence of

oxygen to the formation of secondary alkoxy radicals. The generation of oxygen centred radicals during the decomposition was indirectly proved in the presence of model phenolic compounds, where due to the abstraction of hydrogen from phenolic OH group the phenoxy radicals are formed.

Klíčová slova

EPR spektroskopie, fenoxylové radikály, benzylové radikály, nitroxylové radikály, peroxy radikály, spin-trapping

Key words

EPR spectroscopy, phenoxy radicals, benzyl radicals, nitroxide radicals, peroxy radicals, spin-trapping

MAJZLÍK, P. *Radikálové reakce rozpadu N-H, O-H a O-O vazeb účinkem homogenních a heterogenních redox činidel.* . Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2010. 97 s. Vedoucí dizertační práce prof. Ing. Ladislav Omelka, DrSc.

#### Prohlášení

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

.....  
podpis studenta

*Na tomto místě bych velmi rád poděkoval vedoucímu mé disertační práce prof. Ing. Ladislavu Omelkovi, DrSc za všestranné vedení, jeho odborné rady a také za čas, úsilí a energii, které mi věnoval v průběhu celého doktorské studia a samozřejmě i při vypracovávání této disertační práce.*

*Dále bych chtěl také poděkovat všem, kteří mi v průběhu studia pomohli ať už odbornými konzultacemi nebo cennými radami do života.*

*A na závěr bych chtěl poděkovat rodičům, kteří mne v tomto mém „nekonečném“ studiu podporovali.*

1.	<u>ÚVOD</u>	8
2.	<u>CÍLE PRÁCE</u>	9
3.	<u>TEORETICKÁ ČÁST</u>	10
3.1	PRINCIPY MAGNETICKÉ RESONANCE	10
3.2	ELEKTRON A JÁDRO V MAGNETICKÉM POLI	10
3.3	EPR SPEKTRA A INFORMACE Z NICH	12
3.4	G – FAKTOR	14
3.5	HYPERJEMNÉ ŠTĚPENÍ	14
3.6	SPIN-TRAPPING	16
3.6.1	Používané skupiny spin trapů	16
3.6.1.1	Nitrony	16
3.6.1.2	Nitrososloučeniny	17
3.7	RADIKÁLOVÉ PRODUKTY ROZPADU O–O VAZEB	18
3.8	RADIKÁLOVÉ PRODUKTY ROZPADU N–H VAZEB	20
3.9	RADIKÁLOVÉ PRODUKTY ROZPADU O–H VAZEB	24
3.9.1	Fenoxylové radikály	24
4.	<u>EXPERIMENTÁLNÍ POSTUPY</u>	28
4.1	SEZNAM CHEMIKÁLIÍ	28
4.1.1	Rozpouštědla	28
4.1.2	Spin trapy	28
4.1.3	Redox činidla	28
4.1.4	Studované sloučeniny	28
4.1.4.1	Fenoly	28
4.1.4.2	Aminy	28
4.1.4.3	Luperoxidy	28
4.2	RADIKÁLOVÉ REAKCE ROZPADU O–H VAZEB	29
4.2.1	Rozpad O–H vazeb iniciovaný PbO <sub>2</sub>	29
4.2.2	Rozpad O–H vazeb iniciovaný systémem peroxy sloučenina – Co(acac) <sub>2</sub>	29
4.3	RADIKÁLOVÉ REAKCE ROZPADU N–H VAZEB	29
4.3.1	Rozpad N–H vazeb iniciovaný systémem peroxy sloučenina – PbO <sub>2</sub>	29
4.3.2	Rozpad N–H vazeb iniciovaný 3-chlorperoxybenzoovou kyselinou	29
4.3.3	Rozpad N–H vazeb iniciovaný PbO <sub>2</sub>	30
4.4	RADIKÁLOVÉ REAKCE ROZPADU O–O VAZEB	30
4.4.1	Rozpad O–O vazeb iniciovaný PbO <sub>2</sub> , PbO, CoCl <sub>2</sub> , CuCl <sub>2</sub>	30
4.4.2	Rozpad O–O vazeb iniciovaný Co(acac) <sub>2</sub>	30
4.5	METODIKA MĚŘENÍ NA EPR SPEKTROMETRECH SPEKTRANOVA A MINISCOPE MS300	30
5.	<u>VÝSLEDKY A DISKUZE</u>	32

5.1	RADIKÁLOVÉ REAKCE ROZPADU O–H VAZEB .....	32
5.1.1	Monofunkční fenoly .....	32
5.1.1.1	Monofunkční fenoly s para CH <sub>3</sub> skupinou .....	32
5.1.1.2	Monofunkční fenoly s –CH <sub>2</sub> – můstkem v para poloze.....	38
5.1.1.3	Terc-butylmetyl substituované monofunkční fenoly .....	39
5.1.2	Bifunkční fenoly .....	39
5.1.2.1	Ortobisfenoly, ortobifenyldioly .....	39
5.1.2.2	Parabisfenoly .....	40
5.2	RADIKÁLOVÉ REAKCE ROZPADU N–H VAZEB.....	44
5.2.1	N,N' substituované parafenyléndiaminy .....	44
5.2.2	Substituované 1-anilino-1-fenylpentan-3-ony .....	46
5.2.3	Deriváty 1,3-dimetyluracilu .....	50
5.2.3.1	Oxidace s 3-chlorperoxybenzoovou kyselinou .....	51
5.2.3.2	Oxidace s dalšími oxidačními činidly .....	51
5.3	RADIKÁLOVÉ REAKCE ROZPADU O–O VAZEB .....	54
5.3.1	Luperoxidy .....	54
5.3.1.1	Luperox 101.....	54
5.3.1.2	Luperox 256.....	56
5.3.1.3	Luperox 531M80 .....	58
<b>6.</b>	<b><u>ZÁVĚR.....</u></b>	<b>59</b>
6.1	RADIKÁLOVÉ REAKCE ROZPADU O–H VAZEB .....	59
6.2	RADIKÁLOVÉ REAKCE ROZPADU N–H VAZEB.....	59
6.3	RADIKÁLOVÉ REAKCE ROZPADU O–O VAZEB .....	60
<b>7.</b>	<b><u>SUMMARY.....</u></b>	<b>61</b>
7.1	RADICAL REACTION OF DECOMPOSITION O–H BOND.....	61
7.2	RADICAL REACTION OF DECOMPOSITION N–H BOND.....	61
7.3	RADICAL REACTION OF DECOMPOSITION O–O BOND.....	62
<b>8.</b>	<b><u>LITERATURA .....</u></b>	<b>63</b>
<b>9.</b>	<b><u>PŘEHLED PUBLIKAČNÍ ČINNOSTI .....</u></b>	<b>65</b>
<b>10.</b>	<b><u>SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK.....</u></b>	<b>67</b>
<b>11.</b>	<b><u>PŘÍLOHY .....</u></b>	<b>68</b>
11.1	OBRÁZKY EXPERIMENTÁLNÍCH A SIMULOVANÝCH SPEKTER.....	70
11.2	KOPIE PUBLIKOVANÝCH PRACÍ.....	97



## 1. ÚVOD

Jednou z nejdůležitějších skupin reakcí v organické chemii představují reakce, probíhající za účasti molekul s nepárovým elektronem tzv. volných radikálů. Převážná většina tohoto typu částic představuje pouze meziprodukty, které většinou velkou rychlostí zanikají. To je příčinou toho, že jejich přímá spektrální detekce není možná. Z metod které jsou efektivně schopny detekovat přítomnost volných radikálů jednoznačně dominuje EPR spektroskopie. Ta je ve všeobecnosti nejpoužívanější spektrální metodou pro studium charakteru radikálových meziproduktů. Existuje pouze několik typů volných radikálů, které je možné připravit ve formě stabilních sloučenin. Mezi ně patří např. stabilní radikál DPPH (2,2'-difenyl-1-pikrylhydrazyl). Mezi radikálovými reakcemi představují zvláštní skupiny reakcí ty, u nichž ke generaci více či méně stabilních radikálů dochází v důsledku přenosu vodíkového atomu, tzv. H-transferu, z vhodně zvoleného substrátu na generující činidlo. Tento proces přenosu vodíku se může uskutečňovat buď formou homolytického štěpení X-H vazby (X = vodíkový donor), nebo se může uskutečňovat ve dvou následných krocích, kde první krok představuje vznik kationradikálu  $[X-H]^{+\bullet}$  po kterém následuje druhý krok, odštěpení  $H^+$  iontu. Zatím co první typ štěpení X-H vazby je typický například pro reakce H-donorů s peroxylovými a alkoxylovými radikály, stabilním radikálem DPPH a pod., druhý typ štěpení nastává v případě působení nejrůznějších redox činidel na H-donory. Radikálové produkty, vznikající v průběhu reakce přenosu vodíku, mohou vstupovat do celé řady následných reakcí, zejména rekombinačních, což znesnadňuje jejich detekci metodou EPR spektroskopie. Abychom se vyhnuli aplikaci často velmi nákladných měřících technik (průtoková technika, měření při nízkých teplotách), byla na konci 60. let minulého století objevena metoda nepřímého EPR stanovení radikálových meziproduktů. Podstatou této metody, známé pod názvem spin-trapping, je převedení nestabilního radikálu jeho adicí s vhodně zvolenými sloučeninami tzv. spin trapy na radikálové adukty, které mají charakter stabilních radikálů. Na základě analýzy EPR spekter radikálových aduktů je možné vyslovit závěry o charakteru adovaných radikálů, což následně vytváří předpoklady pro interpretaci mechanismu radikálových procesů přenosu vodíku ve studovaných systémech.

## 2. CÍLE PRÁCE

V rámci disertační práce „Radikálové reakce rozpadu N–H, O–H a O–O vazeb účinkem homogenních a heterogenních redox činidel“ je pozornost zaměřena na identifikaci různých typů radikálových meziproduktů vznikajících z vybraných organických sloučenin jejich rozkladem na tuhých površích a v homogenní fázi. Radikálové meziprodukty jsou za těchto okolností generovány buď v heterogenním systému, kde ve funkci iniciátoru rozkladu vystupují redox sloučeniny typu  $\text{PbO}_2$ , nebo v homogenním systému, kde funkci iniciátoru rozkladu plní peroxidické sloučeniny (diperoxidy, hydroperoxy, peroxykyseliny) v mnohých případech v kombinaci s cheláty přechodných kovů např.  $\text{Co}(\text{acac})_2$ . V některých případech je na iniciaci radikálových mechanismů použito UV/VIS záření. Cílem disertace je získání poznatků o charakteru radikálů vznikajících rozpadem N–H, O–H a O–O vazeb, a to na základě měření EPR spekter, přičemž se předpokládá, že v důsledku nízké stability většiny generovaných radikálů bude ve vybraných případech nutné pro potřebu jejich detekce použít metodu spin-trappingu. Interpretace EPR spekter bude prováděna pomocí metody spektrální simulace za využití softwaru, určenému k tomuto účelu. Na základě těchto uvedených cílů disertační práce budou podrobně prostudovány fyzikálně-chemické vlastnosti základních typů radikálových produktů, k jejichž tvorbě dochází při rozkladu fenolických sloučenin, sekundárních aminů různého typu a peroxidických sloučenin. Na tomto základě budou vysloveny zobecňující závěry o vlastnostech studovaných typů radikálových meziproduktů a mechanismu jejich vzniku.

### 3. TEORETICKÁ ČÁST

Magnetické rezonanční metody (EPR, NMR) jsou charakteristické tím, že k separaci energetických hladin studovaných částic dochází pod vlivem magnetického pole. Pokud jsou tyto částice současně vystaveny účinku elektromagnetického záření, toto záření může být za definovaných podmínek (rezonanční podmínka) absorbováno studovaným systémem. Absorbací záření dochází ve studované soustavě k přechodům částic mezi jednotlivými energetickými hladinami. Tímto způsobem mohou být studována jádra atomů s nenulovým jaderným spinem (NMR spektroskopie), nebo volné elektrony (EPR spektroskopie) jako součásti řady struktur z oblasti chemie (volné radikály, komplexy přechodných kovů).

#### 3.1 Principy magnetické resonance

Aplikace resonance, které bude popisováno níže, závisí na faktu, že elektrony a velké množství jader mají spinový uhlavý moment. Elektron může v magnetickém poli zaujmout dvě různé orientace, odpovídající  $m_s = +\frac{1}{2}$  (označované také jako  $\alpha$  nebo  $\uparrow$ ) nebo  $m_s = -\frac{1}{2}$  (označované také jako  $\beta$  a nebo  $\downarrow$ ). Jádro s kvantovým číslem jaderného spinu  $I$  (stejně jako  $s$  pro elektron i zde se musí jednat o číslo celé nebo poloviční) se může vyskytovat v  $2I + 1$  různých orientací v závislosti na libovolné ose. Tyto orientace jsou charakterizovány kvantovým číslem  $m_I$ , které může nabýt hodnot  $m_I = I, I - 1, \dots, -I$ . Proton má  $I = \frac{1}{2}$  (stejný spin jako elektron) a může zaujmout kteroukoliv ze dvou možných orientací ( $m_I = +\frac{1}{2}, m_I = -\frac{1}{2}$ ). Jádro  $^{14}\text{N}$  má  $I = 1$  a může zaujmout kteroukoliv ze tří možných orientací ( $m_I = +1, 0, -1$ ). Spin s hodnotou  $\frac{1}{2}$  mají např. jádra  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{19}\text{F}$  a  $^{31}\text{P}$ . Stejně jako pro elektrony, stav  $m_I = +\frac{1}{2}$  ( $\uparrow$ ) je označován jako  $\alpha$  a  $m_I = -\frac{1}{2}$  ( $\downarrow$ ) označován jako  $\beta$ .

Jaderná složení a kvantové číslo jaderného spinu

Počet protonů	Počet neutronů	$I$
sudý	sudý	0
lichý	lichý	celé číslo (1, 2, 3, ...)
sudý	lichý	necelé číslo (1/2, 3/2, 5/2, ...)
lichý	sudý	necelé číslo (1/2, 3/2, 5/2, ...)

#### 3.2 Elektron a jádro v magnetickém poli

Elektron má díky svému spinu magnetický moment a tento moment může interagovat s vnějším magnetickým polem. Toto chování elektronu je možné chápat jako dva malé magnety. Orientace těchto magnetů je závislá na velikosti  $m_s$  a v magnetickém poli  $B_0$  může dojít k rozštěpení na dvě energetické hladiny. Tyto energie mohou být popsána jako

$$E_{m_s} = -g_e \gamma \hbar B_0 m_s \quad 1.$$

kde  $\gamma$  je gyromagnetický poměr elektronu

$$\gamma = -\frac{e}{2m_e} \quad 2.$$

a  $g_e$  je tzv. g-faktor. Hodnota g-faktoru pro volný elektron je přibližně 2,0023. Energie jsou občas vyjádřeny ve formě Bohrova magnetonu



$$\mu_B = \frac{eh}{2m_e} \quad \mu_B = 9,274 \times 10^{-24} \text{ J.T}^{-1} \quad 3.$$

jako základní jednotky magnetismu. Symbol T je tesla, což je jednotka zodpovědná za intenzitu magnetického pole ( $1\text{T} = 1 \text{ kg s}^{-2} \text{ A}^{-1}$ ). Při spojení rovnic 1. a 2. získáme následující rovnici:

$$E_{m_s} = g_e \mu_B B_0 m_s \quad 4.$$

Pro elektron platí, že  $\beta$  postavení leží pod postavením  $\alpha$ .

Také jádro s nenulovým spinem má magnetický moment, jehož chování je podobné malému magnetu. Orientace tohoto magnetu je určena hodnotou  $m_I$  a v magnetickém poli o intenzitě  $B_0$ , kdy vznikne  $2I + 1$  orientací jádra o různé energii. Energii můžeme vyjádřit jako

$$E_{m_I} = -\gamma_N h B_0 m_I \quad 5.$$

kde  $\gamma_N$  je gyromagnetický poměr jádra. Pro hodnotu jaderného spinu  $I = \frac{1}{2}$  s pozitivním gyromagnetickým poměrem (jako např.  $^1\text{H}$ ), leží stav  $\alpha$  pod úrovní stavu  $\beta$ . Energie je také někdy popisována v závislosti na jaderném magnetonu -  $\mu_N$

$$\mu_N = \frac{eh}{2m_p} \quad \mu_N = 5,051 \times 10^{-27} \text{ J.T}^{-1} \quad 6.$$

a na empirické konstantě nazývané jaderný g-faktor,  $g_I$ , čímž nám vznikne následující rovnice:

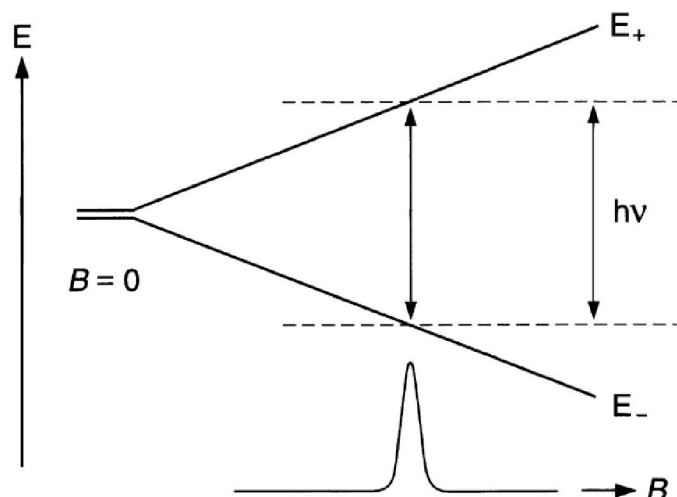
$$E_{m_I} = g_I \mu_N B_0 m_I \quad 7.$$

Jaderný g-faktor byl experimentálně stanoven jako bezrozměrné číslo, které dosahuje hodnot v rozmezí  $-6$  až  $+6$ . Kladná hodnota  $\gamma_N$  (a  $g_I$ ) poukazuje na to, že jaderný magnet leží ve stejném směru jako jaderný spin (tento případ platí pro proton), negativní hodnota dokumentuje opačný směr. Jaderný magnet je asi  $2000\times$  slabší, než magnet spojený s elektronovým spinem. Dvě velmi častá jádra,  $^{12}\text{C}$  a  $^{16}\text{O}$ , mají nulový spin a to znamená, že nejsou ovlivňovány vnějším magnetickým polem.

Energetická separace dvou spinových stavů elektronu můžeme vyjádřit jako

$$\Delta E = E_\alpha - E_\beta = \left(\frac{1}{2}\right) g_E \mu_B B_0 - \left(-\left(\frac{1}{2}\right) g_E \mu_B B_0\right) = g_E \mu_B B_0 \quad 8.$$

Tato separace je známa jako Zeemanovo štěpení.



Velikost stavů  $\alpha$  a  $\beta$ , tedy  $N_\alpha$  a  $N_\beta$ , je přibližně rovno  $e^{-E_\alpha/kT}$  a  $e^{-E_\beta/kT}$ , resp. poměr jejich velikostí vyjadřuje následující rovnice

$$\frac{N_\alpha}{N_\beta} = e^{-(E_\alpha - E_\beta)/kT} \quad 9.$$

Jelikož  $E_\alpha - E_\beta > 0$  (stav  $\beta$  leží pod stavem  $\alpha$ ),  $N_\alpha/N_\beta < 1$  a tedy můžeme říct, že je zde více  $\beta$  spinů než spinů  $\alpha$ .

#### Vlastnosti jaderného spinu

Jádro	Přirozený výskyt / %	Spin, $I$	$\gamma_N / (10^7 \text{ T}^{-1} \text{ s}^{-1})$
$^1\text{H}$	99,98	1/2	26,7520
$^2\text{H}$ (D)	0,0156	1	4,1067
$^{12}\text{C}$	98,99	0	-
$^{13}\text{C}$	1,11	1/2	6,7272
$^{14}\text{N}$	99,64	1	1,9328
$^{16}\text{O}$	99,96	0	-
$^{17}\text{O}$	0,037	5/2	-3,6270
$^{19}\text{F}$	100	1/2	25,1770
$^{31}\text{P}$	100	1/2	10,8400
$^{35}\text{Cl}$	75,4	3/2	2,6240
$^{37}\text{Cl}$	24,6	3/2	2,1840

Pokud je vzorek vystaven záření o frekvenci  $\nu$ , energie separace přejde v rezonanci se zářením v případě, že je splněna rezonanční podmínka:

$$h\nu = g_e \mu_B B_0 \quad \text{nebo} \quad \nu = \frac{g_e \mu_B B_0}{h} \quad 10.$$

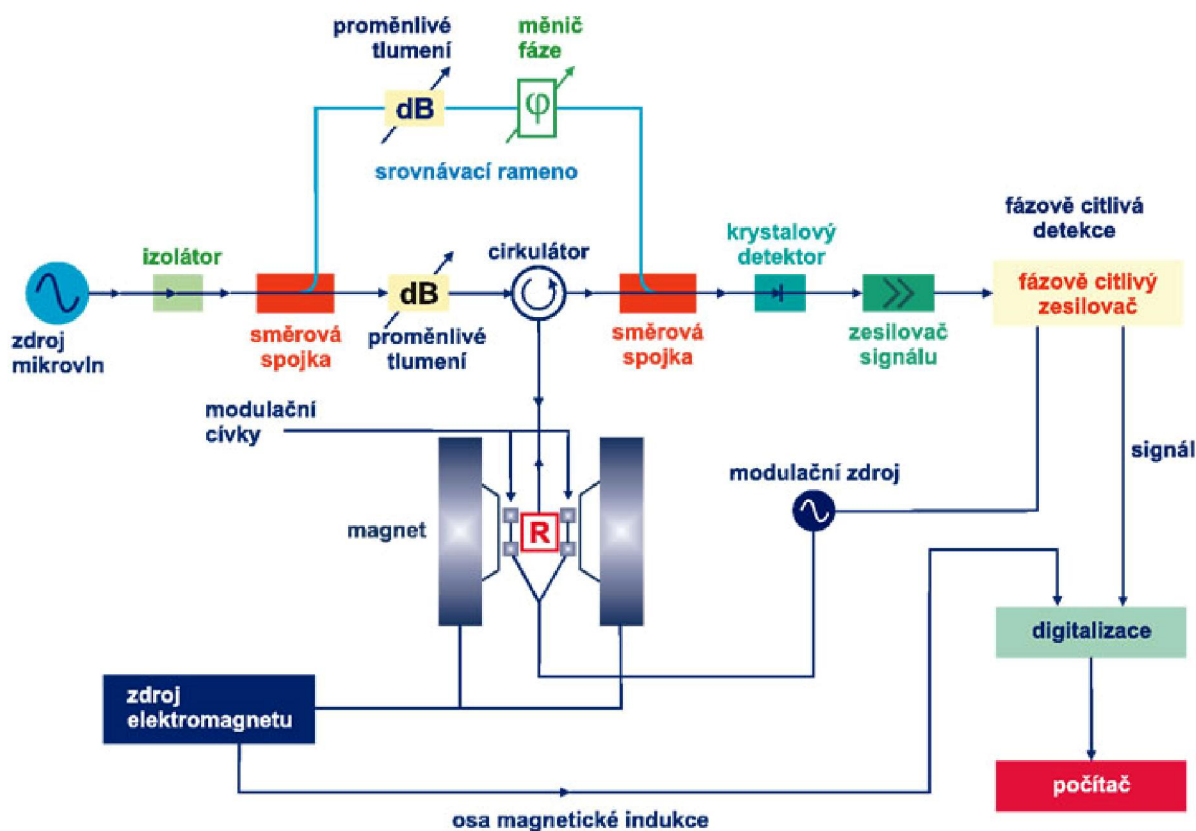
Při rezonanci, kde je silná vazba mezi elektronovým spinem a zářením, a kde dochází k výrazné absorpci nastávající v důsledku přeskočení spinu z  $\beta$  stavu (nízká energie) do  $\alpha$  stavu (vysoká energie), hovoříme o elektronové paramagnetické rezonanci (EPR) nebo elektronové spinové rezonanci (ESR) přechodů.

### 3.3 EPR spektra a informace z nich

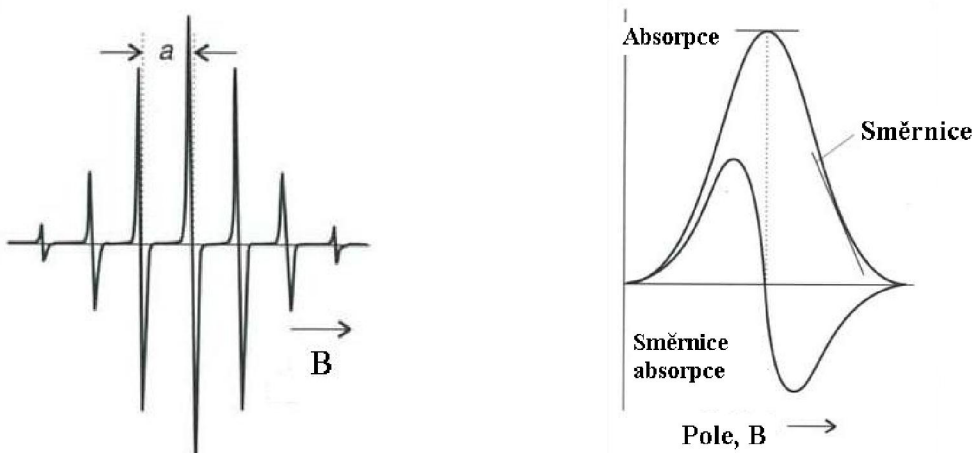
Magnetický moment elektronu je mnohem větší než jakýkoliv jaderný, takže i zdánlivě malé pole mohou vyžadovat vysoké frekvence k získání EPR přechodů. Mnoho prací bylo provedeno za použití pole o hodnotě 0,3 T, kde rezonance nastane kolem 9 GHz, odpovídající mikrovlnnému záření o vlnové délce 3 cm. Použití elektronové paramagnetické rezonance je limitováno tím, že tato technika může být použita jen na úzkou specifickou skupinu látek a to jsou látky s volným (nepárovým) elektronem. Mezi tyto látky řadíme např. volné radikály (vznikající v důsledku homolytického štěpení vazeb organických sloučenin, elektron-transferních reakcí, ozařováním látek z vnějšího zdroje), jakož i komplexy přechodných kovů. Ovšem tato limitace EPR může také znamenat velkou výhodu v rámci ostatních spektroskopických metod, kdy EPR spektroskopie se může zaměřit na jedinou součást reakčního mechanismu a to radikálové meziproducty.

V současné době je EPR metoda kombinována s různými speciálními technikami jako např. s Fourierovou transformací (FT-EPR). Obecné experimentální uspořádání se skládá z

kyvety se vzorkem obsahujícím paramagnetické částice, elektromagnetu, zdroje mikrovlnného záření (klystronu), detektoru mikrovln a záznamového zařízení (PC).



Jako zdroj centimetrových vln slouží tzv. klystron. Mikrovlnné záření není možné vést vodiči, ale přes tzv. vlnovody, jejichž rozměry jsou přizpůsobené použité vlnové délce záření a mají obdélníkový průřez. Bývají vyrobeny z mědi nebo mosazi. Vlnovod sahá až do rezonanční dutiny umístěné mezi póly magnetu, do které se vkládá vzorek, umístěný v křemenné kyvetě. Elektromagnet poskytuje potřebné proměnné magnetické pole. Rezonanční podmínka se dosahuje postupnou změnou indukce magnetického pole. Rezonance se projeví absorpcí mikrovlnného záření, které se detekuje pomocí speciální polovodičové diody. Typickým příkladem EPR spektra je spektrum radikálu benzenového anionu  $C_6H_6^-$ .



EPR spektrum benzenového anion radikálu  $C_6H_6^-$ .  $a$  je v tomto případě konstanta hyperjemného štěpení a centrum spektra je určeno hodnotou  $g$ -faktoru tohoto radikálu.

Pokud je použita fázově senzitivní detekce, pak je zaznamenaným signálem první derivace absorpční intenzity. Z obrázku je zřejmé, že vrchol absorpčního signálu odpovídá bodu, ve kterém derivovaný signál prochází nulou.

### 3.4 $g$ – faktor

Rovnice 10. udává rezonanční frekvenci pro přechod mezi  $m_s = -1/2$  a  $m_s = +1/2$  úrovněmi „volného“ elektronu v případě že hodnota  $g$ -faktoru je  $g_e \approx 2,0023$ . Magnetický moment nepárového elektronu v radikálu také interaguje s vnějším polem, ovšem hodnota  $g$ -faktoru je rozdílná od hodnoty pro volný elektron z důvodu indukovaného lokálního magnetického pole v molekulové struktuře radikálu. Následně, rezonanční podmínka je všeobecně popsána jako

$$h\nu = g\mu_B B_0 \quad 11.$$

kde  $g$  je  $g$ -faktor radikálu. Mnoho organických radikálů má hodnotu  $g$ -faktoru v oblasti 2,0027 – 2.0050, anorganické radikály mají hodnotu  $g$ -faktoru typicky v rozmezí 1,9 – 2,1 a paramagnetické komplexy d-kovu mají hodnotu  $g$ -faktoru v širokém rozmezí (např. 0 – 6).

Hodnota  $g$ -faktoru pro volný atom, ve kterém pohyb elektronů způsobuje vznik orbitálního i spinového magnetického momentu, je určena Landeho vztahem:

$$g = 1 + \frac{J(J+1) + S(S+1) - L(L+1)}{2J(J+1)} \quad 12.$$

kde  $L$ ,  $S$ ,  $J$  jsou orbitální, spinové a sumární kvantová čísla volného atomu.

Odchylka hodnoty  $g$ -faktoru od  $g_e = 2,0023$  závisí na schopnosti použitého pole přimět lokální elektron k přeměně v radikál a následně tato hodnota udává některé informace o elektronové struktuře.

### 3.5 Hyperjemné štěpení

Velmi důležitou úlohu při interpretaci EPR spekter sehrává jejich hyperjemná struktura, tedy štěpení jednotlivých rezonančních čar ve struktuře. Zdrojem hyperjemného štěpení v EPR spektrech je magnetická interakce mezi elektronovým spinem a magnetickým dipolovým momentem jádra přítomného radikálu.

Uvažujme např. účinek jednoho H jádra, nacházejícího se ve struktuře radikálu, na tvar EPR spektra. Spin od protonu je zdrojem magnetického pole, a v závislosti na orientaci jaderného spinu, se velikost generovaného pole buď zvýší, nebo sníží o hodnotu přidávaného pole. Celkové lokální pole je tedy následující

$$B_{loc} = B + am_I \quad m_I = \pm 1/2 \quad 13.$$

kde  $a$  je hyperjemná vazebná konstanta. Polovina radikálů ve vzorku má  $m_I = +1/2$ , tedy polovina rezonuje pokud použité pole splní následující podmínku

$$h\nu = g\mu_B \left( B + \frac{1}{2}a \right) \quad \text{nebo} \quad B = \frac{h\nu}{g\mu_B} - \left( \frac{1}{2}a \right) \quad 14.$$

Potom druhá polovina radikálů, která má  $m_I = -1/2$  rezonuje tehdy, když

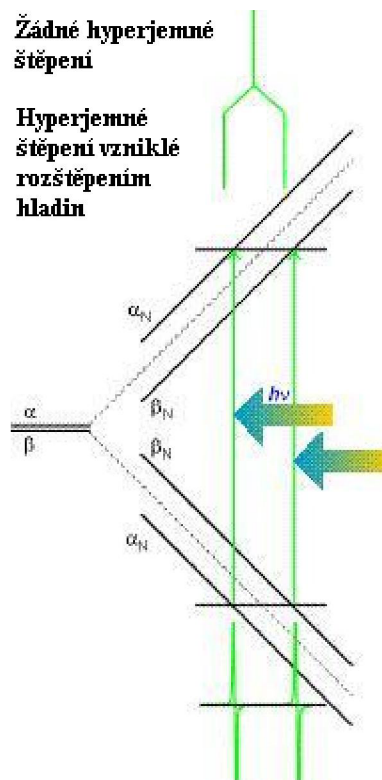
$$h\nu = g\mu_B \left( B - \frac{1}{2}a \right) \quad \text{nebo} \quad B = \frac{h\nu}{g\mu_B} + \left( \frac{1}{2}a \right) \quad 15.$$

Z toho důvodu, je spektrum tvořeno, nikoliv jednou čarou, ale dvěma čarami, oddělené vzdáleností  $a$ , s centrem, které je udáno hodnotou  $g$ -faktoru.

Pokud radikál obsahuje atom  $^{14}\text{N}$  ( $I = 1$ ), jeho EPR spektrum sestává ze tří čar o stejné intenzitě, protože jádro  $^{14}\text{N}$  má tři pravděpodobné spinové orientace a každá tato spinová orientace je zastoupena u jedné třetiny všech radikálů obsažených ve vzorku. Obecně tedy platí, že jaderný spin  $I$  se rozštěpí ve spektru na  $2I + 1$  hyperjemných čar o stejné intenzitě.

Pokud je ve vzorku obsaženo několik magnetických jader, pak každé z nich přispívá ke vzniku hyperjemného štěpení. V případě ekvivalentnosti protonů (např. dva  $\text{CH}_2$  protony v radikálu  $\text{CH}_3\text{CH}_2$ ) jsou některé hyperjemné čáry shodné. Není těžké si představit, že pokud radikál obsahuje  $N$  ekvivalentních protonů, pak je ve spektru obsaženo  $N + 1$  hyperjemných čar s intenzitou určenou podle Pascalova trojúhelníku. Spektrum benzenového anion radikálu uvedené výše, které má sedm čar s poměrem intenzity  $1 : 6 : 15 : 20 : 15 : 6 : 1$ , odpovídá radikálu obsahujícímu šest ekvivalentních protonů. Obecně platí, že pokud radikál obsahuje  $N$  ekvivalentních jader se spinovým jaderným číslem  $I$ , potom spektrum obsahuje  $2NI + 1$  hyperjemných čar s intenzitním poměrem daným modifikovaným Pascalovým trojúhelníkem. Pro představu, hyperjemná interakce se dvěma ekvivalentními  $^{14}\text{N}$  ( $I = 1$ ) jádry nám dává spektrum o pěti čarách s poměrem intenzit  $1 : 2 : 3 : 2 : 1$ .

Hyperjemná struktura EPR spektra je něco jako otisk prstu, který pomáhá k identifikaci radikálů obsažených ve vzorku. Interakce mezi nepárovým elektronem a vodíkovým jádrem zodpovědným za hyperjemné štěpení je buď bipolární interakce nebo Fermiho kontakt. V případě kontaktní interakce, velikost štěpení závisí na distribuci nepárového elektronu v blízkosti magnetického jádra a tudíž spektrum může být použito k zjištění obsazení molekulárních orbitalů nepárovými elektrony. Např. hyperjemné štěpení v radikálu anionu benzenu  $\text{C}_6\text{H}_6^-$  je  $0,375 \text{ mT}$  a máme jeden proton v blízkosti uhlíkového atomu, u kterého se nachází jedna šestina hustoty nepárového elektronu (jelikož elektron je rozptýlen rovnoměrně





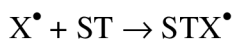
kolem celého kruhu), pak hyperjemné štěpení způsobené tímto protonem je zcela ohraničené elektronovým spinem přiléhajícím k uhlíkovému atomu a může být vypočteno jako  $6 \times 0,375 \text{ mT} = 2,25 \text{ mT}$ . Pokud v jiné aromatické sloučenině nalezneme konstantu hyperjemného štěpení  $a$ , potom pravděpodobnost  $\rho$ , že se nepárový elektron nachází na tomto atomu můžeme vypočítat podle McConelovy rovnice

$$a = Q\rho \quad 16.$$

Kde  $Q = 2,25 \text{ mT}$ . V této rovnici,  $\rho$  je spinová hustota na uhlíkovém atomu,  $a$  je hodnota hyperjemného štěpení získaná z vodíkového atomu ke kterému je připojen.

### 3.6 Spin-trapping

EPR spektroskopie, jako nejúčinnější metoda detekce různých typů radikálů, vznikajících v průběhu chemických reakcí, často neumožňuje přímé stanovení krátce existujících radikálů bez použití složitých experimentálních postupů. Takové jsou například měření při nízkých teplotách nebo použití tzv. průtokové (flow) techniky, která spočívá v měření stacionární hladiny radikálů přímo v dutině EPR spektrometru. Aby se umožnila detekce krátce žijících radikálů bez použití těchto speciálních technik, byla v šedesátých letech 20. století vyvinuta metoda na jejich stanovení nepřímou cestou. Při jejím použití jsou radikály s krátkou dobou života ( $X^\bullet$ ) bezprostředně po svém vygenerování uvedeny do přímého kontaktu s vhodně zvolenou sloučeninou ST (spin trap), na kterou se radikál  $X^\bullet$  aduje za tvorby stabilního radikálu  $STX^\bullet$ .



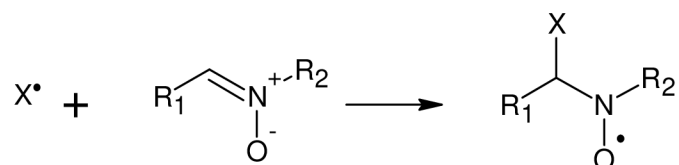
Struktura spin trapu je volená tak, aby výsledný nový radikál  $STX^\bullet$  měl vlastnosti stabilního radikálu. To znamená, že musí být měřitelný při laboratorní teplotě. Na základě EPR parametrů radikálového aduktu je potom možné nepřímo dokazovat charakter adovaného radikálu  $X^\bullet$ . Třebaže tato technika neposkytuje přímé informace o zkoumaných radikálech, osvědčila se jako velmi vhodná a značně používaná v oblasti EPR spektroskopie.

#### 3.6.1 Používané skupiny spin trapů

I když je aplikace metody spin-trappingu založena na adici generovaného radikálu s neutrální molekulou (spin trap), jejíž výsledkem je vznik stabilního radikálu, v průběhu let se ve formě spin trapů používají prakticky jenom dva typy sloučenin: nitrony a nitroso sloučeniny. Vyplývá to z toho, že produktem adice jsou v tomto případě radikály nitroxylového typu, které obecně patří do skupiny relativně stabilních radikálových forem.

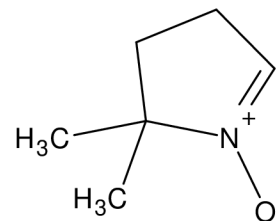
##### 3.6.1.1 Nitrony

Nitrony reagují s radikálem  $X^\bullet$  podle následující schémy



Nitronový fragment ( $-\text{CH} = \text{N}^+\text{O}^-$ ) může být také součástí cyklické struktury (cyklické nitrony). Částečnou nevýhodou nitronů je, že adovaný radikál se ve většině případů v EPR spektru přímo neprojevuje v důsledku velké vzdálenosti jader, které by se mohly podílet na interakci. Celé spektrum se skládá z jedné dusíkové a jedné vodíkové štěpící konstanty. Na

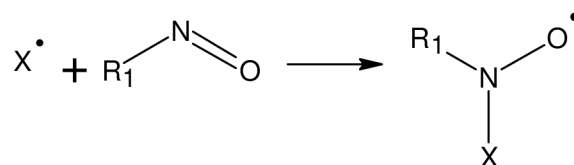
charakter adovaného radikálu je možné usuzovat na základě právě těchto dvou štěpících konstant, které pak charakterizují jednotlivé skupiny radikálů (alkyly, peroxyly, alkoxyly). Vzhledem k relativní stabilitě nitronů ve vztahu k venkovním vlivům (záření, teplota apod.) se nitrony velmi často používají na studium radikálových mechanismů v biologických systémech. Mezi nejčastěji používaný spin trap z této skupiny patří cyklický nitron 5,5-dimetyl-1-pyrrolin-N-oxid (DMPO). Vhodnou volbou struktury substituentu  $R_1$  a  $R_2$  je možné připravit nitrony vhodné, buď pro polární nebo nepolární prostředí.



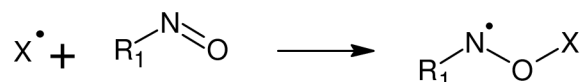
Molekula DMPO

### 3.6.1.2 Nitrososloučeniny

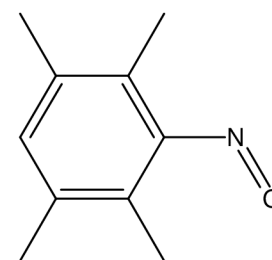
Adice radikálu  $X^\bullet$  na nitrososloučeniny probíhá podle následující rovnice:



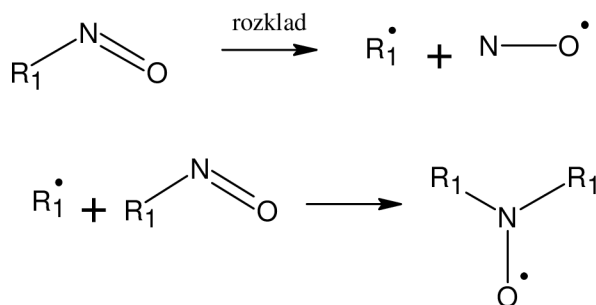
Podstatně méně častá je adice podle následující rovnice:



Výhodou nitrososloučenin v porovnání s nitrony je skutečnost, že v EPR spektru radikálového aduktu, majícího většinou charakter stabilního nitroxylového radikálu, je možné pozorovat štěpení která pocházejí přímo od adovaného radikálu  $X^\bullet$ . Nevýhodou nitroso sloučenin je, že mnoho štěpení pochází od struktury substituentu  $R_1$ , což může vést k velmi výrazné hyperjemné struktuře radikálového aduktu. Z uvedeného důvodu je snahou pracovat s takovými nitroso sloučeninami, ve kterých substituent  $R_1$  se sebou přináší co nejméně interagujících jader. Mezi často používané spin trapy ze skupiny nitroso sloučenin patří nitrosobenzen. Jeho aplikace je ovšem spojena s nevýhodou spočívající ve velkém počtu interagujících vodíkových atomů od fenylového kruhu. Jeho nevýhodou je rovněž citlivost k vnějším vlivům např. záření, změna teploty. V tomto směru je podstatně stabilnější nitrosoduren. Ten je velmi výhodný jako radikálový spin trap, jelikož EPR spektra vznikajícího nitroxylového radikálu neobsahují štěpení od protonů durenového jádra. Ze sterických příčin dochází k vytočení durenového jádra z roviny fragmentu  $-NO^\bullet$  a tím k potlačení konjugace. EPR spektra potom velmi jednoznačně umožňují stanovit charakter adovaného radikálu, jelikož obsahují kromě základního dusíkového štěpení pouze další štěpení od adovaného radikálu. Podobnou vlastností se vyznačují rovněž další aromatické nitroso sloučeniny obsahující v *orto* poloze alkylové substituenty (2,4,6-tri-*tert*-butylnitrosobenzen, 2-nitrosobenzen) ze skupiny nearomatických nitroso sloučenin je nejpoužívanějším typem spin trapů 2-metyl-2-nitrosopropan ( $R_1 = -C(CH_3)_3$ ). Jednou z negativních vlastností nitroso sloučenin je jejich tendence k odštěpení NO pod vlivem záření, tepla, případně v přítomnosti redox činidel, což vede k uvolnění substituentu  $R_1$  v radikálové formě. Tento radikál je následně adován na dosud nezreagované molekuly  $R_1-NO$  za tvorby stabilního nitroxyly  $R_1-NO^\bullet-R_1$ .



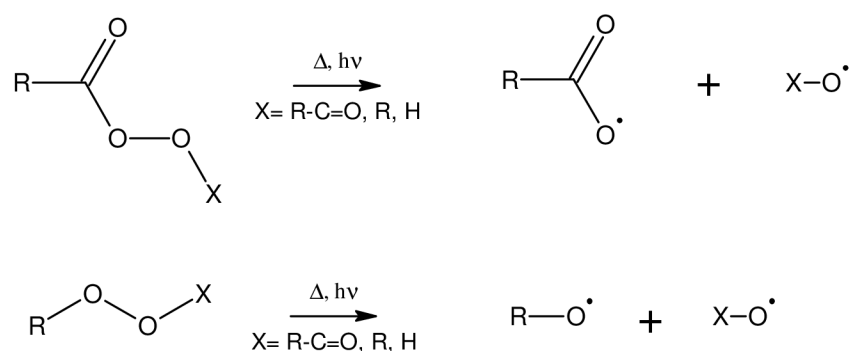
Struktura nitrosodurenu



EPR spektrum tohoto nitroxylu se potom v EPR spektru studovaného systému vyskytuje jako nežádoucí příspěvek, který znesnadňuje interpretaci v něm probíhajících radikálových reakcí.

### 3.7 Radikálové produkty rozpadu O–O vazeb

Peroxidická O–O vazba se vyznačuje disociační energií v rozsahu 30 – 40 kcal/mol [1] a může být poměrně snadno rozštěpena termicky, fotolyticky resp. v přítomnosti vhodné zvolených sloučenin na bázi komplexů přechodných kovů. Konkrétní hodnoty disociačních energií velmi výrazně závisí od substituentů. Nižší hodnoty jsou typické pro některé typy diacylperoxidů zatímco nejvyšší hodnoty se dosahují v případě hydroperoxidů a peroxy kyselin. V rámci disertační práce byla pozornost soustředěna především na rozpad peroxidických vazeb v průběhu redox reakcí. Jejich výsledkem je vznik kyslíkatých radikálů, které mohou vstupovat do dalších reakcí. Jejich výsledkem je vznik sekundárních radikálů. V některých případech mohou sloučeniny s peroxidickou O–O vazbou vstupovat do reakcí jejichž průběh není radikálové povahy. Peroxidy mohou například v přítomnosti vhodné zvolených katalyzátorů vstupovat do reakcí se sloučeninami obsahujícími dvojnou vazbu. Jejich výsledkem pak mohou být epoxidické sloučeniny [2]. Produkty radikálového rozpadu peroxidických sloučenin jsou především radikály oxylové a acyloxylové, jejich následnými přeměnami se mohou tvořit rovněž radikály peroxylové. Kyslíkaté radikály se mohou tvořit několika metodami. Z nich třeba uvést již výše zmíněnou reakci termického resp. fotochemického rozpadu podle obecné schémy:

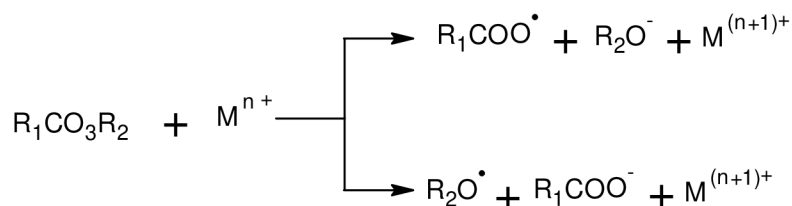
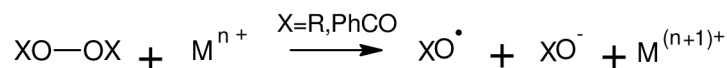
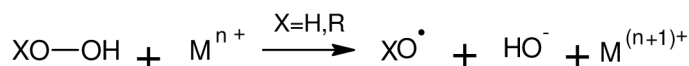


Kyslíkaté radikály ve výše uvedených strukturách mají charakter oxylových radikálů. V průběhu reakce se nepozorují žádné produkty, které by svědčily o tom, že se kyslíkové radikály tvoří z původních struktur odštěpením substituentu X. To vyplývá z podstatně vyšších hodnot disociačních energií, které charakterizují vazbu X–O.

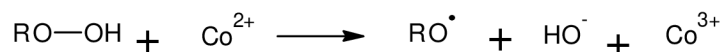
Velmi frekventovanou metodou, která vede ke vzniku kyslíkatých radikálů je použití iontů proměnlivého mocenství ve svém nižším oxidačním stupni, které vystupují ve funkci



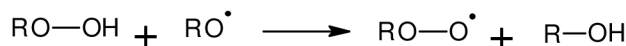
redukujícího činidla. Při tomto způsobu generace je peroxid rozkládán na radikálový meziprodukt a kyslík obsahující anion podle následující schémy:



Příkladem takovéto reakce je rozklad *tert*-butylhydroperoxidů resp. kumenhydroperoxidu sloučeninami  $\text{Co}^{2+}$  [3]. Vznik oxylových radikálů  $\text{XO}^\bullet$  je zde pouze primárním krokem.

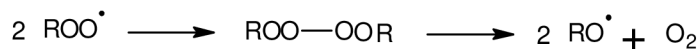


V přítomnosti přebytečného hydroperoxidu primární alkoxyly reagují jako H akceptory



Peroxylové radikály za těchto okolností představují v reakčním systému výsledné radikálové produkty, které mohou být detekovány např. metodou EPR spektroskopie. Kromě solí dvojmocného kobaltu je na rozklad peroxidických sloučenin možné použít i jiné ionty kovů. Rozklad peroxidu vodíku byl za uvedených podmínek studován za přítomnosti  $\text{Ti}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Ce}^{4+}$  [4], [5], [6].

Peroxylové radikály jsou podstatně méně reaktivní než radikály oxylové, projevují však tendenci ke tvorbě tetroxidů, které se znovu rozkládají na radikály oxylové za současného uvolňování molekulového kyslíku.



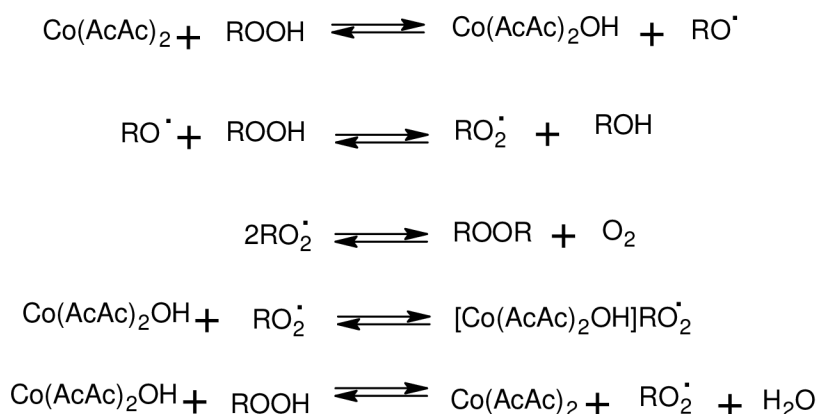
Kyslíkaté radikály je možné připravit z peroxidických sloučenin rovněž oxidací spočívající v rozkladu těchto sloučenin v přítomnosti iontů proměnlivého mocenství ve vyšším oxidačním stupni.



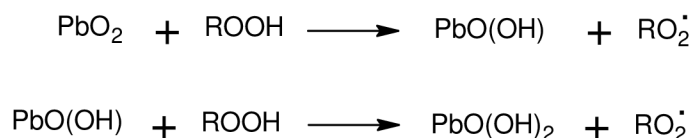
Ve formě iontů je možné použít  $\text{Pb}^{4+}$ ,  $\text{Mn}^{4+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ .

Kyslíkaté radikály připravené rozkladem peroxidických sloučenin nejrůznějšími metodami vynikají ve všeobecnosti velkou reaktivitou, která neumožňuje jejich přímé stanovení metodou EPR spektroskopie. Jejich detekce je možná pouze za použití nízkých teplot a za současného ozařování. Nicméně k prodloužení životnosti těchto radikálů může dojít v případě katalytické generace účinkem kovových iontů, kdy se vznikající kyslíkaté radikály vážou na

katalyzátor rozkladu peroxidické vazby ve formě komplexu. Důležitou podmínkou pro získání stabilních komplexů kyslíkatých radikálů s ionty přechodných kovů je polarita prostředí. V nepolárním prostředí vznikající komplexy mají životnost v řádu několika hodin a při zamrazení reakčního systému je možné tyto komplexy uchovávat i několik dnů [3], [7]. V polárním prostředí je stabilita komplexovaných kyslíkatých radikálů podstatně menší a jejich existence může být prokázána pouze použitím průtokové techniky (flow metoda). Takovýmto způsobem byly pozorovány komplexy HO resp. HO<sub>2</sub> radikálů v systémech Ti<sup>3+</sup> – H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, Fe<sup>2+</sup> – H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, Ce<sup>4+</sup> – H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ve vodných roztocích [4], [5], [6]. EPR studium rozkladu peroxidických sloučenin v nepolárním prostředí bylo realizováno v systémech *tert*-butylhydroperoxid (TBHP) – chelát Co<sup>2+</sup>. V práci Brandona a Elliota [7] byl tento hydroperoxid rozkládán v přítomnosti kobalt naftenátu resp. v systému *tert*-butylhydroperoxid – acetylacetonát kobaltu, manganu a vanadu. EPR spektrum reakčního systému bylo tvořeno singletem s hodnotou g-faktoru g = 2,014 což je hodnota typická pro *tert*-butylperoxylové radikály. Tento signál byl stabilní více než několik dnů, což bylo možné vysvětlit právě jedině komplexací tohoto radikálu s iontem přechodného kovu. Podrobněji se systémem *tert*-butylhydroperoxid – acetylacetonát kobaltnatý zabývali Tkáč a spol.[3]. Reakční mechanismus rozkladu TBHP je možné vyjádřit schémou



Při rozkladu di-*tert*-butylperoxalátu acetylacetonátem kobaltnatým se podařilo připravit obdobné komplexy alkoxylových radikálů s kobaltem [8]. I v tomto případě je EPR signálem singlet s nižší hodnotou g-faktoru (g = 2,0058). Příkladem rozkladu peroxidických sloučenin ionty kovů ve vyšším oxidačním stupni může být rozklad kumenhydroperoxidu na PbO<sub>2</sub>, který probíhá podle mechanismu [9]

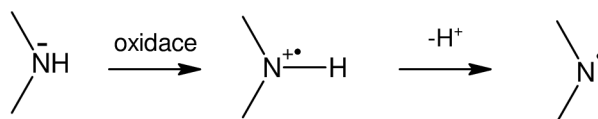


Peroxylové radikály vznikající tímto způsobem je možné využít jako H akceptory pro přenos vodíku z různých činidel např. sekundárních aminů [10].

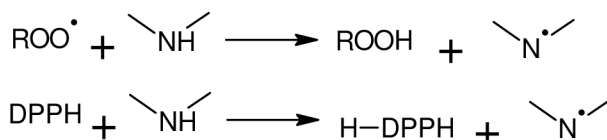
### 3.8 Radikálové produkty rozpadu N–H vazeb

Primárními produkty rozpadu N–H vazeb jsou radikály aminylového typu. Odštěpení vodíku z N–H vazeb je možné dosáhnout použitím různých redox činidel např. PbO<sub>2</sub>, Ag<sub>2</sub>O, KMnO<sub>4</sub>. Tato činidla odštěpují vodíkový atom ve dvou následných krocích, ze kterých jeden

zahrnuje přenos elektronu z volného elektronového páru na dusíku a ve druhém krok dochází k deprotonizaci vzniklého kation radikálu.

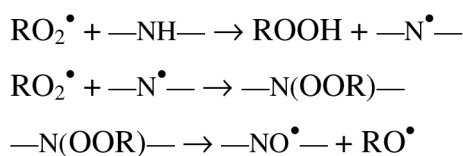


Jiným způsobem přípravy aminylových radikálů je odštěpení vodíkového atomu v průběhu  $S_{\text{H}2}$  reakce s některými typy radikálů jakými jsou např. alkoxylové resp. peroxylové radikály, případně radikály typu DPPH.

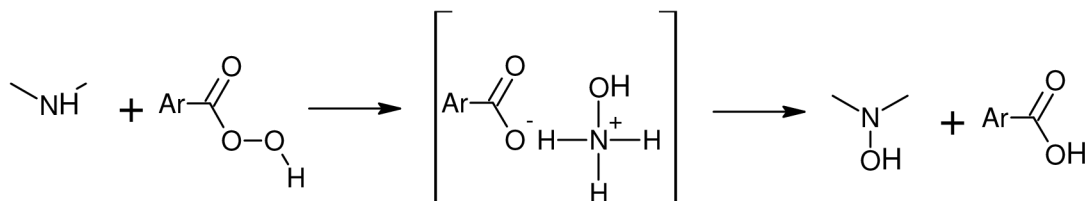


Aminylové radikály se vyznačují relativně nízkou stabilitou, která má za následek jejich tendenci k rekombinaci s různými typy radikálů. Významnou úlohu sehrává i jejich dimerizační reakce, které vedou ke vzniku hydrazinů [11], [12]. V případě aromatických aminylových radikálů však mohou probíhat dimerizační reakce, při kterých dochází k rekombinaci mezi dusíkovým atomem radikálu a některou z jeho mezomerních forem. Vysoká reaktivita aminylových radikálů komplikuje možnosti přímé detekce pomocí EPR spektroskopie. Nicméně jako výhodnou metodu na jejich identifikaci se jeví technika spin-trappingu.

Aminylové radikály vystupují jako meziprodukty v chemických reakcích probíhajících mezi kyslíkatými radikály a sloučeninami s aminickou NH vazbou v jejich molekule. V důsledku následných reakcí dochází v reakčním systému k jejich postupné transformaci na radikály nitroxylového typu. Nitroxylové radikály jsou v důsledku specifické struktury  $-\text{NO}^\bullet-$  fragmentu, majícího charakter tříelektronové vazby mezi atomem kyslíku a dusíku, podstatně stabilnější než příslušné radikály aminylového typu. Z uvedeného důvodu bývají nitroxylové radikály jedinými pozorovanými radikálovými produkty při oxidaci sekundárních aminů peroxy radikály (Thomasův mechanismus [13]).



Jiným možným způsobem přípravy nitroxylových radikálů je působení peroxy kyselin na sekundární aminy, které však nemusí mít charakter radikálového procesu. Tvorba nitroxylových radikálů zde probíhá přes nestabilní přechodně vznikající hydroxylaminy.



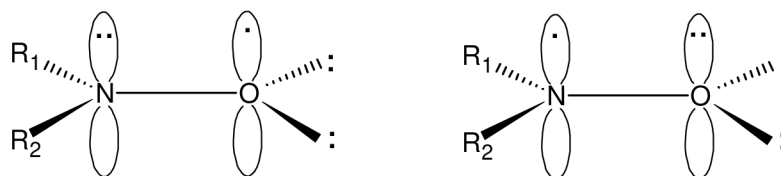
Ze strukturálního hlediska základní rozdíl mezi aminylovými a nitroxylovými radikály spočívá v tom, že zatímco aminylové radikály mohou mít charakter buď  $\pi$ - nebo  $\sigma$ - radikálů,

nitroxylové radikály jednoznačně patří mezi  $\pi$ -radikály. Uvedené možnosti struktur radikálové centra v obou výše uvedených případech jsou znázorněny níže.

Aminyl



Nitroxyl



Specifická struktura  $-\dot{\text{N}}-$  resp.  $-\text{NO}\dot{-}$  fragmentu je příčinou rozdílných EPR parametrů při porovnání radikálů  $\text{R}_1-\dot{\text{N}}-\text{R}_2$ ,  $\text{R}_1-\text{NO}\dot{-}-\text{R}_2$  obsahujících totožné substituenty  $\text{R}_1$ ,  $\text{R}_2$  ve svých strukturách. Tento rozdíl je možné sledovat např. u diarylaminylů a diarylnitroxylů. Už samotný difenylaminyl se odlišuje od difenylnitroxylu nižší hodnotou základního dusíkového štěpení provázeného  $a_{\text{N}}(\text{aminyl}) = 0,89\text{mT}$  v porovnání s hodnotou  $a_{\text{N}}(\text{NO})$  v difenylnitroxylech ( $a_{\text{N}}(\text{NO}) = 0,95\text{mT}$ ). Pokles dusíkové štěpící konstanty při přechodu od nitroxylu k aminylu je naopak provázen zvýšením štěpících konstant *ortho*, *para* a *meta* poloze dvou fenylových jader [14]. Podobný pokles dusíkové štěpící konstanty na úkor zvětšení štěpících konstant od substituentů  $\text{R}_1$ ,  $\text{R}_2$  je pozorován při přechodu od dialkylnitroxylů k dialkylaminylům [15].

O stabilitě nitroxylových radikálů nejrůznějších druhů podává informace metoda EPR spektroskopie. Ta představuje nejúčinnější metodu jejich identifikace. Vysokou stabilitou se vyznačují zejména dialkylnitroxylu a diarylnitroxylu. Stabilita diarylnitroxylů se dvěma fenylovými kruhy ( $\text{R}_1$ ,  $\text{R}_2 = \text{fenyl}$ ) je výrazně závislá na charakteru substituentů fenylového kruhu. Zatímco základní nitroxyl této řady, odvozený od nesubstituovaného difenylaminu, se vyznačuje stabilitou v řádu několika dnů, substituenty v *para* poloze, nezávisle od toho zda se jedná o substituenty s elektrondonorními nebo elektronakceptorními schopnostmi, tuto stabilitu ještě zvyšují. Dalším z efektů je výrazný vliv *ortho*-substituentů. Základní struktura difenylnitroxylu je v podstatě rovinná, což znamená, že v rovině leží nejen fragment  $-\text{NO}\dot{-}$ , ale skoro ve stejné rovině se nachází i obě fenylové jádra. Tato konformace je příčinou toho, že například z EPR spektroskopického hlediska jsou v molekule difenylnitroxylu obě jádra ekvivalentní. Ke stejné situaci dochází při vnesení substituentů do *para* a *meta* poloh obou aromatických kruhů. K zásadní změně v rozdělení spinové hustoty však dochází tehdy, jestliže je do *ortho*- polohy jednoho z aromatických kruhů zaveden vhodný substituent ( $-\text{CH}_3$ ,  $-\text{OCH}_3$ ,  $-\text{NH}_2$ ) [16]. Za těchto okolností dochází v důsledku sterického efektu této skupiny k vytočení roviny *ortho*-substituovaného fenylového kruhu, které má za následek vypojení tohoto kruhu z konjugace. V konjugaci pak zůstává pouze jedno fenylové jádro. Tohoto efektu se účinně využívá při použití některých typů nitroso sloučenin ve funkci tzv. spin trapů.

Charakteristickým rozlišovacím znakem různých skupin nitroxylových radikálů  $R_1-NO^{\bullet}-R_2$  je hodnota základního dusíkového štěpení  $a_N(NO)$ . Základní údaje o tomto štěpení jsou uvedeny v následující tabulce [17]

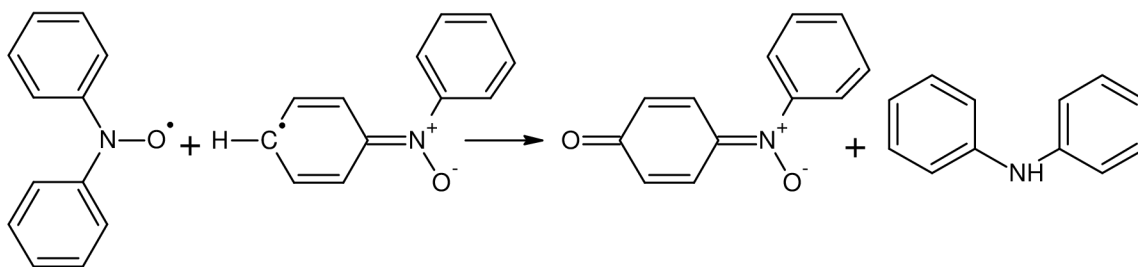
Hodnoty štěpicí konstanty dusíku  $a_N(NO)$  různých nitroxylových radikálů

Nitroxylové radikály	$a_N(NO)$ (mT)
Dialkylnitroxyly	1,4 – 1,7
Alkylarylnitroxyly	1,1 – 1,4
Diarylnitroxyly	0,9 – 1,1
Acylnitroxyly	0,65 – 1,1
Iminonitroxyly	0,75 – 1,0
Alkoxyalkylnitroxyly	2,4 – 2,8
Alkoxyarylnitroxyly	1,3 – 1,5

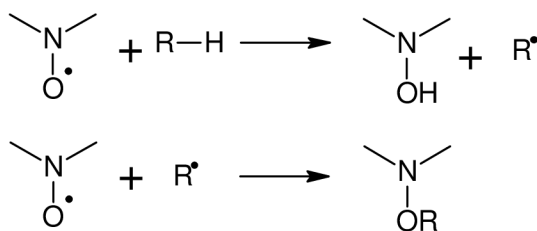
Z této tabulky vyplývá výrazný vliv typu substituentů  $R_1$ ,  $R_2$  na hodnotu štěpení  $a_N(NO)$ . Od analogických aminylových radikálů ( $R_1-N^{\bullet}-R_2$ ) se hodnoty dusíkového štěpení vyznačují vyšší hodnotou dusíkového štěpení aminylového dusíku, avšak nižšími hodnotami štěpení v rámci substituentů  $R_1$  resp.  $R_2$ . Znamená to, že v molekulách aminylových radikálů je nepárový elektron v podstatně větší míře delokalizován na substituenty  $R_1$ ,  $R_2$ .

Velmi častým případem je současná přítomnost exocyklické a endocyklické  $-NH-$  skupiny v rámci jedné molekuly. Zde se podařilo prokázat, že oxidace peroxy radikály [18] vede k nitroxylovým radikálům, které jsou odvozeny od exocyklické amino skupiny, tedy že tato skupina je preferenčně naoxidována.

Dalším charakteristickým znakem, především diarylnitroxylů, je jejich tendence k disproportionačním reakcím. Jejich výsledkem bývá regenerace původního diarylaminu podle následujícího schématu [19].



Při zvýšených teplotách jsou nitroxylové radikály schopny reagovat s uhlovodíky podle následující schémy

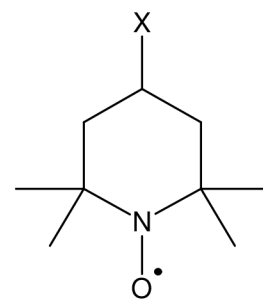


přičemž se ve většině případů dosahuje poměr vznikajícího hydroxylaminu : éteru přibližně 1:1[20].



Mnohé nitroxylové radikály se vyznačují tak vysokou stabilitou, že je možná jejich příprava v tuhé fázi. Do této skupiny nitroxylů patří například velké série různě substituovaných tetramethylpiperidin-N-oxylů, připravených homolytickým štěpením –OH skupiny v příslušných hydroxylaminech.

V důsledku této vysoké stability je možné zabudovat piperidinový skelet do nejrůznějších polymerních řetězců. Na základě tvaru EPR spektra základního dusíkového tripletu, který výrazně závisí na jeho okolí, je možné sledovat vlastnosti polymerních, případně biopolymerních řetězců za nejrůznějších podmínek. Jedná se o tzv. metodu spinových značek (spin-labeling), která se využívá zejména na studium intramolekulových pohybů v polymerních řetězcích (syntetické polymery, bílkoviny, polysacharidy apod.). Podobnou schopností se vyznačují některé cyklické nitroxily, odvozené od imidazolového kruhu [21].

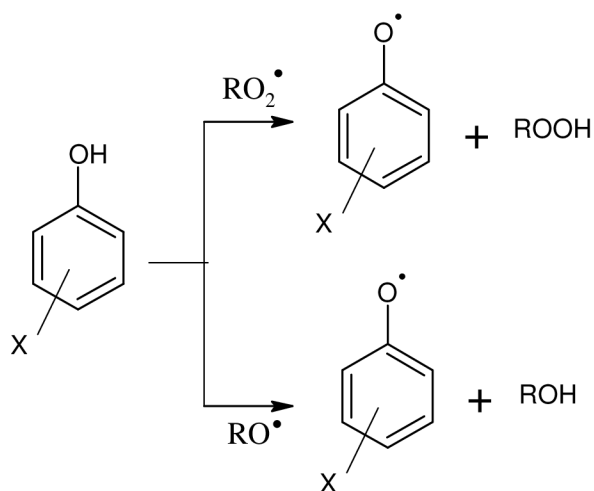


tetramethylpiperidin-N-oxyl

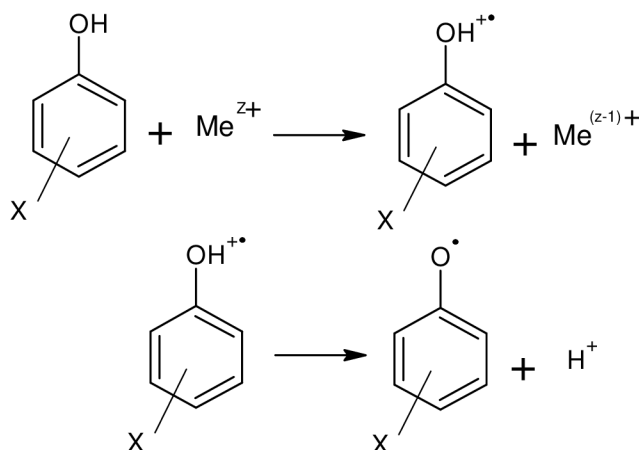
### 3.9 Radikálové produkty rozpadu O–H vazeb

#### 3.9.1 Fenoxylové radikály

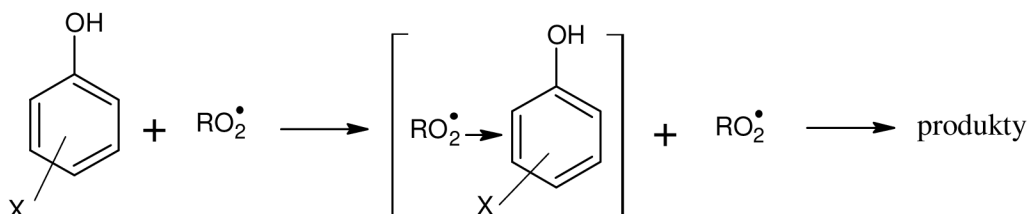
Jako fenoxylové radikály jsou označovány radikály vznikající odštěpením vodíku z OH vazby molekul substituovaných monofunkčních fenolů, jakož i molekul s více OH-vazbami (např. bisfenoly, trihydrofenoly a pod.). Jejich příprava je založena na oxidaci výchozích fenolů účinkem nejrůznějších činidel, které vedou ke tvorbě fenoxylů buď v jednom kroku (reakce OH skupiny s  $\text{RO}_2\cdot$  resp.  $\text{RO}\cdot$  radikály), nebo v rámci vícestupňové reakce (použití redox činidel). Zatímco v prvním případě reaguje molekula fenolu s kyslíkatými radikály podle  $\text{S}_{\text{H}2}$  mechanismu [22].



Při druhém mechanismu dochází ke tvorbě fenoxylů působením sloučenin kovů proměnlivého mocenství tak, že v prvním kroku se odštěpením elektronu přechodně tvoří kation radikál fenolu. Na tento krok navazuje jeho deprotonizace [23].



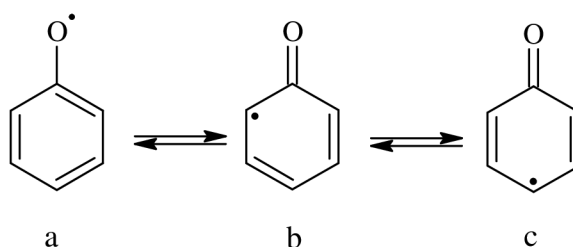
Na reakci  $\text{RO}_2^\bullet$  a  $\text{RO}^\bullet$  radikálů s fenoly je založeno působení těchto látek jako antioxidantů. Její mechanismus byl v minulosti interpretován Boozerem a Hammondem [24] jako následná dvoustupňová reakce, kdy v rámci prvního kroku se tvoří radikálový komplex kyslíkatého radikálu s fenolem, na který navazuje rychlá reakce tohoto komplexu s dalším kyslíkatým radikálem.



Tvorba  $\pi$ -komplexu mezi kyslíkatým radikálem a molekulou fenolu představuje řídicí krok celého mechanismu (pomalý stupeň). Následně byly kvantovo-chemickými metodami studovány dvě struktury tohoto komplexu, kdy jedna je založena na interakci kyslíkatého radikálu s  $\pi$ -systémem aromatického jádra a jeho přiblížením kolmo na tuto rovinu, druhá vychází z modelu, ve kterém dochází k interakci kyslíkatého radikálu s p orbitály kyslíkového atomu fenolické  $-\text{OH}$  skupiny.

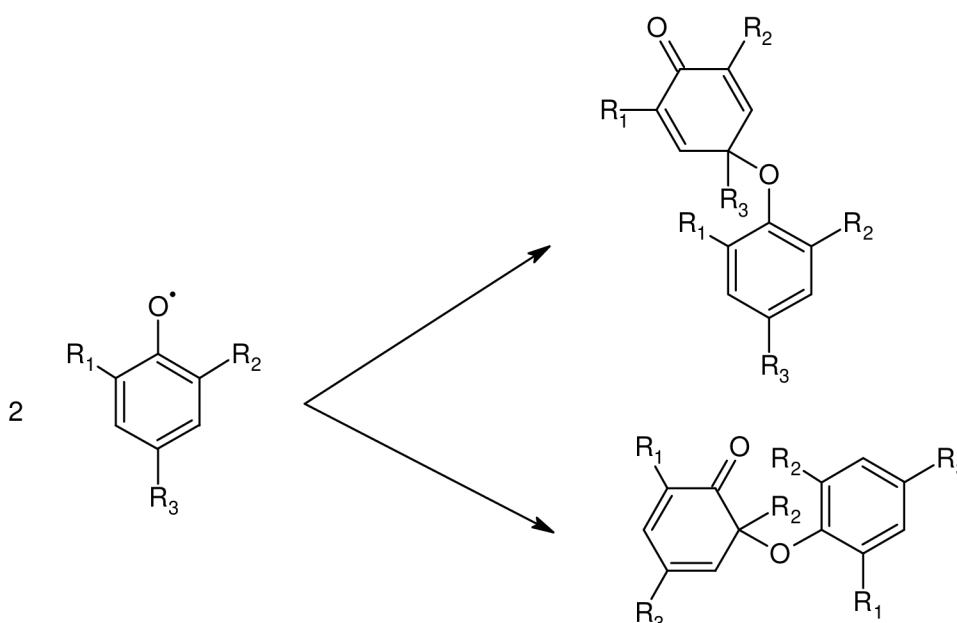
Generace fenoxylových radikálů oxidací různými činidly je ve většině případů pouze prvním krokem komplexního reakčního mechanismu, na který navazují další radikálové reakce, probíhající tak za účasti primárních fenoxylů, jakož i dalších radikálových složek v systému. Nejčastěji se jedná o rekombinační reakce fenoxylů navzájem, případně o rekombinaci těchto fenoxylů s kyslíkatými radikály. Výsledkem celého procesu je pak široké spektrum konečných neradikálových produktů v reakční směsi.

Jelikož fenoxylové radikály mají charakter aromatických radikálů, jejich strukturu je možné vyjádřit prostřednictvím několika mezomerních forem (viz níže). Smyslem tohoto vyjádření je interpretace skutečnosti, že nepárový elektron je v molekulách fenoxylových radikálů delokalizován do celého aromatického systému fenylového jádra, což potvrzuje hyperjemná struktura jejich EPR spekter.

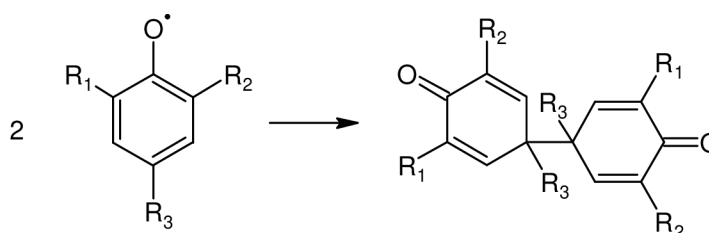


Mezomerní formy fenoxylového radikálu.

Vzájemnou rekombinací různých mezomerních forem (fenoxi-fenoxi coupling) dochází ke vzniku konečných neradikálových produktů, které podle charakteru rekombinujících atomů definujeme jako produkty C–C couplingu resp. C–O couplingu. V případě C–O couplingu se pozorují dva typy produktů podle toho zda rekombinace probíhá v *ortho*- nebo *para*-poloze [25], [26].

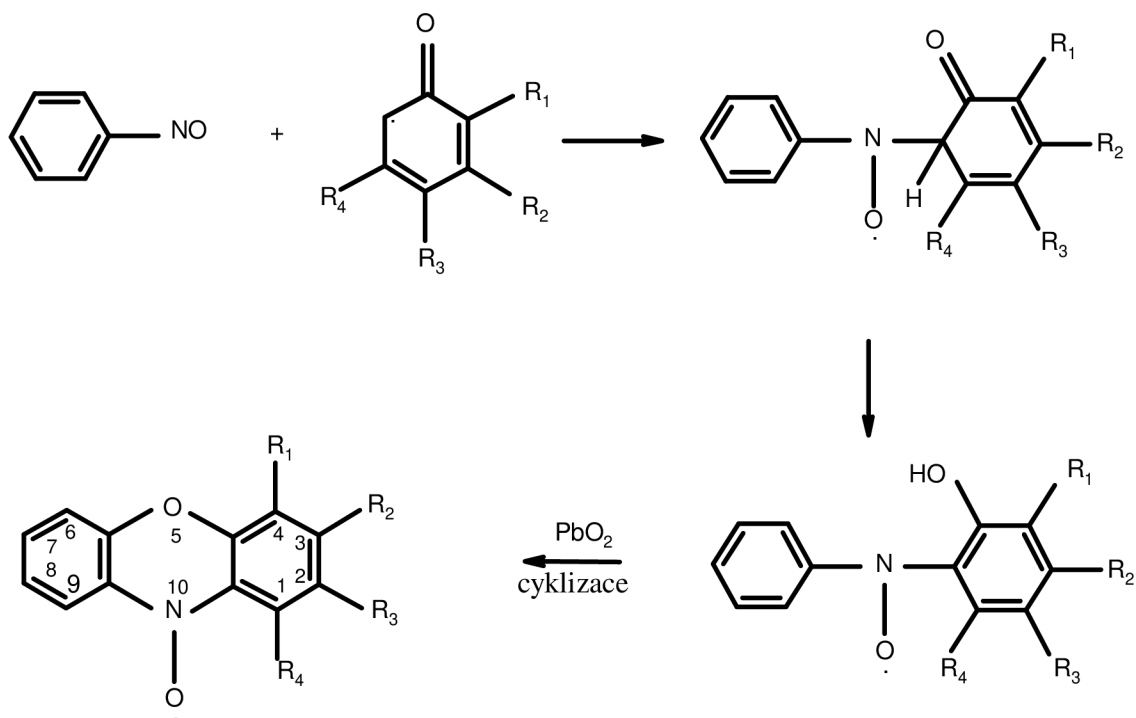


C–C coupling (viz. Schéma níže) probíhá preferenčně v *para*-poloze a vede ke vzniku produktů následujícího typu [27]:



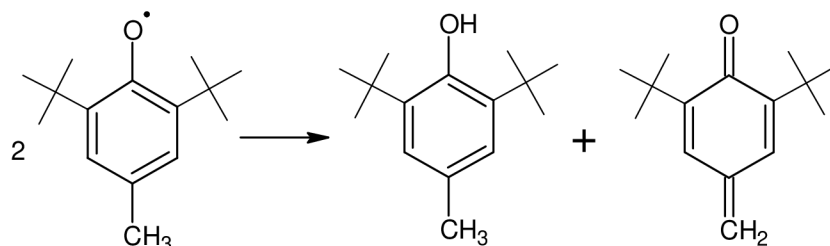
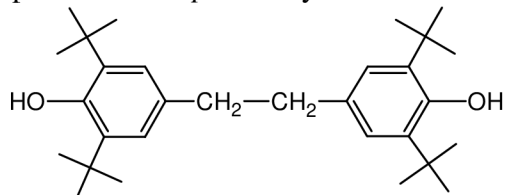
Otázka zapojení jednotlivých mezomerních forem do reakčních mechanismů za účasti fenoxylových radikálů sehrává důležitou úlohu rovněž při studiu jejich adice na nitroso sloučeniny, což představuje v podstatě mechanismus jejich adice v průběhu tzv. spin-trappingu. EPR spektroskopická měření jednoznačně prokázala, že při adici *ortho* nesubstituovaných fenoxylů resp. fenoxylů s jednou obsazenou *ortho* polohou probíhá adice na nitroso skupinu jednoznačně v *ortho* poloze fenoxylového radikálu (mezomerní forma b).





Konečným produktem reakce jsou při použití nitrosobenzenu jako spin trapu nitroxylové radikály fenoxazinoxylového typu [37].

Některými zajímavými vlastnostmi, které je nutné vzít do úvahy při oxidaci fenolů je možnost vzniku uhlíkatých radikálů jako produktů odštěpení vodíku z *para* alkyl substituentu. Např. při oxidaci 2,6-di-*tert*-butyl-4-metylfenolu bylo nalezeno velké množství *para*-bisfenolického produktu [28]. Tato sloučenina by sice teoreticky mohla vzniknout rekombinací benzylových radikálů jako produktů izomerizace primárního 2,6-di-*tert*-butyl-4-metylfenoxyly. Podrobnější studie však ukázaly, že její vznik souvisí s mechanismem přítomností chinonmetidů, které vznikají disproportionací primárního fenoxylu při současně regeneraci výchozího fenolu.



Přítomnost chinonmetidů v reakční směsi je možné identifikovat spektroskopicky[29]. Vysoká reaktivita chinonmetidů je příčinou toho, že adiční reakce zdánlivě probíhající jako adice benzylových radikálů jsou v podstatě produkty reakcí těchto sloučenin.

## 4. EXPERIMENTÁLNÍ POSTUPY

### 4.1 Seznam chemikálií

#### 4.1.1 Rozpouštědla

benzen 99,5%, Sigma Aldrich  
toluen 99%, Merci  
chloroform 99,8%, Fluka  
cyklohexan 99,5%, Penta  
ethanol 99,8%, Sigma Aldrich  
aceton 99,8%, Sigma Aldrich

#### 4.1.2 Spin trapy

Nitrosobenzen 98%, Fluka  
2-nitrosotoluen 97%, Sigma Aldrich  
2-metyl-2-nitrosopropan, Sigma Aldrich  
2,4,6-tri-*terc*-butylnitrosobenzen 98%, Fluka

#### 4.1.3 Redox činidla

oxid olovičitý  $\text{PbO}_2$  97%, Sigma Aldrich  
oxid olovnatý  $\text{PbO}$  99%, Sigma Aldrich  
oxid kobaltnatý  $\text{CoO}$ , Sigma Aldrich  
chlorid kobaltnatý  $\text{CoCl}_2$  98%, Sigma Aldrich  
chlorid měďnatý  $\text{CuCl}_2$  97%, Sigma Aldrich  
acetylacetonát kobaltnatý  $\text{Co}(\text{acac})_2$  97%, Sigma Aldrich  
3-chlorperoxybenzoová kyselina CIPBK, Fluka  
octan olovičitý  $\text{Pb}(\text{OAc})_4$

#### 4.1.4 Studované sloučeniny

##### 4.1.4.1 Fenoly

Všechny monofunkční fenoly byly komerčními produkty firmy Fluka resp. Aldrich. Studované *orto* resp. *para*-bisfenoly byly syntetizovány na ústavu Makromolekulární chemie AV ČR.

##### 4.1.4.2 Aminy

Sekundární aminy ze skupiny  $\text{N,N}'$  substituovaných parafenyléndiaminů byly komerčními produkty (DUSLO Šala, Slovensko). Substituované 1-anilino-1-fenylpentan-3-ony byly syntetizovány na Farmaceutické fakultě, Komenského university v Bratislavě (doc. Světlík). 1,3 – dimetyluracily byly syntetizovány na Přírodovědecké fakultě UPJŠ Košice (prof. Gondová).

##### 4.1.4.3 Luperoxidy

Peroxidické sloučeniny ze skupiny luperoxidů byla komerčními produkty firmy Arhema Inc.

## 4.2 Radikálové reakce rozpadu O–H vazeb

Při studiu radikálových produktů oxidace substituovaných fenolů a bisfenolů byly zvoleny následující postupy:

### 4.2.1 Rozpad O–H vazeb iniciovaný $\text{PbO}_2$

Všechny chemikálie (fenoly, nitroso sloučeniny, *tert*-butylhydroperoxid,  $\text{PbO}_2$ ) jsou komerčně dostupné a byly používány bez žádného dalšího čištění. Jako rozpouštědla byly ve všech experimentech používány benzen, toluen a chloroform o analytické čistotě. Oxidace fenolů v přítomnosti nitroso sloučenin byla prováděna podle následujícího postupu:

V  $5 \cdot 10^{-2} \text{ mol/dm}^3$  benzenovém, toluenovém nebo chloroformovém roztoku fenolu bylo rozpuštěno příslušné množství nitroso sloučeniny, tak aby byl zachován molární poměr fenol : nitroso sloučenina 1:1. Za stálého míchání bylo ke 2 ml tohoto roztoku přidáno 150 mg  $\text{PbO}_2$ .

Míchání bylo ukončeno po 30 minutách a po sedimentaci pevné fáze bylo odebráno 0,3 ml reakční směsi, která byla umístěna do EPR kyvety. K získání kvalitního EPR spektra, byl roztok v kyvetě probublán po dobu 30 sekund dusíkem.

### 4.2.2 Rozpad O–H vazeb iniciovaný systémem peroxy sloučenina – $\text{Co}(\text{acac})_2$

Fenol (2,6-di-*tert*-butyl-4-metylphenol, 4,4'-thiobis(2-*tert*-butyl-5-metyl)-fenol) byl rozpuštěn v molárním poměru 5:1 v  $0,05 \text{ mol/dm}^3$  benzenovém roztoku  $\text{Co}(\text{acac})_2$ . Ke 2 ml tohoto roztoku byl přidán za stálého míchání (1 min) příslušný Luperox v takovém množství, aby molární poměr peroxid :  $\text{Co}(\text{acac})_2 = 10 : 1$ . 0,5 ml roztoku bylo přeneseno do EPR kyvety a probubláno dusíkem za účelem odstranění rozpuštěného kyslíku.

EPR spektra byla měřena při laboratorní teplotě, na přístrojích SpectraNova resp. Miniscope. Simulace experimentálních EPR spekter byla prováděna pomocí simulačního programu SimFonia.

## 4.3 Radikálové reakce rozpadu N–H vazeb

Při studiu radikálových produktů oxidace substituovaných  $\text{N,N}'$  substituovaných parafenyléndiaminů, které jsou komerčními produkty byly realizovány následujících experimentálních postupů:

### 4.3.1 Rozpad N–H vazeb iniciovaný systémem peroxy sloučenina – $\text{PbO}_2$

V  $10^{-2} \text{ mol/dm}^3$  benzenovém roztoku TBHP byl rozpuštěn příslušný sekundární amin v molárním poměru TBHP : amin 1:1. Za účelem generace  $\text{RO}_2^\bullet$  radikálů z TBHP za laboratorní teploty bylo ve 2 ml tohoto roztoku suspendováno 150 mg  $\text{PbO}_2$  a mícháno po dobu 2 minut. Po sedimentaci heterogenní fáze bylo 0,5 ml roztoku přeneseno do EPR kyvety a probubláno dusíkem za účelem odstranění rozpuštěného kyslíku.

Analogickým způsobem byly provedeny i experimenty, ve kterých byl TBHP nahrazen diperoxidickými sloučeninami (Luperox 101, 256, 531M80).

### 4.3.2 Rozpad N–H vazeb iniciovaný 3-chlorperoxybenzoovou kyselinou

V  $10^{-2} \text{ mol/dm}^3$  benzenovém nebo chloroformovém roztoku 3-chlorperoxybenzoové kyseliny (CIPBK) byl rozpuštěn příslušný sekundární amin opět za zachování molárního poměru CIPBK:amin 1:1 resp. 3:1. Reakční směs byla míchána po dobu 2 minut. 0,5 ml

tohoto roztoku bylo následně přeneseno do EPR kyvety a probubláno dusíkem za účelem odstranění rozpuštěného kyslíku.

#### 4.3.3 Rozpad N–H vazeb iniciovaný PbO<sub>2</sub>

V 5.10<sup>-2</sup> mol/dm<sup>3</sup> benzenovém, toluenovém nebo chloroformovém roztoku sekundárního aminu bylo rozpuštěno příslušné množství nitroso sloučeniny, tak aby byl zachován molární poměr amin : nitroso sloučenina 1:1. Za stálého míchání bylo ke 2 ml tohoto roztoku přidáno 150 mg PbO<sub>2</sub> a mícháno po dobu 2 minut. Po sedimentaci heterogenní fáze bylo 0,5 ml roztoku přeneseno do EPR kyvety a probubláno dusíkem za účelem odstranění rozpuštěného kyslíku.

EPR spektra byla měřena při laboratorní teplotě, na přístrojích SpectraNova resp. Miniscope. Simulace experimentálních EPR spekter byla prováděna pomocí simulačního programu SimFonia

#### 4.4 Radikálové reakce rozpadu O–O vazeb

Při studiu radikálových produktů oxidace Luperoxidů, které jsou komerčními produkty byly realizovány následujících experimentální postupy:

##### 4.4.1 Rozpad O–O vazeb iniciovaný PbO<sub>2</sub>, PbO, CoCl<sub>2</sub>, CuCl<sub>2</sub>

V 5.10<sup>-2</sup> mol/dm<sup>3</sup> benzenovém případně toluenovém roztoku příslušného Luperoxu bylo rozpuštěno příslušné množství nitroso sloučeniny, tak aby byl zachován molární poměr Luperox : nitroso sloučenina 1:1. Za stálého míchání bylo ke 2 ml tohoto roztoku přidáno 150 mg PbO<sub>2</sub> (PbO, CoCl<sub>2</sub>, CuCl<sub>2</sub>) a mícháno po dobu 2 minut. Po sedimentaci heterogenní fáze bylo 0,5 ml roztoku přeneseno do EPR kyvety a probubláno dusíkem za účelem odstranění rozpuštěného kyslíku.

##### 4.4.2 Rozpad O–O vazeb iniciovaný Co(acac)<sub>2</sub>

Příslušný Luperox byl rozpuštěn v molárním poměru 5:1 v 0,05 mol/dm<sup>3</sup> benzenovém roztoku Co(acac)<sub>2</sub>. Ke 2 ml tohoto roztoku byla přidána za stálého míchání příslušná nitroso sloučenina v takovém množství, aby byl zachován molární poměr Luperox : nitroso sloučenina 1:1. 0,5 ml roztoku bylo přeneseno do EPR kyvety a probubláno dusíkem za účelem odstranění rozpuštěného kyslíku.

EPR spektra byla měřena při laboratorní teplotě, na přístrojích SpectraNova resp. Miniscope. Simulace experimentálních EPR spekter byla prováděna pomocí simulačního programu SimFonia

#### 4.5 Metodika měření na EPR spektrometrech SpektraNova a MiniScope MS300

Při EPR měření vzorků byly použity spektrometry SpektraNova 70-03XD/2 od společnosti E-I-A Warenhandels GmbH, Vídeň a MiniScope MS300 od společnosti Magnettech GmbH, Berlín.

Měření na obou spektrometrech SpektraNova resp. MiniScope MS300 byla prováděna při laboratorní teplotě. Byly používány cylindrické EPR kyvety s průměrem 4 mm. Objem

použitých vzorků byl 0,3 – 0,5 ml. Za účelem získání co nejkvalitnějších EPR spekter byl před každým měřením daný vzorek v EPR kyvetě probublán dusíkem za použití kapiláry. V některých případech bylo nutné pro získání kvalitních EPR spekter dodatečně vzorky ředit rozpouštědlem, případně zvolit vyšší koncentraci studované látky.

Naměřená EPR spektra byla simulována za použití speciálního simulačního programu SimFonia od společnosti Bruker.



## 5. VÝSLEDKY A DISKUZE

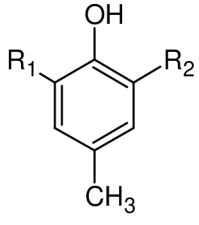
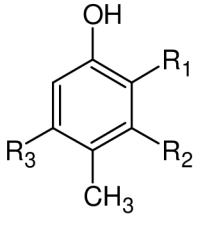
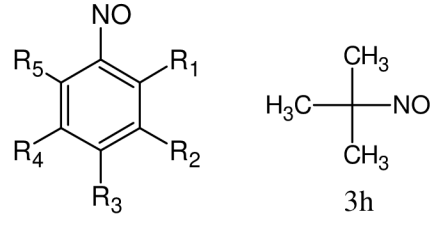
### 5.1 Radikálové reakce rozpadu O–H vazeb

Je všeobecně známou skutečností, že oxidace monofunkčních fenolů různými oxidačními činidly ( $\text{PbO}_2$ ,  $\text{MnO}_2$ ,  $\text{RO}_2^\bullet$ ) v nepolárních rozpouštědlech probíhá za vzniku příslušných fenoxylových radikálů jako produktů homolytického štěpení OH vazby. Tato skutečnost vedla v průběhu několika desetiletí k nahromadění velkého množství EPR parametrů charakterizujících uvedený typ radikálu. Ty byla následně publikovány v příslušných katalozích [30]. Mohl by proto vzniknout dojem, že problematika EPR charakterizace fenoxylových radikálů je prakticky vyčerpána a že tedy není možné očekávat žádné nové zásadní informace o chování těchto radikálů. Na základě experimentálních údajů o vlastnostech fenoxylových radikálů je možné konstatovat, že zásadním faktorem ovlivňujícím stabilitu fenoxylových radikálů je vhodná *ortho* substituce. Vysokou stabilitou vynikají především fenoxylové radikály odvozené od monofunkčních fenolů s objemným 2,6-dialkyl substituentem. Známé jsou především velké série stabilních fenoxylových radikálů odvozené od fenolů s *tert*-butylovým substituentem v pohohách 2,6 (stericky stíněné 2,6-di-*tert*-butyl-4R-fenoly). Tato skupina fenolů nachází své významné použití ve formě antioxidantů pro svou výraznou ochotu reagovat s kyslíkatými  $\text{RO}_2^\bullet$  resp.  $\text{RO}^\bullet$  radikály [31]. Oxidace jednoduchých fenolů s 2,6-dialkyl substituenty obsahující  $\alpha$ -CH vazbu, stejně jako fenoly s nesubstituovanou nebo částečně substituovanou *ortho* pozicí (stericky nestíněné fenoly), vede ke vzniku nestabilních fenoxylových radikálů, které mohou být detekovány pouze pomocí speciálních EPR metod, jako na příklad průtoková technika nebo technika spin-trappingu [32] [37]. I když vznik fenoxylových radikálů, vzniklých odštěpením vodíkového atomu z fenolové OH skupiny je dominantním procesem v průběhu oxidace, byla také zaznamenána tendence odštěpit vodíkový atom z metylové skupiny u *para* metyl substituovaných fenolů. Vznikající benzylový radikál byl detekován pomocí metody spin-trapping techniky za využití nitroso spin trapů [37], [33]. Skutečnost, že kromě abstrakce vodíku z OH skupiny může probíhat také abstrakce vodíku z  $\text{CH}_3$  skupiny v *para* poloze byla potvrzena analýzou reakčních směsí po oxidaci kdy kromě nejruznějších rekombinačních produktů fenoxylových radikálů byly nalezeny rovněž produkty rekombinace radikálů benzylových [28]. Za účelem hlubšího pochopení specifického chování *para* metyl skupiny v substituovaných monofunkčních fenolech, byla prostudována oxidace série fenolů s touto strukturou, kde jak bylo uvedeno výše k jejich detekci bylo použita metoda spin-trappingu. Následně byly studovány procesy odštěpení vodíku z *para* metyl substituentů v rámci série ortobisfenolů a ortobifenyldiolů. Za účelem posouzení možnosti odštěpení vodíku také ze struktur které v *para* poloze obsahují jiné než metylové skupiny byly sledovány také radikálové meziprodukty vycházející z fenolů s  $-\text{CH}_2-$  skupinou v této poloze, jakož i fenolů které  $\text{CH}_3$  skupinu obsahují v některé z dalších poloh fenylového kruhu.

#### 5.1.1 Monofunkční fenoly

##### 5.1.1.1 Monofunkční fenoly s *para* $\text{CH}_3$ skupinou

Odštěpení vodíku z *para* metylové skupiny bylo prostudováno na sérii různě substituovaných *parametyl*fenolech 1 – 2 za použití několika spin trapů 3a – 3h.

 1	 2	 3 3h
a $R_1=R_2=tert\text{-}C_4H_9$ b $R_1=R_2=CH_3$ c $R_1=R_2=NO_2$	a $R_1=R_2=R_3=H$ ; b $R_2=R_3=H$ ; $R_1=CH_3$ c $R_2=R_3=H$ ; $R_1=tert\text{-}C_4H_9$ d $R_1=H$ ; $R_2=R_3=CH_3$ e $R_1=R_3=H$ ; $R_2=CH_3$	a $R_1=R_2=R_3=R_4=R_5=H$ b $R_2=R_3=R_4=R_5=H$ ; $R_1=CH_3$ c $R_2=R_4=H$ ; $R_1=R_3=R_5=Cl$ d $R_1=R_2=R_4=R_5=H$ ; $R_3=NH(C_6H_5)$ e $R_1=R_2=R_4=R_5=CH_3$ ; $R_3=H$ f $R_1=R_2=R_4=R_5=H$ ; $R_3=N(CH_3)_2$ g $R_2=R_4=H$ ; $R_1=R_3=R_5=tert\text{-}C_4H_9$

Obecně je možné oxidací *para* metyl substituovaných fenolů vyjádřit mechanismem uvedeným na Schéma 1. První reakční cesta (homolytické štěpení OH vazby) vede ke vzniku fenoxylových radikálů, zatímco druhá (odštěpení vodíku z  $CH_3$  skupiny v *para* poloze) ke vzniku radikálů benzylových. Přímá detekce benzylových radikálů není v důsledku jejich nestability možná. Na druhé straně fenoxylové radikály je možné detekovat v závislosti od charakteru substituentu  $R_1$  a  $R_2$ . Pokud tedy provedeme oxidaci například *parakresolu* ( $R_1 = R_2 = H$ ) není možné v případě, že nebyl aplikována metoda spin-trappingu očekávat detekci radikálového meziproductu. Jiná situace nastane při použití fenolu s objemnými  $R_1$  a  $R_2$  substituenty.

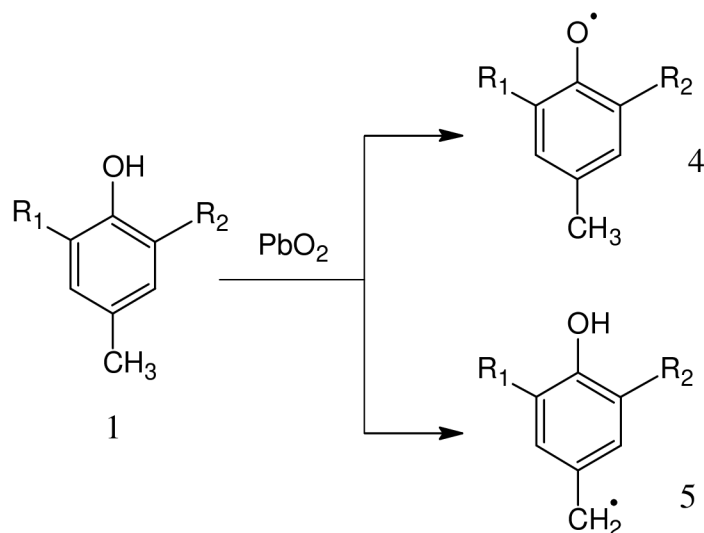


Schéma 1

Oxidací 2,6-di-*tert*-butyl-4-metylfenolu 1a ( $R_1 = R_2 = tert\text{-}butyl$ ) v přítomnosti nitrosobenzenu (NB, 3a) vzniká směs radikálových produktů, kde můžeme identifikovat příslušný fenoxylový radikál 4a ( $a_H(CH_3) = 1,094$  mT,  $a_H(m) = 0,155$  mT) společně s benzylovým radikálem 5a, který byl nepřímo detekován prostřednictvím aduktu 6a ( $X = C_6H_5$ ;  $a_N(NO) = 1,049$  mT,  $a_H(CH_2) = 0,565$  mT,  $a_H(o,p) = 0,273$  mT,  $a_H(m) = 0,092$  mT)

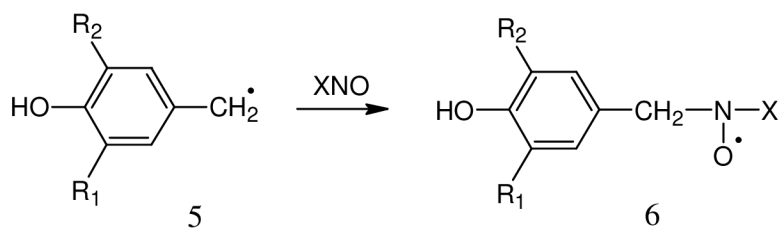


Schéma 2

EPR parametry radikálového aduktu 6a jsou stejné jako ty, které lze získat při spin-trappingu látky 5a za použití spin trapu 3,5-di-*tert*-butyl-nitrosobenzenu [33]. Koncentrační poměr mezi těmito dvěma typy radikálů 4 resp. 6 závisí na experimentálních podmínkách a v případě použití nadbytku fenolu nad spin trapem je koncentrace benzylového aduktu 6 natolik velká, že jeho EPR spektrum výrazně dominuje (Obr. 1). Při podrobném studiu stability radikálového aduktu 6 bylo zjištěno, že jeho EPR spektrum zaniká v průběhu několika hodin a je nahrazen novým typem EPR signálu ve vysoké koncentraci. Toto spektrum je uvedeno na Obr. 2. Hodnota *g*-faktrou ( $g = 2,0052$ ) jakož i hodnoty štěpících konstant získané metodou spektrální simulace jednoznačně poukazují na to, že se jedná o generaci sekundárního fenoxylového radikálu. Vznik tohoto radikálu mimo jiné potvrzuje štěpící konstanta dvou protonů ( $a_{\text{H}} = 0,15$  mT) což je typická hodnota štěpící konstanty *meta* protonů u fenoxylových radikálů. Další štěpící konstanty byly získány pomocí spektrální simulace experimentálního spektra. Zde byla zjištěna výrazná štěpení od jednoho vodíkového a jednoho dusíkového atomu viz. Tab 1. Na základě těchto experimentálních zjištění je evidentní, že sekundární fenoxylový radikál vzniká transformací z benzylového aduktu. Navíc také množství interagujících jader naznačuje, že *para* pozice v sekundárním fenoxylu má strukturu nitronového fragmentu  $-\text{CH}=\text{N}^+\text{O}^- - \text{C}_6\text{H}_5$ , vznikajícího přeměnou fragmentu  $-\text{CH}_2-\text{NO}\cdot - \text{C}_6\text{H}_5$  v aduktu 6a. To nám naznačuje, že nitron 7a ( $\text{X}=\text{C}_6\text{H}_5$ ) je meziproduktem, který je následně oxidován na sekundární fenoxylový radikál 8a (Schéma 3).

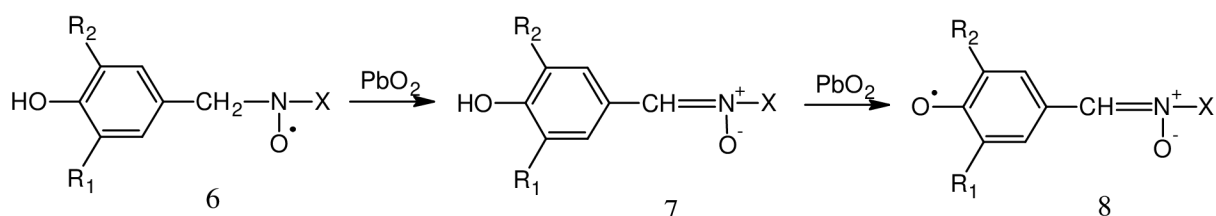


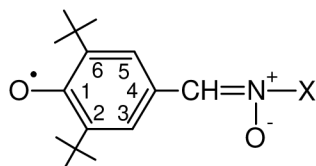
Schéma 3

V následujících experimentech bylo rozšířeno spektrum aplikovaných aromatických nitroso spin trapů. Kromě nitrosobenzenu byly studovány další substituované deriváty  $\text{X}-\text{NO}$  (3b – 3h). Analýzou EPR spekter bylo prokázáno, že předpokládaná reakční cesta je platná ve všech studovaných případech, kromě látky 3h. Dochází tedy ke vzniku sekundárních fenoxylových radikálů 8 ( $\text{R}_1=\text{R}_2=\textit{tert}-\text{C}_4\text{H}_9$ ), kterých EPR parametry jsou uvedeny v Tab 1. Na Obr. 3 jsou prezentována EPR spektra těchto radikálů. Při použití 2-metyl-2-nitrosopropanu 3h nebyl zaznamenán adukt 6 ani fenoxylový radikál 8. Místo toho byl detekován pouze nitroxylový radikál  $\text{X}-\text{NO}\cdot-\text{X}$  ( $a_{\text{N}}(\text{NO}) = 1,555$  mT), který lze přisoudit rozkladu spin trapu na povrchu  $\text{PbO}_2$ . Uvedená skutečnost je překvapující, jelikož EPR parametry fenoxylového radikálu 8a ( $\text{X} = \textit{tert}-\text{C}_4\text{H}_9$ , Tab 1) vzniklého oxidací nitronu 7a



(syntetizovaný reakcí 3,5-di-*tert*-butyl-4-hydroxybenzaldehydu s *N-tert*-butyl-hydroxylaminem) při použití benzoxylových radikálů jsou publikovány v literatuře [35].

Tab 1. EPR parametry fenoxylových radikálů 8 připravených oxidací 2,6-di-*tert*-butyl-4-metyl fenolu 1a s PbO<sub>2</sub> v toluenovém roztoku v přítomnosti různých nitroso sloučenin X-NO (3)



Nitroso sloučenina X-NO	X	Štěpící konstanty / [mT]			
		a <sub>H</sub> (3,5)	a <sub>H</sub> (CH)	a <sub>H</sub> (N)	a <sub>H</sub> (X)
3a		0,150	0,290	0,510	0,090 (3H)
b		0,150	0,280	0,490	–
c		0,165	0,305	0,485	–
d		0,140	0,280	0,570	0,095 (2H)
e		0,155	0,270	0,490	–
f <sup>a)</sup>		–	–	–	–
g <sup>b)</sup>		–	–	–	–
h <sup>c)</sup>	(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> C–	0,170 (1H) 0,150 (1H)	0,260	0,505	–

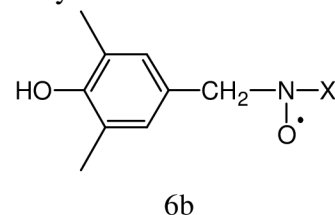
<sup>a)</sup> Kvůli silnému rozšiřovacímu efektu čar nebylo možné určit jednotlivé štěpící konstanty.

<sup>b)</sup> Stanovení EPR parametrů je otevřeným problémem.

<sup>c)</sup> Štěpící konstanty získány z literatury [35].

Na základě experimentálních výsledků získaných v průběhu oxidací stericky stíněného 2,6-di-*tert*-butyl-4-metyl fenolu použitím PbO<sub>2</sub> v benzenovém roztoku za přítomnosti různých

nitroso sloučenin  $X-NO$  bylo přistoupeno k detailnějšímu rozboru tohoto problému. Tendence k odštěpení vodíkového atomu z *para* metyl skupiny byla prostudována na sérii 2,4,6-trisubstituovaných fenolů (1b, 1c) a mono-, di- a tri- substituovaných fenolech 2a – 2e. V porovnání s 1a, nelze očekávat v tomto případě vznik stabilních primárních fenoxylových radikálů v důsledku absence objemných substituentů v *orto* pozici. Při zvolení 2,4,6-trimetylfenolu (1b), došlo okamžitě po přidání  $PbO_2$  k benzenové roztoku 1b s nitrosobenzenem k zaznamenání vysoké koncentrace benzylového aduktu 6b ( $X = C_6H_5$ , Tab 2).



EPR signál tohoto aduktu je stabilní po více jak 24 hodin bez překrytí signálem jiného typu radikálu. Tato skutečnost zdánlivě poukazuje na to, že předpokládaná reakční cesta pro 1b (Schéma 1), založená na přeměně benzylového aduktu na nitron 7b a následně na fenoxylový radikál 8b není v tomto případě možná. Tento efekt může být dostatečně vysvětlen jako důsledek podstatně nižší stability 2,6-dimetyl-4R-fenoxylových radikálů v porovnání s radikály odvozenými od 2,6-di-*terc*-butyl-4R-fenolů. Nicméně přítomnost nitronu 7b jako přechodného reakčního produktu byla nepřímou dokázána experimentem, při kterém byl k reakční směsi 24 hodin po přípravě aduktu 6b přidán *terc*-butyl-hydroperoxid. Ten se i po takto dlouhé době rozkládá na povrchu  $PbO_2$ , který je přítomen v reakční směsi, za vzniku  $RO_2^\bullet$  radikálu. Pozorovaná vysoká koncentrace nitroxylových radikálů 9 viz. Obr. 4, se štěpícími konstantami ( $a_N(NO) = 1,049$  mT,  $a_H(CH) = 0,175$  mT,  $a_H(o,p) = 0,273$  mT,  $a_H(m) = 0,092$  mT), jež vznikly v souladu se Schéma 4, přítomnost nitronu jednoznačně dokazuje.

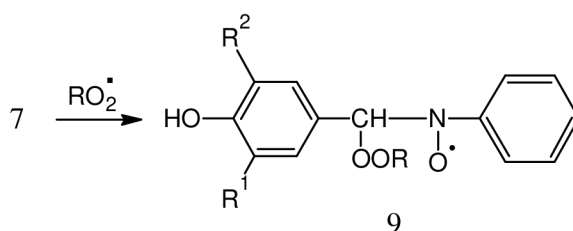
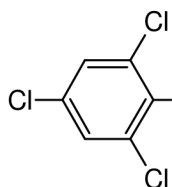


Schéma 4

EPR parametry velmi dobře souhlasí s publikovanými daty pro  $RO_2^\bullet$  adukty s fenyl-N-fenyl nitrony publikovanými Cholvadem a kol. [36]. Současně autoři poukazují na nestabilitu tohoto produktu, vedoucí ke ztrátě metinového vodíku v nitroxylu  $Ph-CH(OOR)-NO^\bullet-Ph$  v následném kroku reakce. Spinové adukty 6b byly pozorovány také oxidací fenolu 1b použitím  $PbO_2$  v přítomnosti dalších spin trapů (Tab 2).

Tab 2. EPR parametry nitroxylových radikálů 6b připravených oxidací 1b použitím  $PbO_2$  v přítomnosti různých spin trapů X-NO

X	Štěpící konstanty / [mT]		
	$a_N(NO)$	$a_H(CH_2)$	$a_H(X)$
	1,023	0,550	0,263 (3H) 0,092 (2H)
	1,150	0,630	0,190 (5H) 0,085 (2H)



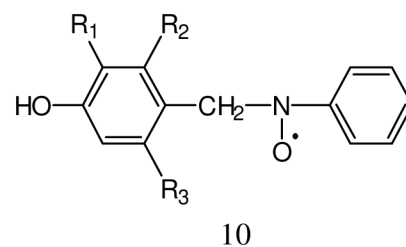
1,261

0,950

0,070 (2H)

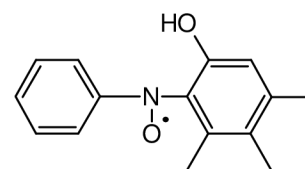
Odštěpení vodíku z *para* metyl substituentu byla jednoznačně prokázáno u fenolů 1a, 1b, ovšem nebyl pozorována u 2,6-dinitro-4-metylfenolu (1c). V tomto případě bylo zaznamenáno po přidání PbO<sub>2</sub> do toluenového roztoku 1c v přítomnosti nitrosobenzenu EPR spektrum nitroxylového radikálu s dominantním dusíkovým štěpením  $a_N(\text{NO}) = 1,155$  mT (další štěpení nerozlišeno). Tento fakt poukazuje na specifické chování fenolů s elektron akceptorním substituentem v *orto* pozici, který ovlivňuje polaritu C-H vazby v metylové skupině. Dále lze konstatovat, že tendence k homolytickému štěpení v případě 1a, 1b vedoucí k benzylovým radikálům je v případě sloučeniny 1c částečně redukováno. EPR signál nitroxylového radikálu může být eventuelně připsán aduktu vznikajících fenoxyl radikálů s nitrosobenzenem [37].

Stejně jako v případě diskutovaných fenolů 1a – 1c, můžeme očekávat vznik příslušných fenoxylových a benzylových radikálů v případě oxidace stericky nestíněných fenolů 2a – 2e za použití PbO<sub>2</sub>. V důsledku jejich nestability, vyplývající ze strukturních faktorů (nesubstituované nebo částečně substituované *orto* pozice), nelze příslušné fenoxylové radikály přímo detekovat pomocí EPR spektroskopie, ale musí se použít nepřímá metoda za použití spin trap techniky [37]. Kvůli tendenci k odštěpení vodíkového atomu z *para* metylového substituentu a reakci vzniklých benzylových radikálů se spin trapem nám vzniklý adukt ve většině případů dominuje v EPR spektru. Použitím nitrosobenzenu jako spin trapu byly prokázány radikálové adukty 10a – 10c vzniklé oxidací fenolů 2a – 2c použitím PbO<sub>2</sub> v benzenovém, toluenovém případně chloroformovém roztoku. V případě 3,4-dimetylfenolu 2d můžeme určit vzniklé vysoké koncentrace nitroxylových radikálů 10d pouze v chloroformovém roztoku, v případě benzenu získáme nerozlišené EPR spektrum radikálového aduktu fenoxyl radikálu ( $a_N(\text{NO}) = 1,00$  mT).



10

Benzylové radikály nebyly zaznamenány, v benzenové roztoku, také u 3,4,5-trimetylfenolu 2e. Místo toho byl zaznamenán EPR signál radikálového aduktu 11 Obr. 6. EPR parametry ( $a_N(\text{NO}) = 0,980$  mT,  $a_H(1\text{H}) = 0,060$  mT,  $a_H(o,p) = 0,261$  mT,  $a_H(m) = 0,085$  mT) jsou prakticky identické s hodnotami, které lze získat spin-trappingem 3,5-dimetylfenoxylových radikálů s nitrosobenzenem [37]. Pokud je oxidace 2e s PbO<sub>2</sub> v přítomnosti nitrosobenzenu provedena v chloroformu, je možné při detailní analýze okraje spektra dedukovat fakt, že kromě dominantního EPR signálu fenoxylového radikálů 11 vzniká i v malém množství benzylový adukt.



11

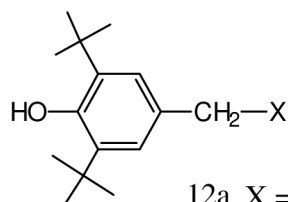
Tab 3. EPR parametry nitroxylových radikálů 10 připravených oxidací 2a – 2c použitím PbO<sub>2</sub> v přítomnosti nitrosobenzenu

Fenol	Štěpící konstanty/[mT]		
	a <sub>N</sub> (NO)	a <sub>H</sub> (CH <sub>2</sub> )	a <sub>H</sub> (fenyl)
2a <sup>a</sup> )	1,120	0,610	0,290 (3H) 0,093 (2H)
b	1,091	0,600	0,280 (3H) 0,095 (2H)
c	1,049	0,565	0,273 (3H) 0,092 (2H)

<sup>a</sup>) Štěpící konstanty získány z literatury [37].

### 5.1.1.2 Monofunkční fenoly s –CH<sub>2</sub>– můstkem v para poloze

Pro posouzení možnosti odštěpení vodíku z *para* substituentu obsahujícího –CH<sub>2</sub>– byly v přítomnosti nitrosobenzenu provedeny PbO<sub>2</sub> oxidace sloučenin 12a, 12b. V případě sloučeniny 12a (2,6-di-*tert*-butyl-4-etylfenol) se v průběhu oxidace pozoruje jediný typ EPR spektra, patřící primárnímu fenoxylowému radikálů od uvedené struktury (a<sub>H</sub>(CH<sub>2</sub>) = 0,864 mT, a<sub>H</sub>(*m*) = 0,164 mT). Při oxidaci sloučeniny 12b (2,6-di-*tert*-butyl-4-benzylfenol) bylo pozorováno EPR spektrum, které v prvních okamžicích reakce obsahuje signál primárního fenoxylu spolu se signálem radikálového aduktu na nitrosobenzenu (Obr. 6). Po 24 hodinách je v reakční směsi přítomen jenom jeden typ signálu, který je uveden na Obr. 7. Jeho simulace byla provedena za použití následujících štěpících konstant (a<sub>N</sub>(NO) = 1,035 mT, a<sub>H</sub>(*o,p*) = 0,267 mT, a<sub>H</sub>(*m*) = 0,085 mT, a<sub>H</sub>(CH) = 0,340 mT). Znamená to tedy, že při oxidaci sloučeniny 12b dochází nejen k odštěpení vodíku z OH skupiny, ale rovněž abstrakci vodíku z metylenové CH<sub>2</sub> skupiny za vzniku uhlíkatého radikálu. Po jeho adici na nitrosobenzen vzniká radikálový adukt 13 (Obr. 7; Schéma 5).



12a X = CH<sub>3</sub>

12b X = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>

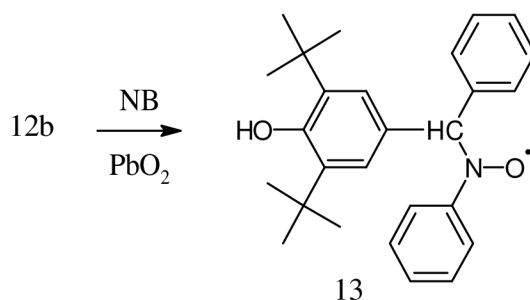
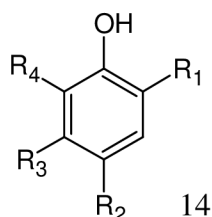


Schéma 5

Porovnáním experimentálních výsledků získaných ze struktur 12a a 12b dokazuje, že vodík z CH<sub>2</sub> skupiny může být odštěpen pouze v případě kdy tato skupina tvoří můstek mezi dvěma fenylowými kruhy.

### 5.1.1.3 *Terc-butylmetyl substituované monofunkční fenoly*



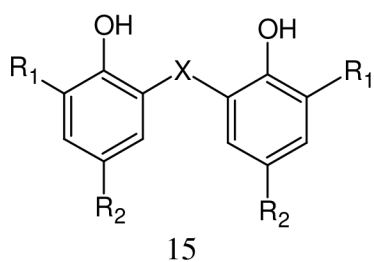
- a  $R_1 = \textit{tert}\text{-C}_4\text{H}_9$ ,  $R_2 = \text{CH}_3$ ,  $R_3 = R_4 = \text{H}$   
 b  $R_1 = \textit{tert}\text{-C}_4\text{H}_9$ ,  $R_3 = \text{CH}_3$ ,  $R_2 = R_4 = \text{H}$   
 c  $R_1 = \textit{tert}\text{-C}_4\text{H}_9$ ,  $R_4 = \text{CH}_3$ ,  $R_2 = R_3 = \text{H}$   
 d  $R_1 = \text{CH}_3$ ,  $R_2 = \textit{tert}\text{-C}_4\text{H}_9$ ,  $R_3 = R_4 = \text{H}$

neprokázaly, na rozdíl od 14a vznik aduktů benzylových radikálů. Ve všech studovaných případech v EPR spektrech dominují signály, které dokumentují radikálové procesy na úrovni přeměn fenoxylových radikálů, pouze na okrajích spekter se vyskytují signály dokumentující existenci radikálových aduktů s nitrosobenzenem. Jejich interpretaci však při dané kvalitě spektra nebylo možné provést. Oxidací látek 14b, 14c systémem  $\text{Co}(\text{acac})_2$  s TBHP bylo možné získat EPR spektra primárních volných fenoxylových radikálů (Obr. 8; Obr. 9). Fenoxylový radikál od struktury 14b vykazoval následující hodnoty štěpících konstant  $a_{\text{H}}(p) = 1,010$  mT,  $a_{\text{H}}(o) = 0,610$  mT,  $a_{\text{H}}(m) = 0,200$  mT,  $a_{\text{H}}(\text{CH}_3) = 0,130$  mT. Fenoxylový radikál od struktury 14c charakterizují následující štěpící konstanty  $a_{\text{H}}(p) = 0,905$  mT,  $a_{\text{H}}(m) = 0,186$  mT,  $a_{\text{H}}(\text{CH}_3) = 0,701$  mT. V případě sloučenin 14a, 14d byly pozorovány EPR spektra komplexů těchto primárních radikálů s oxidovanou formou  $\text{Co}(\text{acac})_2$  (charakteristická oktetová EPR spektra Obr. 10; Obr. 11)

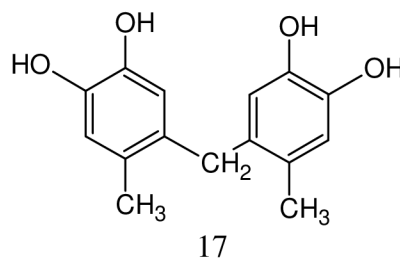
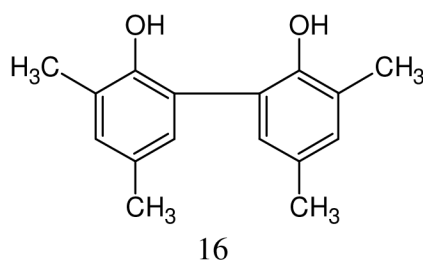
### 5.1.2 Bifunkční fenoly

#### 5.1.2.1 *Ortobisfenoly, ortobifenolydioly*

Za účelem detailnějšího pochopení chování *para* metylových skupin ve fenolických strukturách byly provedeny experimenty při kterých byly v přítomnosti nitrosobenzenu oxidovány s  $\text{PbO}_2$  vybrané typy ortobisfenolů. Byly sledovány následující typy sloučenin:



- a  $R_1 = \textit{tert}\text{-C}_4\text{H}_9$ ,  $R_2 = \text{CH}_3$ ,  $X = \text{S}$   
 b  $R_1 = R_2 = \text{CH}_3$ ,  $X = \text{S}$   
 c  $R_1 = R_2 = \text{CH}_3$ ,  $X = \text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)$   
 d  $R_1 = \text{H}$ ,  $R_2 = \text{CH}_3$ ,  $X = \text{S}$   
 e  $R_1 = \text{CH}_3$ ,  $R_2 = \textit{tert}\text{-C}_4\text{H}_9$ ,  $X = \text{S}$   
 f  $R_1 = R_2 = \text{CH}_3$ ,  $X = \text{CH}_2$



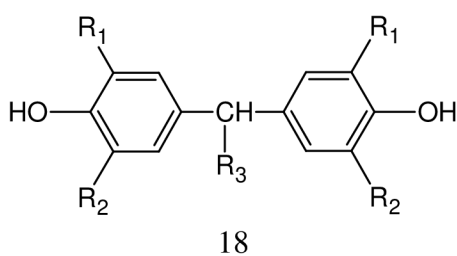


Ve všech studovaných případech se potvrdila tendence k odštěpení vodíkového atomu z metylové skupiny za tvorby benzylového radikálu, který se aduje na nitrosobenzen za tvorby stabilního nitroxylového radikálu. Na Obr. 12 je uvedeno EPR spektrum radikálového aduktu vznikajícího adicí benzylového radikálu ze struktury 15b. Spektrum radikálového aduktu je zastoupeno u všech studovaných struktur, avšak v mnoha případech je možné jeho přítomnost pozorovat v rámci vícesložkového spektra na jeho okrajích. Dalšími radikálovými formami, které jsou zastoupeny, jsou s největší pravděpodobností EPR signály volných fenoxylových radikálů, které jsou paralelně spolu s benzylovými radikály generovány v přítomnosti  $\text{PbO}_2$ . Příkladem takového vícekomponentního EPR spektra je spektrum detekované při oxidaci bisfenolu 15a na Obr. 13.

V žádném ze studovaných případů se nepodařilo prokázat (narozdíl např. od 2,6-di-*tert*-butyl-4-metylfenolu) vznik sekundárních fenoxylových radikálů jako produktu následných transformací primárních benzylových aduktů. Ty by měly vznikat přes přechodně vznikající nitrony (Schéma 3). Důvodem může být jejich malá nestabilita. Nicméně experimenty, při kterých byl k reakční směsi přidáván po několika hodinách *tert*-butyl hydroperoxid (TBHP) (jehož na  $\text{PbO}_2$  vznikají  $\text{RO}_2^\bullet$  radikály) byla existence těchto nitronů nepřímo prokázána (Obr. 14). V tomto EPR spektru se evidentně jedná o adukt  $\text{RO}_2^\bullet$  na nitronový fragment, který vede ke vzniku radikálu analogického ke struktuře 9. Tento adukt se ve všech spektrech vyskytuje spolu s primárním aduktem benzylových radikálů, což vede k relativní složitosti při interpretaci těchto spekter.

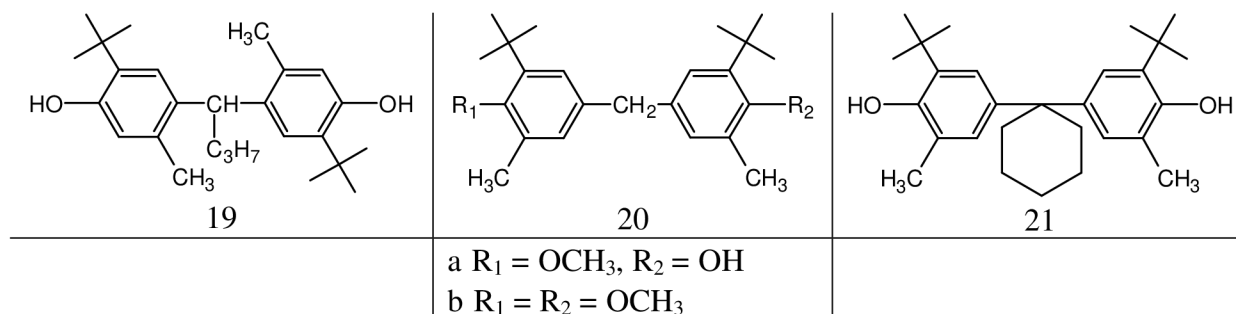
### 5.1.2.2 Parabisfenoly

V návaznosti na EPR studium vlastností fenolů, *ortobisfenolů* a *ortobifenylidiolů* bylo přistoupeno ke studiu vlastností *parabisfenolů* obsahujících ve své molekule alkyldenový můstek. Byla řešena otázka zda i za těchto okolností dochází v průběhu reakce kromě odštěpení vodíku z fenolické OH skupiny k paralelní reakci, při které je odštěpován vodík z *para*-alkyldenového můstku. Struktura většiny studovaných sloučenin byla následující:

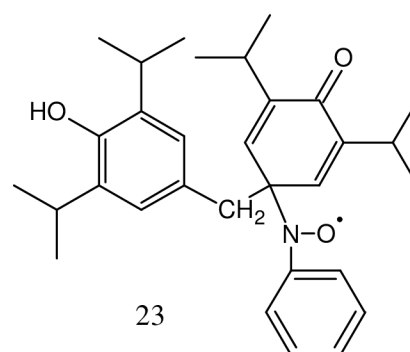
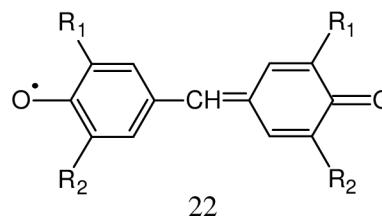


- a  $\text{R}_1 = \text{R}_2 = \text{R}_3 = \text{H}$
- b  $\text{R}_1 = \text{R}_2 = \textit{tert}\text{-C}_4\text{H}_9$ ,  $\text{R}_3 = \text{H}$
- c  $\text{R}_1 = \text{R}_2 = \text{CH}_3$ ,  $\text{R}_3 = \text{H}$
- d  $\text{R}_1 = \text{CH}_3$ ,  $\text{R}_2 = \textit{tert}\text{-C}_4\text{H}_9$ ,  $\text{R}_3 = \text{H}$
- e  $\text{R}_1 = \text{CH}_3$ ,  $\text{R}_2 = \textit{tert}\text{-C}_8\text{H}_{17}$ ,  $\text{R}_3 = \text{H}$
- f  $\text{R}_1 = \text{R}_2 = \textit{iso}\text{-C}_3\text{H}_7$ ,  $\text{R}_3 = \text{H}$
- g  $\text{R}_1 = \textit{tert}\text{-C}_4\text{H}_9$ ,  $\text{R}_2 = \text{CH}_3$ ,  $\text{R}_3 = \text{C}_6\text{H}_5$
- h  $\text{R}_1 = \textit{tert}\text{-C}_4\text{H}_9$ ,  $\text{R}_2 = \text{CH}_3$ ,  $\text{R}_3 = \textit{iso}\text{-C}_3\text{H}_7$
- i  $\text{R}_1 = \text{R}_2 = \textit{tert}\text{-C}_4\text{H}_9$ ,  $\text{R}_3 = \text{CH}_3$

Tyto látky byly doplněny o některé další sloučeniny s podobnými strukturálními vlastnostmi.



Při oxidaci nesubstituovaného *parametylénbisfenolu* 18a jediným signálem pozorovaným v průběhu  $\text{PbO}_2$  oxidace v přítomnosti nitrosobenzenu je signál fenoxazínoxylového radikálu vznikajícího *orto* adicí primárního fenoxylu na nitrosobenzen a jeho následné vnitřní cyklizaci, EPR parametry ( $a_{\text{N}}(\text{NO}) = 0,870 \text{ mT}$ ,  $a_{\text{H}}(o) = 0,250 \text{ mT}$ , další štěpení nerozeznána) se shodují s údaji pro tento typ radikálů [37]. Rovněž v případě sloučeniny 18b se pozoruje pouze EPR spektrum svědčící o radikálových přeměnách primárního fenoxylu. V průběhu času vstupuje tento fenoxyl do následných reakcí, které končí vznikem vysoce stabilního galvinoxylvého radikálu 22. Jeho EPR spektrum je po několika hodinách jediným EPR signálem. Bezprostředně po smíchání sloučeniny 18c s  $\text{PbO}_2$  a nitrosobenzenem se krátkodobě pozoruje EPR signál aduktu benzylových radikálů, který je však velmi rychle nahrazen podobně jako v případě 18b signálem odpovídajícího galvinoxylvého radikálu s obecnou strukturou 22 [38]. Vznik galvinoxylvého radikálu 22 jako jediného produktu přeměn primárního fenoxylu je pozorován nezávisle od přítomnosti nebo nepřítomnosti spin trapu u sloučeniny 18d i 18e. Bisfenol s isopropylovými substituenty 18f poskytuje při oxidaci v přítomnosti nitrosobenzenu EPR signál (Obr. 15), který je charakteristický tím, že obsahuje pouze základní dusíkové štěpení  $a_{\text{N}}(\text{NO}) = 1,150 \text{ mT}$  a štěpení od fenylového kruhu spin trapu (kvartet na triplet –  $a_{\text{H}}(o,p) = 0,225 \text{ mT}$ ,  $a_{\text{H}}(m) = 0,092 \text{ mT}$ ). Jelikož se nepozorují štěpení od dalších atomů je možné předpokládat, že v tomto případě dochází k adici primárního fenoxylu v *para* poloze za tvorby aduktu 23. U parabisfenolů 18g a 18h, ve kterých můstek mezi dvěma fenylovými kruhy obsahuje pouze jeden vodíkový atom, je jediným pozorovaným radikálovým produktem příslušný galvinoxylvé radikál, i když v prvních okamžicích reakce je signál tohoto radikálu kombinován se signálem radikálového aduktu s nitrosobenzenem. Jeho koncentrace je však v porovnání s dominujícím galvinoxylem podstatně nižší což neumožňuje jeho bližší charakterizaci. Oxidace parabisfenolu 18i je charakteristická tím, že v EPR spektru výrazně dominuje signál primárního fenoxylu [37]. Na okraji spektra je však zastoupen rovněž signál radikálového aduktu, který byl simulován s následujícími štěpicími konstantami  $a_{\text{N}}(\text{NO}) = 1,080 \text{ mT}$ ,  $a_{\text{H}}(o,p) = 0,270 \text{ mT}$ ,  $a_{\text{H}}(m) = 0,090 \text{ mT}$ ,  $a_{\text{H}} = 0,470 \text{ mT}$ . Jelikož přijatelným zdrojem jednoho vodíkového atomu je vodíkový atom v  $-\text{CH}(\text{CH}_3)-$  můstku, je nutné



předpokládat, že kromě odštěpení vodíkového atomu z OH skupiny (vznik fenoxylu) dochází na povrchu  $\text{PbO}_2$  rovněž k rozpadu tohoto můstku a vznikající uhlíkatý radikál se aduje na nitrosobenzen za tvorby aduktu 24 dle Schéma 6.

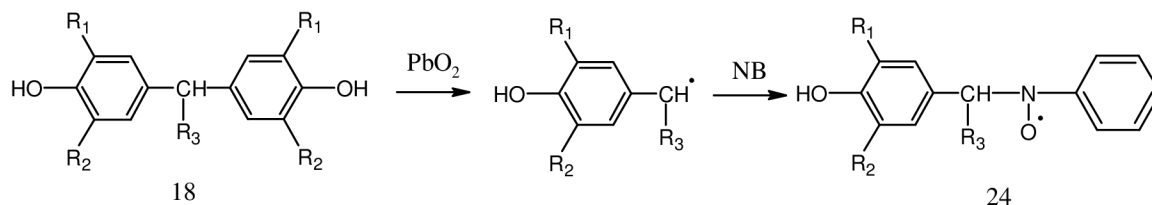
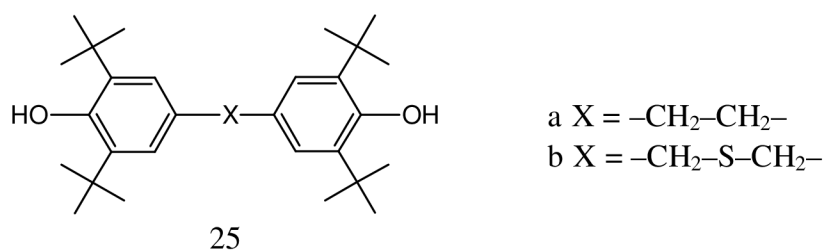


Schéma 6

Sloučenina 19, která je charakteristická tím, že metylová skupina se nachází v *meta* poloze (a tímto způsobem působí svým sterickým efektem na alkyldenový můstek) poskytuje při své oxidaci v přítomnosti NB jediný typ produktu, kterým je adukt primárního fenoxylu s nitrosobenzenem. Jeho EPR parametry jsou popsány v literatuře [37]. Adukty které by svědčily o štěpení alkyldenového můstku nebyli v tomto případě pozorovány což může být interpretováno právě na základě sterického ochranného vlivu metylových skupin v *meta* poloze.

Sloučenina 20a poskytuje při oxidaci  $\text{PbO}_2$  v přítomnosti nitrosobenzenu vícesložkové spektrum, ve kterém je nepochybně zastoupen EPR signál aduktu, obsahující kromě štěpení atomu spin trapu ( $a_N(\text{NO}) = 1,050 \text{ mT}$ ,  $a_H(o,p) = 0,270 \text{ mT}$ ,  $a_H(m) = 0,093 \text{ mT}$ ), také štěpení od jednoho vodíku s podobnou štěpicí konstantou jakou mají *orto* a *para* vodíky fenylového kruhu ( $a_H = 0,270 \text{ mT}$ )(Obr. 16). To by nasvědčovalo tomu, že dochází k odštěpení vodíku z  $-\text{CH}_2-$  můstku a následné adici  $-\text{CH}_2-$  radikálů. Druhým signálem je pravděpodobně signál primárního fenoxylového radikálu, který je možné v čisté formě získat oxidací studované sloučeniny s  $\text{PbO}_2$  bez přítomnosti nitrosobenzenu. Jeho EPR parametry byly v minulosti publikovány Omelkou a spol. [38]. Radikálový adukt obdobného typu, svědčící o abstrakci vodíku z  $-\text{CH}_2-$  můstku, je pozorován rovněž v případě modelové sloučeniny 20b.

Látka 21 při své oxidaci s  $\text{PbO}_2$  poskytuje pouze signál primárního fenoxylového radikálu. V průběhu celé reakce nebyly pozorovány EPR signály radikálových aduktů, které by potvrzovaly štěpení můstku mezi dvěma fenylovými jádry.



Za účelem posouzení schopnosti  $\text{PbO}_2$  odštěpovat vodíkový atom nejen z můstku  $-\text{CH}_2-$ , resp.  $-\text{CH}(\text{R})-$  byly provedeny i experimenty při kterých byly oxidaci podrobeny *parabisfenoly* 25 se dvěma dalšími typy můstků. I u těchto struktur bylo prokázáno, že bezprostředně po přidavku  $\text{PbO}_2$  k roztoku těchto sloučenin v přítomnosti nitrosobenzenu dochází ke tvorbě aduktů benzylových radikálů. Ty jsou strukturně totožné s adukty 6 ( $\text{R}_1 = \text{R}_2 = \text{tert-C}_4\text{H}_9$ ,  $\text{X} = \text{C}_6\text{H}_5$ )(Obr. 17 (a)) Již na tomto obrázku je patrné, že EPR signál aduktu je kombinován s jiným EPR signálem, který přináší sekundárnímu fenoxylu 8 ( $\text{R}_1 = \text{R}_2 =$

*tert*-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>, X = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>). Při oxidaci sloučeniny 25b se podařilo získat EPR spektrum ve velmi čisté formě (Obr. 17 (b)). Při sumarizaci takto získaných poznatku je možno dospět k závěru, že PbO<sub>2</sub> je schopen v obou případech štěpit oba typy můstků a tedy odštěpení vodíku z OH skupiny není v případě *parabis*fenolů s delším alkyldenovým můstkem jediným radikálovým procesem.

Při celkovém zhodnocení chování nejrůznějších typů alkyl substituovaných monofunkčních a bifunkčních fenolů je možné konstatovat, že nejvýraznější tendence k odštěpení vodíku z alkyl substituentu byla pozorována u monofunkčních *para* metylfenolů. Vznikající benzylové radikály byly jednoznačně dokázány metodou EPR spektroskopie ve formě aduktů s aromatickými nitroso sloučeninami vystupujícími ve formě spin trapů. Vznik aduktů benzylových radikálů není konečným radikálovým stádiem procesu. V důsledku následného odbourávání metylenové skupiny v sousedství nitroxylového fragmentu dochází k tvorbě nitronů, v případně vhodné *orto* substituce ve fenolické části nitronu, může docházet k její oxidaci za tvorby relativně stabilních sekundárních fenoxylových radikálů. Přechodně vznikající nitrony je možné prokázat ve formě aduktů např. adicí RO<sub>2</sub><sup>•</sup> radikálů. Experimentálně bylo prokázáno, že záměna metylové skupiny v monofunkčních fenolech za skupinu etylovou (rozšíření alkylového řetězce) nevede k odštěpení vodíku. K odštěpení vodíku však dochází v případě *para* benzylového substituentu (2,6-di-*tert*-butyl-4-benzyl fenol). V tomto případě byly jednoznačně pozorovány adukty –CH<sup>•</sup>– radikálu. Zajímavým konstatováním je skutečnost, že odštěpení vodíku z *para* metylového substituentu bylo pozorováno rovněž u série *ortobis*fenolů. Stejně tak byla u této skupiny sloučeniny pozorována následná přeměna benzylových radikálů na nitrony (po přidavku RO<sub>2</sub><sup>•</sup> radikálů byly zaregistrovány jejich adukty s nitronovým fragmentem). Tendence k odštěpení vodíku z *para* alkylden substituentů byla sledována rovněž u série *parabis*fenolů obsahujících ve formě můstku mezi dvěma fenolickými kruhy různé typy alkyldenových skupin. Zde bylo prokázáno, že kromě vzniku v příslušných fenoxylových radikálů a produktů jejich následných přeměn (galvinoxylové radikály) jistá část vstupujících *parabis*fenolů podléhá štěpení alkyldenového můstku jehož výsledkem mohou být např. benzylové případně jiné uhlíkaté radikály. Ty je možné prokázat metodou spin-trappingu.

Prokázaná skutečnost tvorby benzylových radikálů z monofunkčních fenolů vedla k sérii experimentů, při kterých byly podrobeny oxidaci další sloučeniny, obsahující na benzenovém jádru místo OH skupiny některou z jiných skupin. Již předtím byla potvrzena skutečnost, že PbO<sub>2</sub> neabstrahuje v pozorovatelné míře vodík v molekule toluenu. EPR experimenty prokázaly, že k tomuto štěpení nedocházelo ani v případě modelových sloučenin X–C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>–*para*-CH<sub>3</sub> (X = Cl, CH<sub>3</sub>O, COOH). Znamená to tedy, že tendence k odštěpení vodíku z metylové skupiny je typickou charakteristickou vlastností pouze fenolických struktur. Je proto nutné interpretovat specifické chování *para*-CH<sub>3</sub> skupiny v těchto strukturách. Vznik aduktů, obsahujících benzylový substituent, není možné jednoduše vysvětlit pouze jako adicí benzylových radikálů jako produktů odštěpení vodíkového atomu z této skupiny. Na tento rozpor je možné najít částečnou odpověď v odborné literatuře a je podrobněji popsán v teoretické části disertační práce (3.9). Základní myšlenkou tohoto způsobu interpretace je vznik neutrálních reaktivních chinonmetidů jako produktů disproportionace fenoxylových radikálů, které mohou následně reagovat s nitroso spin trapy za vzniku stabilních nitroxylů.

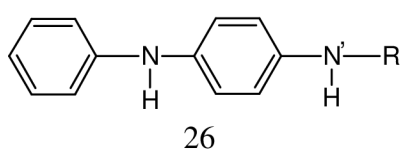


## 5.2 Radikálové reakce rozpadu N–H vazeb

V předchozí kapitole bylo poukázáno na skutečnost, že oxidace fenolů s  $\text{PbO}_2$  vede sice ke vzniku fenoxylových radikálů v důsledku odštěpení vodíku z fenolické OH skupiny, zároveň však bylo poukázáno na skutečnost, že paralelně s touto reakcí dochází v případě *para*alkyl substituovaných fenolů k odštěpení vodíku z *para*alkylových skupin. V návaznosti na toto studium byly provedeny experimenty při kterých byly oxidací s  $\text{PbO}_2$  jakož i jinými redox činidly podrobeny sloučeniny se sekundárně aminickou NH vazbou. Prvním krokem, který charakterizuje interakci NH skupin s redox činidly různého druhu ( $\text{PbO}_2$ ,  $\text{MnO}_2$ ,  $\text{RO}_2^\bullet$ , peroxy kyseliny), je odštěpení protonu z NH vazby a tím vznik aminylového radikálu. Tento radikál se vyznačuje velkou nestabilitou a v přítomnosti oxidačních činidel  $\text{RO}_2^\bullet$  respektive peroxy kyseliny se rychle přeměňuje na stabilní radikál nitroxylového typu  $-\text{NO}^\bullet$ . Pokud je v systému přítomno oxidační činidlo typu  $\text{PbO}_2$ , ke vzniku nitroxylových radikálů nedochází. Aminylové radikály v tomto případě velmi rychle rekombinují za tvorby hydrazínů jako hlavních reakčních produktů. Jejich existenci je však možné prokázat EPR spektroskopicky nepřímou metodou, za použití spin-trappingu. Výše popsany rozpad sekundárních aminických vazeb byl sledován u několika vybraných typů aminických sloučenin.

### 5.2.1 N,N' substituované para-fenyléndiaminy

V rámci této skupiny sekundárních aminů byly studovány následující sloučeniny:



- |   |   |
|---|---|
| a | R = $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$                                    |
| b | R = $\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ |
| c | R = $\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{C}_6\text{H}_5$                 |
| d | R = $\text{C}_6\text{H}_5$  |

Tyto sloučeniny se používají jako průmyslové antioxidanty pod nejrůznějšími obchodními názvy (IPPD, 6PPD, SPPD, DPPD). V rámci studia mechanismu jejich antioxidačního působení byla sledována reakce těchto aminů s katalyticky generovanými  $\text{RO}_2^\bullet$  respektive s peroxy kyselinami. Při použití  $\text{RO}_2^\bullet$  radikálů připravených rozkladem *tert*-butylhydroperoxidu s  $\text{PbO}_2$  byla získána velmi nízká koncentrace příslušných nitroxylových radikálů. Podstatně vyšší koncentrace byla pozorována pokud byla oxidace uvedených sloučenin provedena s 3-chloroperoxybenzoovou kyselinou (CIPBK). V důsledku tohoto efektu byly pro interpretaci EPR spekter použity spektra získané druhým experimentálním postupem. Základním problémem, který vystupuje v souvislosti s interpretací EPR spekter je otázka přiřazení struktury nitroxylového radikálu k jednomu ze dvou možných případů vyplývajících z přítomnosti dvou různých NH skupin v molekule. Jedná se tedy o přiřazení generovaného nitroxylového radikálu ke struktuře 27 resp. 28, jelikož teoreticky může podléhat přeměně NH skupiny na nitroxylový fragment každá ze dvou v molekule přítomných amino skupin.



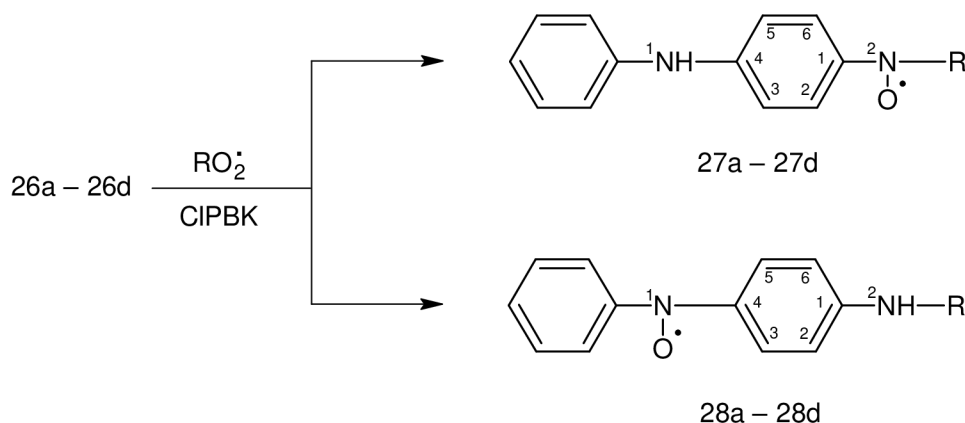


Schéma 7

Podrobná analýza EPR spekter ukázala, že struktura 27 je tou strukturou, která jako jediná je přítomna při oxidaci struktur 26a, 26b (pro strukturu 26d jsou struktury 27d a 28d identické). Tato skutečnost byla prokázána experimenty při kterých byly použity různé poměry 3-chlorperoxybenzoové kyseliny ku aminu (1:1; 3:1). Po stránce EPR spektroskopické je tato skutečnost podepřena faktem, že vedle základního dusíkového štěpení byly ve spektru prokázány pouze štěpení od dvou vodíkových atomů *orto* polohy fenylového kruhu a jednoho vodíkového atomu z  $-\text{CH}(\text{CH}_3)-$  skupiny. Štěpení od těchto tří vodíků jsou přibližně ekvivalentní. Při experimentech provedených v chloroformu je možné říci, jak vyplývá z Obr. 18 (b), že náznaky dalších štěpení pocházející od dvou *meta* protonů a atomu aminického NH můstku. Jednoznačně potvrzená generace nitroxylových radikálů 27a, 27b prokázaná při oxidaci 26a, 26b poukazuje na vliv R substituentu na charakter pozorovaných EPR spekter. Tendence ke generaci nitroxylových radikálů na NH skupině v  $-\text{NH}-\text{CH}(\text{CH}_3)-$  fragmentu charakterizuje aminy s sekundárním R alkyl substituentem (26a, 26b). Je zde však nutné zdůraznit, že toto konstatování nevyklučuje současnou generaci radikálů 28a, 28b. Tento typ je však v reakčním systému zastoupen v podstatně nižší koncentraci. Na druhé straně Burian a spol. [16] zjistili že přítomnost primárního alkyl substituentu ( $\text{R} = -(\text{CH}_2)_2-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ) vede v benzenovém roztoku k přednostní tvorbě radikálů typu 28. V případě sloučeniny 26c obsahující  $\alpha$ -methylbenzyl substituent, je dokumentována závislost struktury generovaného nitroxylového radikálu (27c vs 28c) v závislosti na typu rozpouštědla. Zatím co v benzenu bylo pozorováno EPR spektrum radikálu 27c (Obr. 18 (a)), v chloroformu oxidace zjevně probíhá na amino skupině mezi dvěma fenolovými kruhy (Obr. 18 (b)). To potvrzují štěpící konstanty získané simulací experimentálního EPR spektra  $a_{\text{N}}(\text{NO}) = 1,020 \text{ mT}$ ,  $a_{\text{H}}(o,p) = 0,180 \text{ mT}$ ,  $a_{\text{H}}(m) = 0,090 \text{ mT}$ ,  $a_{\text{N}}(\text{NH}) = 0,045 \text{ mT}$ . Tvorba dvou různých typů nitroxylových radikálů v benzenu a chloroformu nezávisí na molárním poměru 3-chlorperoxybenzoové kyseliny ku aminu (1:1; 3:1). Struktura 26d poskytuje při oxidaci  $\text{RO}_2^\bullet$  respektive 3-chlorperoxybenzoovou kyselinou jeden typ radikálu – struktury 27d respektive 28d jsou totožné. EPR parametry uvedené v Tab 4 byly v minulosti publikovány Burianem a spol.[16].

Tab 4. EPR parametry nitroxylových radikálů (27a – 27d resp. 28a – 28d) připravených oxidací *parafenyléndiaminů* 26a – 26d v benzenu resp. chloroformu

sloučenina	štěpící konstanty/[mT]					rozpouštědlo
	$a_N(\text{NO})$	$a_N(\text{NH})$	$2a_H(2,6)$	$2a_H(3,5)$	$a_H(\text{R})$	
26a	1,137	0,045	0,260	0,090	0,316	chloroform
	1,078	–	0,240	–	0,380	benzen
26b	1,127	0,045	0,216	0,085	0,336	chloroform
	1,078	–	0,225	–	0,306	benzen
26c	1,080	–	0,269	–	0,500	benzen
26d <sup>a)</sup>	0,960	–	0,182	0,074	0,182 (3H) 0,074 (2H)	benzen

a) Štěpící konstanty získány z literatury [16]

Při celkovém zhodnocení experimentálních výsledků získaných při oxidaci substituovaných N,N' parafenyléndiaminů je možné konstatovat, že k tvorbě nitroxylových radikálů dochází na obou NH skupinách. Koncentrační poměr mezi nitroxyly 27 a 28 je ovlivněn různými faktory (struktura R substituentu, rozpouštědlo). Nicméně v žádném ze studovaných případů se nepodařilo prokázat stav, ve kterém by byly současně zastoupeny oba typy signálu. Vždy jednoznačně dominuje pouze jeden typ. To může být vysvětleno dominující úlohou jednoho z nich a velmi nízkou koncentrací druhého. Ve všech studovaných případech musí být tedy brány do úvahy komplexní rovnováhy zahrnující struktury 26 (výchozí amin) a 27 resp. 28 (radikálové formy). Poloha rovnovážného stavu obecně vyjádřeného Schéma 8 ovlivňuje poměr koncentrací radikálu 27 a 28.

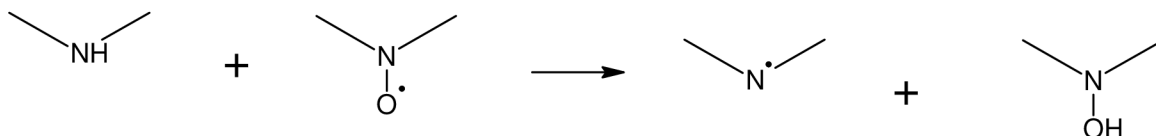


Schéma 8

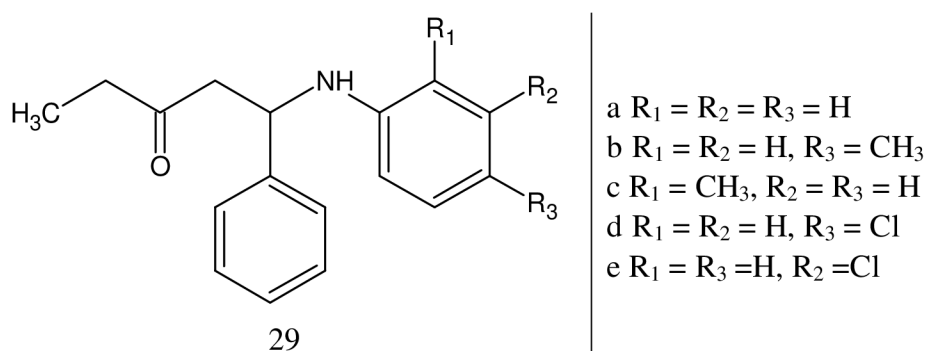
EPR studie H- přenosových reakcí v systémech složených z H donorů (diarylaminy, fenoly) a jejich radikály byla v minulosti realizována Tkáčem a Omelkou [39].

### 5.2.2 Substituované 1-anilino-1-fenylpentan-3-ony

Sekundární aminy diskutované v kapitole 5.2.1 byly charakterizovány přítomností dvou sekundárně aminických NH skupin. Existovala tedy možnost oxidace na příslušné nitroxylové radikály na dvou aktivních místech vedoucích k dvěma typům nitroxylových radikálů. Pokud studovaná sloučenina obsahuje pouze jednu –NH– skupinu a další části molekuly nevykazují tendenci ke tvorbě radikálů při jejich oxidaci peroxy sloučeninami je možné očekávat vznik pouze jednoho typu nitroxylového radikálu. Z těchto důvodů byla oxidaci RO<sub>2</sub>• resp. peroxy kyselinou podrobena série sloučenin 29, ve které je tato skupina situována mezi aromatickým

kruhem a substituovaným alkylovým řetězcem. Bylo prokázáno, že oxidací s peroxyradikály připravenými rozkladem *tert*-butylhydroperoxidem s  $\text{PbO}_2$  se tvoří nitroxylové radikály na nízké koncentrační úrovni. Podstatně vyšší koncentrace nitroxylových radikálů se pozoruje v případě oxidace 3-chlorperoxybenzoovou kyselinou. Vhodnou úpravou laboratorních podmínek spočívajícím ve vhodném ředění vzorku resp. záměnou rozpouštědla bylo možné aplikací EPR spektroskopie získat relativně vysoce rozlišená EPR spektra. Na základě jejich simulace bylo následně možné vyslovit závěry o rozdělení spinové hustoty v těchto radikálech.

V rámci disertační práce byly studovány nitroxylového radikály odvozené od následujících struktur:



Oxidací uvedených struktur peroxy sloučeninami (peroxy radikály, peroxy kyselinou) je možné vyjádřit Schéma 9. EPR parametry generovaných radikálů 30 jsou uvedeny v Tab 5.

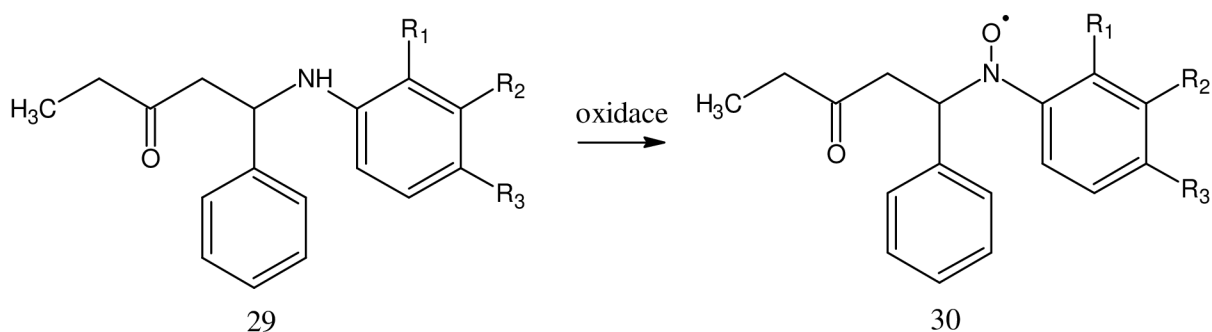


Schéma 9

Pokud byla oxidaci CIPBK podrobena sloučenina 29a bylo pozorováno EPR spektrum uvedené na Obr. 19. Toto spektrum je charakteristické tím, že kromě základního dusíkového štěpení a štěpení od protonů benzenového jádra (navázaného na  $\text{NO}$ - fragment) je v tomto spektru obsaženo rovněž štěpení od vodíkového atomu  $-\text{CH}(\text{Ph})-$  skupiny. Navíc je možné pozorovat rovněž dvě malá štěpení (0,060 mT resp. 0,035 mT) pocházející od  $\text{CH}_2$  skupiny v jejím sousedství. Uvedená neekvivalentnost těchto dvou vodíkových atomů poukazuje na skutečnost, že rotace  $\text{CH}_2$  skupiny není volná, ale je do jisté míry zabrzděná. Příčinou tohoto efektu je sterický efekt vyvolaný přítomností fenylového kruhu resp. karbonylové skupiny v její blízkosti.

Pokud byly do fenylového kruhu bezprostředně navázaného na  $\text{NH}$  skupiny zavedeny do *para* resp. *meta* polohy jiné substituenty (29b, 29d, 29e) není důvod očekávat zásadní změny v rozdělení spinové hustoty v molekule příslušného nitroxylového radikálu 30b, 30d, 30e. Experimentální a simulovaná spektra těchto radikálů jsou uvedeny na obrázcích Obr. 20, Obr.

22, Obr. 23. Toto konstatování je potvrzeno EPR parametry v Tab 5, ze kterých je zřejmá podobnost štěpících konstant dusíkového atomu nitroxylového fragmentu jakož i *orto*, *para* i *meta* vodíkových atomů, vodíku –CH(Ph)– a štěpení metylenových vodíkových atomů. Při simulaci experimentálních EPR spekter 30d a 30e bylo potřebné vzít do úvahy rovněž štěpení od chlorových atomů které se vyskytují ve dvou izotopických formách  $^{35}\text{Cl}$  a  $^{37}\text{Cl}$ , které jsou přítomny přibližně v poměru 3:1 ( $^{35}\text{Cl}:$  $^{37}\text{Cl}$ ). Ukázalo se však, že tato štěpení jsou velmi nízká, takže sehrávají úlohu pouze při rozšíření spektrálních čar.

Tab 5. EPR parametry nitroxylových radikálů (30a – 30e) připravených oxidací sekundárních aminů (29a – 29e)

radikál	štěpící konstanty/[mT]				
	$a_N$ (NO)	$a_H$ ( <i>o,p</i> )	$a_H$ ( <i>m</i> )	$a_H$ (CH)	$a_H$ (CH <sub>2</sub> )
30a	1,1050	0,2730	0,0900	0,5460	0,0600 (1H) 0,0350 (1H)
30b	1,1225	0,2770 (2H) 0,2970 (3H)	0,0900	0,5760	0,0600 (1H) 0,0350 (1H)
30c	1,2000	0,1500 (2H) 0,1500 (3H)	0,0800	0,4800	–
30d	1,1000	0,2850 (2H) 0,0250 <sup>a)</sup>	0,0950	0,5700	0,0400 (1H) 0,0650 (1H)
30e	1,0500	0,2800	0,0820 (1H)	0,5600	0,0570 (1H) 0,0220 (1H)

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

K podstatnějším změnám v rozdělení spinové hustoty dochází u radikálu 30c ve kterém sehrává důležitou úlohu sterický efekt vyvolaný přítomností CH<sub>3</sub> skupiny v *orto* poloze fenylového kruhu. V důsledku vytočení fenylového jádra z roviny nitroxylového fragmentu je podstatně menší část spinové hustoty delokalizována do tohoto kruhu, čehož důsledkem je zřetelný pokles štěpících konstant v *orto* a *para* poloze přibližně o 0,1 mT. Nižší hodnota štěpení je pozorována rovněž u vodíkového atomu –CH(Ph)– skupiny přičemž štěpení od vodíkových atomů metylenové skupiny se nedají z EPR spektra vyextrahovat. Uvedená snížení vodíkových štěpení jsou na druhé straně vykompenzována nárůstem základního dusíkového štěpení přibližně o 0,1 mT. Na Obr. 21 je zřetelné, že charakter a tvar tohoto spektra je odlišný od spekter ostatních radikálových produktů 30.

Studium tvorby nitroxylových radikálů u sloučenin odvozených od 1-anilino-1-fenylpentan-3-onu (29a – 29e) iniciovala další výzkum v této oblasti, přičemž pozornost se soustředila na možnost detekce aminylových radikálů z těchto struktur. Je známé, že v souladu s takzvaným Thomasovým mechanismem [13] jsou aminylové radikály primárními radikálovými meziprodukty ataku RO<sub>2</sub>• radikálů na sloučeniny s NH vazbami. V důsledku jejich velmi rychlých následných přeměn, tyto radikály velmi rychle zanikají přičemž konečným radikálovým produktem jsou nitroxylové radikály. Stádium primárního aminylového radikálu je možné detekovat pokud k roztoku aminu přidáme PbO<sub>2</sub>. Přímá detekce je v důsledku vysoké reaktivity tohoto radikálu nemožná, nadějnou však zůstává aplikace metody pro nepřímou detekci tj. spin-trappingu. Z uvedeného důvodu byly aminylové radikály od struktur 29a – 29e sledovány v systému amin - PbO<sub>2</sub> - aromatická nitrososloučenina. Na Obr. 24 je uvedeno experimentální a simulované spektrum

radikálového aduktu 32a odvozeného od struktury 29a. Z jeho EPR parametrů ( $a_N(\text{NO}) = 1,198 \text{ mT}$ ,  $a_H(o,p) = 0,290 \text{ mT}$ ,  $a_H(m) = 0,090 \text{ mT}$ ,  $a_N = 0,045 \text{ mT}$ ,  $a_H(\text{CH}) = 0,060 \text{ mT}$ ) je zřejmé, že v tomto případě se evidentně aduje aminylový radikál (31a) podle Schéma 10.

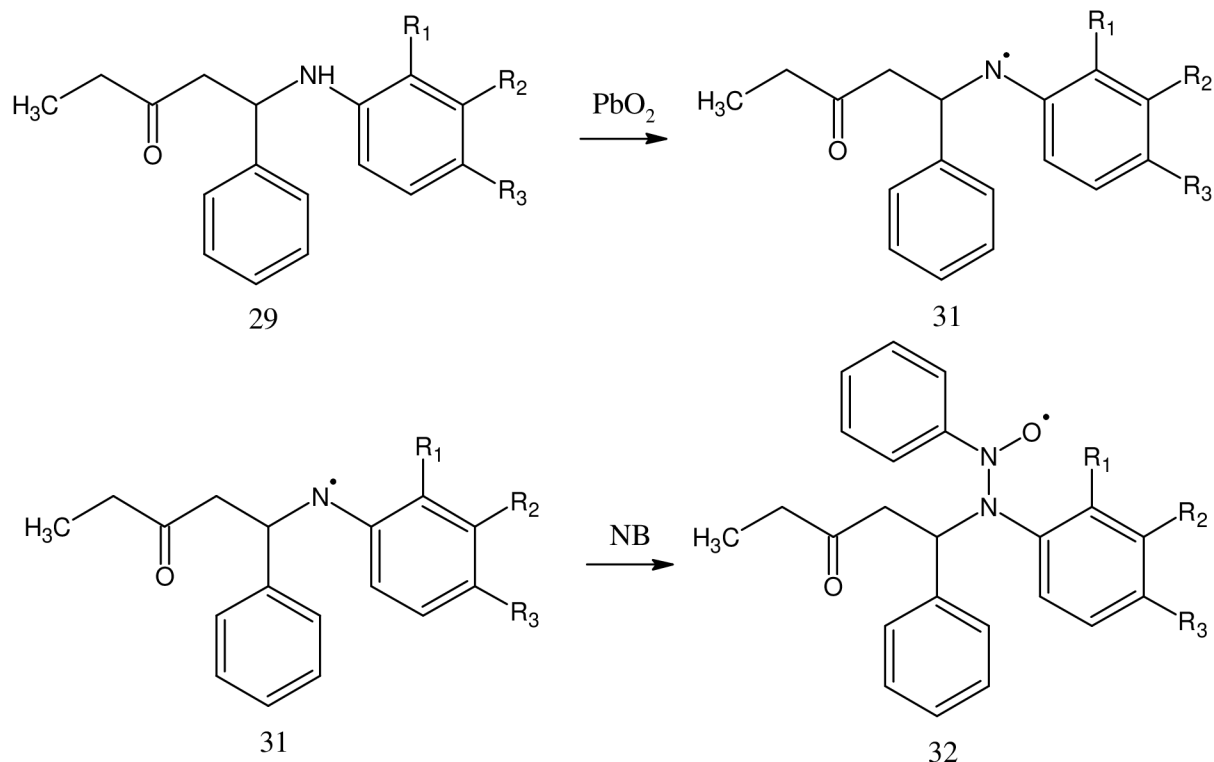


Schéma 10

K obdobnému závěru je možné dospět také při oxidaci struktur 29b, 29d a 29e. EPR parametry příslušných radikálovým produktů 32 jsou uvedeny v Tab 6. Z EPR spektroskopického hlediska je zajímavou skutečností, že kromě základního dusíkového štěpení, štěpení od vodíků fenylového kruhu nitrosobenzenu a dusíkového štěpení od adovaného aminilu se podařilo prokázat rovněž malé štěpení od vodíkového atomu z metinové skupiny ( $a_H(\text{CH})$ ), která je navázána na dusíkový atom adovaného aminilového radikálu. Zvláštní případ představuje chování struktury 29c. Zatímco příslušný nitroxylový radikál vzniká ve vysoké koncentraci při oxidaci s CIPBK (viz. Tab 5), oxidace s PbO<sub>2</sub> v přítomnosti NB vede ke vzniku nitroxylových radikálů s odlišnou hyperjemnou strukturou jejich EPR spekter v porovnání s dalšími radikály 32. V EPR spektru radikálu 32c (Obr. 25 je úroveň dusíkového štěpení  $a_N$  natolik snížena, že je překryta pološířkou čáry ( $a_N = 0,030 \text{ mT}$ ;  $p/p = 0,055 \text{ mT}$ ), tudíž není v EPR spektru zřejmá. Důvodem sníženého přenosu spinové hustoty na dusíkový atom, pocházející od adovaného aminylového radikálu, mohou být sterické efekty vyplývající z přítomnosti metylové skupiny v *orto* poloze anilínu 29c.

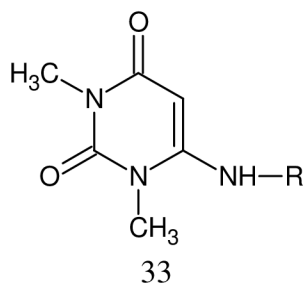


Tab 6. EPR parametry radikálových aduktů 32 připravených oxidací sekundárních aminů 29 s PbO<sub>2</sub> v přítomnosti NB v benzenovém roztoku.

radikál	štěpící konstanty/[mT]				
	a <sub>N</sub> (NO)	a <sub>H</sub> (o,p)	a <sub>H</sub> (m)	a <sub>H</sub> (CH)	a <sub>N</sub>
32a	1,198	0,290	0,090	0,060	0,070
32b	1,198	0,285	0,085	0,045	0,065
32c	1,105	0,218	0,090	–	0,030
32d	1,195	0,288	0,090	0,050	0,065
32e	1,180	0,277	0,092	0,068	0,077

### 5.2.3 Deriváty 1,3-dimetyluracilu

V rámci disertační práce byla provedena EPR studie rozsáhlé série derivátů 1,3-dimetyluracilu obsahujících v poloze 4 1,3-dimetyluracilového skeletu substituent –NH–X, kde část X představují řetězce nejrůznějšího typu nejčastěji jako substituovaný alkyl. Jelikož deriváty uracilu představují důležitou složku v metabolických procesech, byla studována jejich tendence k oxidacím na sekundárně aminické NH skupině. Za tímto účelem byly studované uracily podrobeny několika typům oxidace a to především s 3-chlorperoxybenzoovou kyselinou (CIPBK), oxidem olovičitým, octanem olovičitým a jinými činidly. Řada z těchto experimentů musela být z důvodů snížené stability vznikajících radikálů provedena v přítomnosti vhodně zvolených spin trapů, především nitrosobenzenu. EPR studiu byla podrobena série následujících derivátů 1,3-dimetyluracilu.



- a R = (CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-CH<sub>3</sub>
- b R = (CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>-CH<sub>3</sub>
- c R = CH<sub>2</sub>-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>
- d R = CH<sub>2</sub>-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>
- e R = CH<sub>2</sub>-CH=CH<sub>2</sub>
- f R = (CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-OH
- g R = (CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-OH
- h R = CH<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>
- i R = (CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>
- j R = (CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>
- k R = CH<sub>2</sub>-CH(OH)-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>
- l R = (CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-3benzopyrol

Před provedením oxidací struktur 33 výše uvedenými metodami byly realizovány experimenty při kterých byla analogickému postupu podrobena základní společná struktura pro všechny tyto struktury, 1,3-dimetyluracil. Tato struktura se však ukázala jako inaktivní vůči všem použitým způsobům oxidace. Tento výsledek byl důležitým vstupem pro posouzení reakčních mechanismů, kterými procházejí struktury 33a – 33l, tzn. všechny radikálové produkty detekované metodou EPR spektroskopie souvisí s pochody, které se odehrávají na bočním aminickém řetězci.

### 5.2.3.1 Oxidace s 3-chlorperoxybenzoovou kyselinou

Společným znakem EPR spekter zaznamenaných při přidavku CIPBK k toluenovému roztoku převážně většiny sloučenin 33 je přítomnost EPR signálu zaznamenaného na Obr. 26. Uvedené spektrum bylo simulováno s následujícími parametry  $a_N(\text{NO}) = 0,671$  mT,  $a_H(\text{CH}_2) = 0,671$  mT,  $a_H(\text{ur.}) = 0,070$  mT,  $a_N(\text{ur.}) = 0,070$  mT,  $a_H(\text{CH}_3\text{-ur.}) = 0,070$  mT. Znamená to tedy, že v průběhu oxidace zde dochází k jednoznačné tvorbě nitroxylového radikálu 34 podle Schéma 11. Při jeho interpretaci je třeba vycházet ze skutečnosti, že základní kvintetové štěpení je důsledek interakce nepárového elektronu s dusíkovým atomem nitroxylového fragmentu a dvěma vodíky z metylenové skupiny v jeho sousedství. Dodatečné septetové štěpení pak pochází od přibližně ekvivalentní interakce s dusíkovým atomem a vodíkovými atomy metylové skupiny jakož i jedním atomem vodíku v rámci uracilové části molekuly.

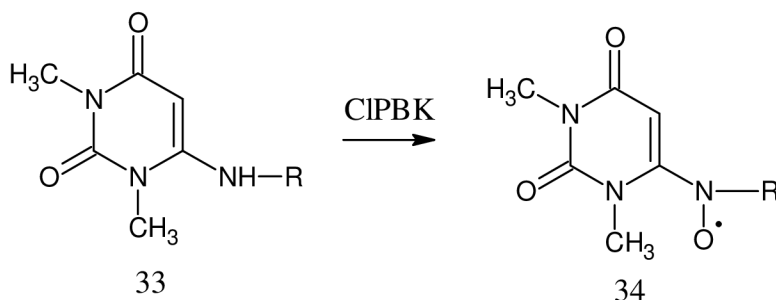


Schéma 11

Je nutné zdůraznit, že tvorba nitroxylového radikálu 34 v dostatečně vysoké koncentraci byla pozorována pouze u sloučenin 33, které v bočním řetězci neobsahují hydroxylovou skupinu. V případě sloučenin s touto skupinou 33f, 33g, 33k nebyl EPR signál radikálu 34 vůbec detekován (33f, 33k), případně byl pozorován ve velmi nízké koncentraci, která byla na úrovni šumu. To znamená, že v tomto případě oxidační činidlo pravděpodobně reaguje s hydroxylovou skupinou na úkor ataku  $-\text{NH}-$  skupiny.

### 5.2.3.2 Oxidace s dalšími oxidačními činidly

Na základě experimentálních výsledků získaných při studování oxidace uracilových derivátů 33, bylo přistoupeno rovněž ke studiu reakčních mechanismů probíhajících v přítomnosti dalších oxidačních činidel. Jako oxidační činidlo byly použity různé typy peroxidických sloučenin Luperox 101, TBHP v přítomnosti kovových sloučenin ( $\text{PbO}_2$ ,  $\text{PbO}$ ,  $\text{Co}(\text{acac})_2$ ). Jedná se tedy o otestování chování sloučenin 33 ve vztahu k oxidaci kyslíkatými radikály ( $\text{RO}^\bullet$ ,  $\text{RO}_2^\bullet$ ), které vznikají katalytickým rozkladem uvedených peroxy sloučenin v přítomnosti kovových redox činidel. Ve všech těchto případech se však ukázalo, že ke vzniku nitroxylových radikálů 34 za těchto experimentálních podmínek nedochází. Jelikož v systému TBHP –  $\text{PbO}_2$  – uracil 33 jediným pozorovaným spektrem je EPR spektrum vznikajících  $\text{RO}_2^\bullet$  radikálů (singlet o hodnotě  $g = 2,0147$ ) je možné vznik tohoto spektra považovat za důkaz inaktivity  $\text{RO}_2^\bullet$  radikálů ve vztahu k sekundární aminické NH vazbě ve studovaných uracilech.

Jak již bylo výše uvedeno, u uracilových derivátů 33 se pozoruje v přítomnosti CIPBK EPR spektrum nitroxylového radikálu 34. Zajímavým experimentálním faktem je skutečnost, že jeho EPR spektrum je často kombinováno s jiným EPR signálem (Obr. 27, Obr. 28), který má charakter sextetového EPR spektra. Tento signál může za jistých podmínek (po delším časovém intervalu) v EPR spektru dominovat. Uvedené experimentální spektrum ( $a_N = 0,810$

$mT$ ,  $a_H(\text{CH}_3) = 0,8100 \text{ mT}$ ) je možné přiřadit vzniku kation radikálu 35, který je centrován na  $-\text{N}(\text{CH}_3)-$  skupině v sousedství dvou karbonylových skupin (Schéma 12).

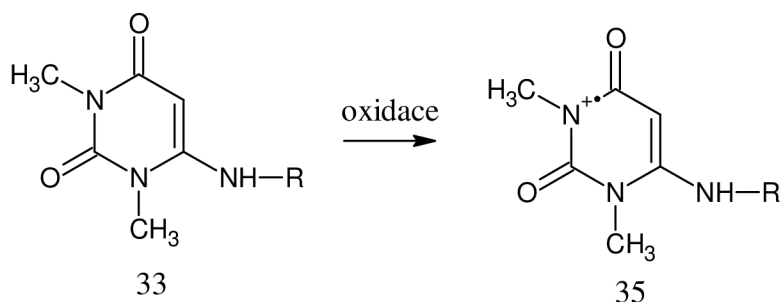
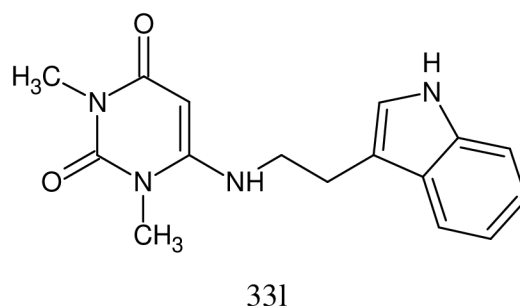
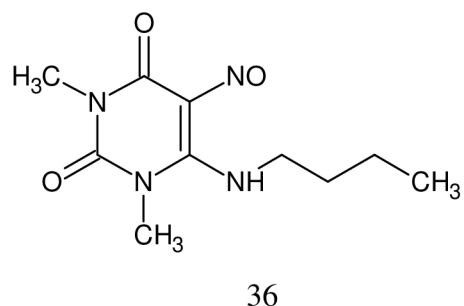


Schéma 12

EPR studium radikálových meziproductů generovaných ze struktury 33a – 33k bylo následně rozšířeno o struktury, ve kterých je základní 1,3-dimethyluracilový skelet vhodně modifikován s jinými substituenty. V případě, že sekundárně aminický řetězec v poloze 4 obsahuje benzpyrolový substituent (331) nepozoruje se v průběhu oxidace s CIPBK žádné EPR spektrum.



To je možné interpretovat tak, že oxidace v tomto případě přednostně probíhá na NH skupině benzpyrolové části molekuly za vzniku vysoce nestabilních heterocyklických nitroxylových radikálů, které není možné metodou EPR spektroskopie detekovat.



Podstatně jiné chování bylo pozorováno při oxidaci derivátu 1,3-dimethyluracilu, který kromě sekundárně aminické skupiny v poloze 4 obsahuje nitroso skupinu v poloze 5. O strukturách tohoto typu je známo, že při oxidaci  $\text{RO}_2^\bullet$  radikály poskytují EPR spektra iminoksylových radikálů [40]. Oxidace s CIPBK nevede u této struktury ke vzniku nitroxylových radikálů jako produktu oxidace NH skupiny. Radikálové meziproducty však byly pozorovány pokud byl k toluenovému roztoku této sloučenin přidán  $\text{PbO}_2$  nebo  $\text{Pb}(\text{OAc})_4$  společně s NB. Za těchto experimentálních podmínek je pozorováno EPR spektrum prezentované na Obr. 29-derivát uracilu. Toto EPR spektrum bylo simulováno s následujícími hodnotami štěpících konstant  $a_N(\text{NO}) = 1,109 \text{ mT}$ ,  $a_H(o,p) = 0,209 \text{ mT}$ ,  $a_H(m) = 0,076 \text{ mT}$ ,  $a_N(\text{ur.}) = 0,295 \text{ mT}$ . Uvedené hodnoty dokazují, že v tomto případě dochází k adici primárně vznikajícího aminylového radikálu 37 za vzniku aduktu 38.

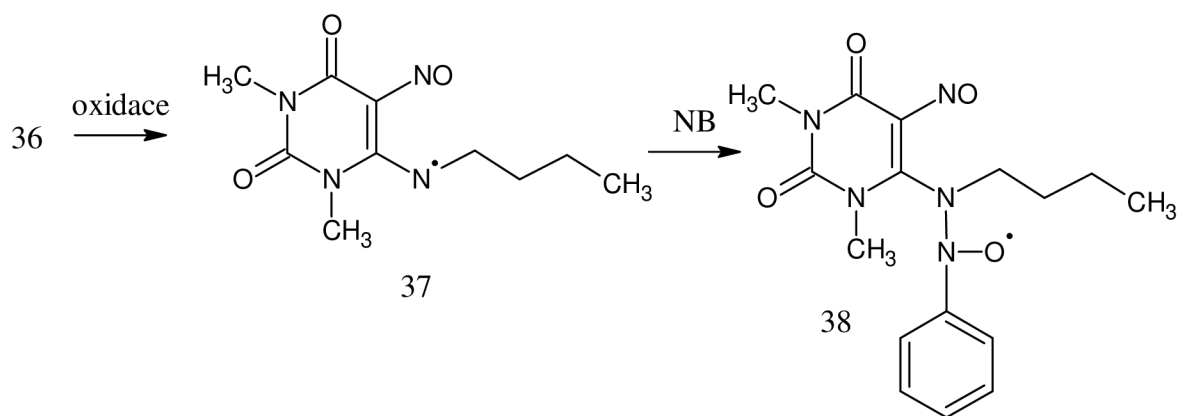


Schéma 13

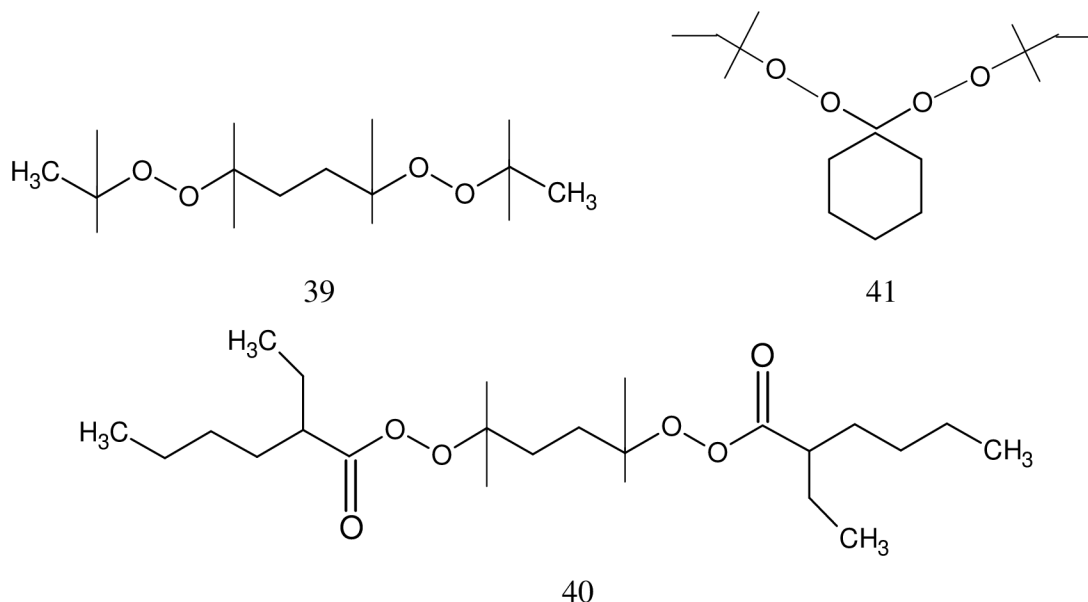
Vzhledem k tomu, že vznik těchto aduktů nebyl pozorován u struktury 33a, která na rozdíl od struktury 36 neobsahuje ve své molekule nitroso skupinu v poloze 5, je nutné tendenci k tvorbě aduktu přisoudit stabilizačnímu efektu této skupiny pro tento typ reakce. Neochota sloučenin 33 poskytovat v přítomnosti NB a PbO<sub>2</sub> radikálové adukty byla kromě sloučeniny 33a bezprostředně potvrzena u struktury 33h.

### 5.3 Radikálové reakce rozpadu O–O vazeb

Kromě výše diskutovaných radikálových mechanismů související s rozpadem OH resp. NH vazeb, byla v rámci disertační práce studována rovněž problematika generace radikálových meziproduktů rozpadu peroxidických O–O vazeb v některých typech peroxidů používaných jako iniciátory polymerací. Vznikající kyslíkaté radikály jsou charakteristické tím, že mohou vstupovat do reakcí s některými typy H donorů a tímto způsobem pak generovat nové typy radikálů. Známa je rovněž jejich tendence k fragmentaci [41], při které se molekula alkoxy radikálu přeměňuje na jiný typ radikálu za současného odštěpení neutrální molekuly, která má nejčastěji charakter ketonu. Stanovení charakteru generovaných kyslíkatých radikálů jakož i radikálových produktů jako výsledku jejich reakce s jinými typy sloučenin, bylo sledováno metodou EPR spektroskopie v nepolárních rozpouštědlech, buď přímou metodou nebo aplikací techniky nepřímého stanovení, tzv. spin-trappingu.

#### 5.3.1 Luperoxidy

Při EPR studiu rozpadu O–O vazeb působením redox činidel, byly použity následující typy peroxidických sloučenin 39 (Luperox 101), 40 (Luperox 256) a 41 (Luperox 531M80).



##### 5.3.1.1 Luperox 101

Pokud byl peroxid 39 rozpuštěn v benzenu a uveden do kontaktu s  $\text{PbO}_2$  v přítomnosti NB, bezprostředně po smíchání bylo pozorováno EPR spektrum uvedené na Obr. 30. Jeho simulace byla provedena s následujícími štěpicími konstantami  $a_{\text{N}}(\text{NO}) = 1,560 \text{ mT}$ ,  $a_{\text{H}}(\text{o,p}) = 0,300 \text{ mT}$ ,  $a_{\text{H}}(\text{m}) = 0,100 \text{ mT}$ ,  $a_{\text{H}}(2\text{H}) = 0,070 \text{ mT}$ . Vysoká hodnota  $a_{\text{N}}(\text{NO})$  štěpení potvrzuje, že adovaným radikálem je kyslíkatý radikál vznikající rozpadem O–O vazby. Vzhledem k tomu, že z EPR spektra bylo extrahováno kromě štěpení fenylového kruhu malé štěpení od dvou ekvivalentních vodíkových atomů, je jasné že tímto radikálem nemůže být ani jeden z radikálů (42a, 42b) vznikajících homolytickým štěpením O–O vazby (Schéma 14). Tyto radikály totiž obsahují terciální uhlíkatý atom, vázaný na kyslíku, nesoucím nepárový elektron. Z uvedeného důvodu není možné očekávat v jejich aduktech s nitrosobenzenem další štěpení, pocházející od alkylového řetězce. Jediné možné vysvětlení je možné na základě fragmentace některého z dvou typů alkoxylových radikálů 42a, 42b. Vzhledem k tomu, že



radikál  $C-(CH_3)_3-C-O^\bullet$  (42b) poskytuje fragmentací metylový radikál a aceton [41] přichází do úvahy pouze fragmentace druhého typu alkoxylového radikálu (42a).

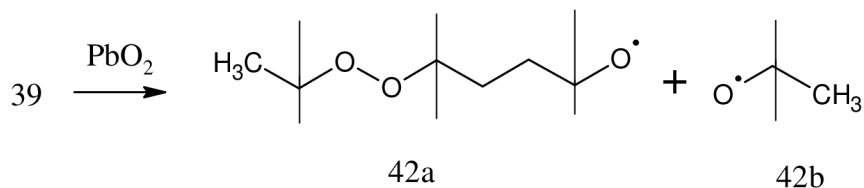


Schéma 14

Tento radikál poskytuje po fragmentaci spočívající v odštěpení acetonu radikál s koncovou  $CH_2$  skupinou. Její přímou adici na nitrososkupinu v molekule nitrosobenzenu je však nutné vyloučit, jelikož v tomto případě by dodatečné štěpení od dvou vodíkových atomů muselo být podstatně větší (0,4 – 0,6 mT). Vzhledem k pozorované hodnotě 0,07 mT je potřebné vyslovit předpoklad, že se jedná o adici této skupiny přes kyslíkový atom, že tedy vznikající radikál s koncovou  $CH_2$  skupinou je následně v přítomnosti kyslíku opět oxidován na nový typ alkoxylového radikálu (43). Ten se následně aduje za vzniku radikálového aduktu 44.

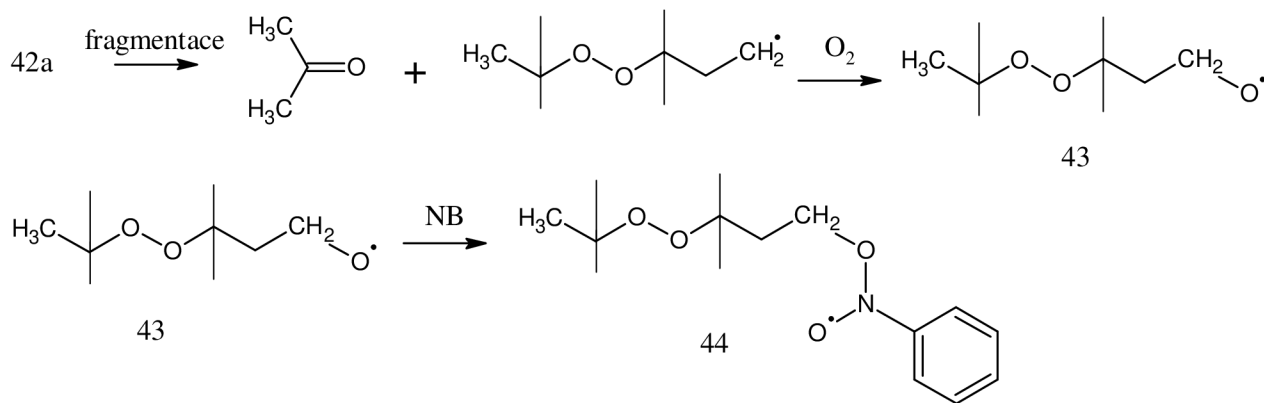


Schéma 15

Hodnota  $a_H(CH_2)$  se štěpící konstantou menší než 0,1 mT byla v minulosti pozorována u řady aduktů alkoxylových radikálů [42].

Souběžně se studiem chování Luperoxu 101 v přítomnosti  $PbO_2$  byly provedeny experimenty, při kterých byl oxid olovičitý nahrazen oxidem olovnatým. V tomto případě byl na nízké koncentrační úrovni prokázán EPR spektroskopicky vznik směsí několika aduktů s nitrosobenzenem, které vedly ke komplikovaným EPR spektrům. Jejich interpretace zůstává v současnosti otevřeným problémem. Stejně tak nevedly ke vzniku pozorovatelné koncentrace nitrosobenzenových aduktů experimenty, při kterých byl Luperox 101 rozkládán v přítomnosti dalších redox činidel ( $CoCl_2$ ,  $CuCl_2$ ) v polárním rozpouštědle.

Prokázaná tvorba vzniku kyslíkatých radikálů při oxidaci Luperoxu 101 v přítomnosti  $PbO_2$  iniciovala experimenty, při kterých byly k reakčnímu systému přidány sloučeniny ze skupiny sekundárních aminů. Při přidavku  $Co(acac)_2$ , který je účinným činidlem pro rozklad peroxidických sloučenin [3], nebyl pozorován žádný EPR signál. Tuto skutečnost je možné vysvětlit tím, že vznikající alkoxy radikály jsou sice schopny odtrhnout vodík z  $-NH-$  skupiny, vznikající aminylový radikál  $-N^\bullet-$  však rychle zaniká rekombinací s dalšími aminylovými radikály na hydrazíny nebo rekombinací s dalšími alkoxy radikály na produkty

–N(OR)–. Stabilní nitroxylové radikály se mohou tvořit pouze v případě, že atakujícím činidlem ve vztahu k NH vazbě sekundárních aminů jsou  $\text{RO}_2^\bullet$  radikály, kterých vznik je možné očekávat v průběhu následné reakce primárních alkoxyků s hydroperoxyd (Thomasův mechanismus viz teoretická část [13]), ne však s diperoxyd mezi které Luperox 101 patří. Na druhé straně se podařilo prokázat vznik fenoxylových radikálů jako produktů homolytického štěpení fenolické –OH vazby, v případě, že rozklad Luperoxu 101 (39) byl proveden v přítomnosti modelových fenolických sloučenin 2,6-di-*tert*-butyl-4-metylfenolu a Santonoxu R (4,4'-thiobis(2-*tert*-butyl-5-metyl)-fenol). V obou případech byla detekována vysoká koncentrace příslušných fenoxylových radikálů 4a resp. 46.

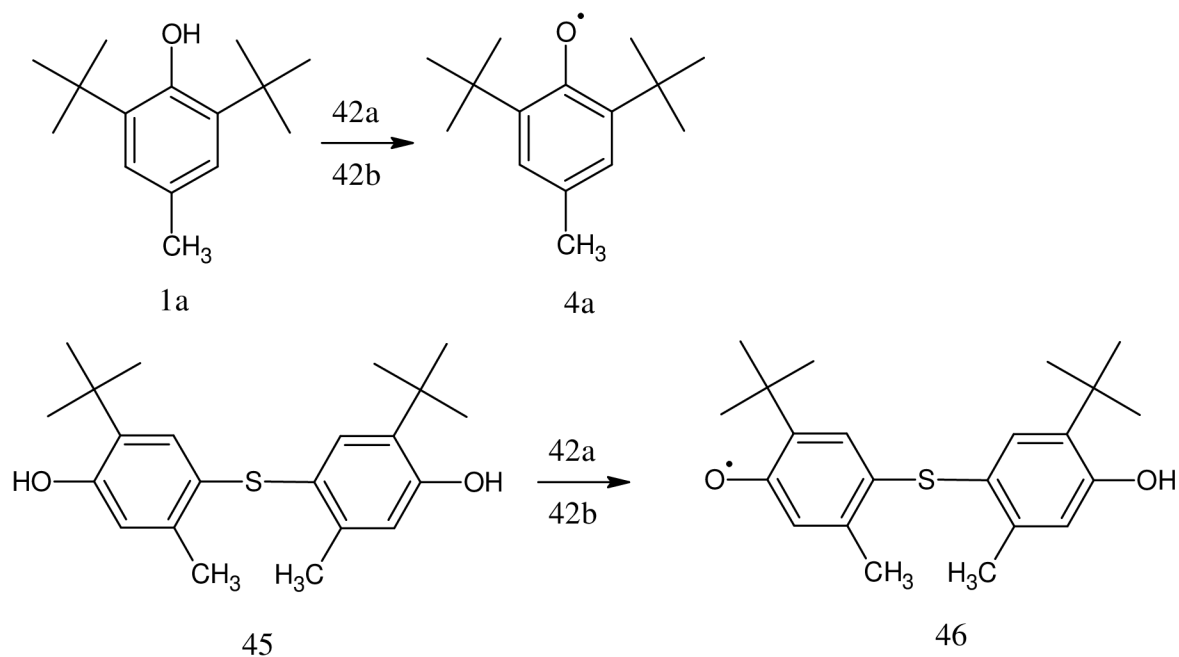


Schéma 16

### 5.3.1.2 Luperox 256

Další zkoumaná peroxidická sloučenina byl Luperox 256 (40) obsahující karbonylovou skupinu v sousedství O–O vazby. Adice  $\text{Co}(\text{acac})_2$  k toluenovému roztoku této sloučeniny v přítomnosti NB vede sice k EPR spektru radikálové směsi, nicméně je v jeho struktuře možné extrahovat EPR spektrum radikálového aduktu kyslíkatých radikálů ( $a_{\text{N}}(\text{NO}) = 1,480$  mT,  $a_{\text{H}}(o,p) = 0,281$  mT,  $a_{\text{H}}(m) = 0,098$  mT) viz Obr. 31. Kyslíkatým radikálem je v tomto případě radikál 48 vznikající štěpením O–O vazby podle Schéma 17, který následně reaguje se spin trapem NB za vzniku stabilního radikálu 49.

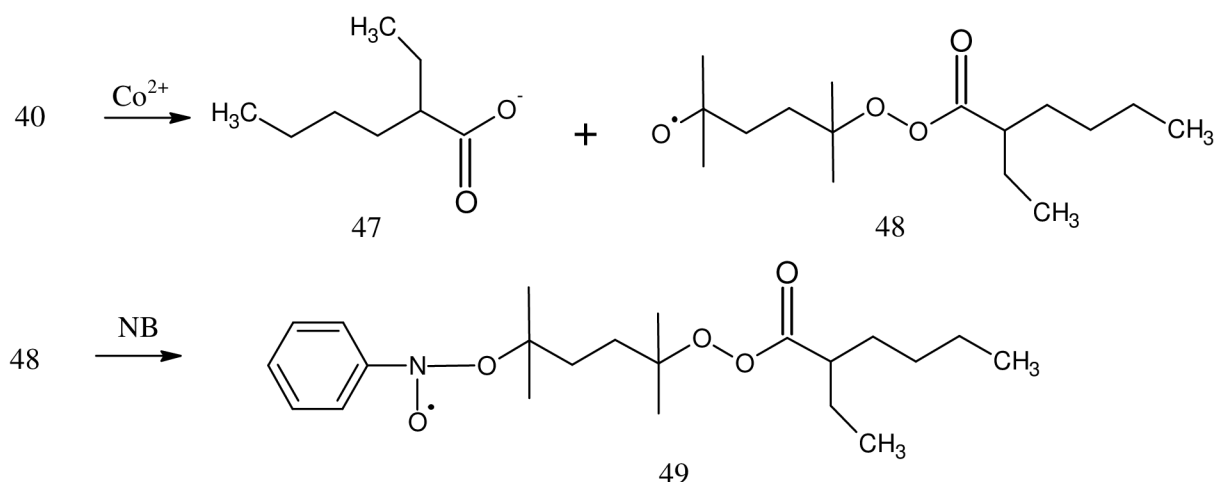


Schéma 17

Radikálový adukt s totožnými EPR parametry byl pozorován i v případě, že na rozklad Luperoxu 256 (40) byl použit  $\text{PbO}_2$ . I v tomto případě sice vzniká radikálová směs, ve které je však tento adukt možné identifikovat. Při použití oxidu olovnatého se v prvním okamžiku reakce pozoruje EPR spektrum aduktu alkoxylových radikálů ve velmi nízké koncentraci. V průběhu několika minut však v EPR spektru vystupují další typy aduktů, takže EPR spektrum je za této situace velmi komplikované. Nicméně v průběhu několika hodin se ustaluje stav, ve kterém dominuje jediný typ radikálového aduktu (Obr. 32) se štěpicími konstantami  $a_{\text{N}}(\text{NO}) = 1,064 \text{ mT}$ ,  $a_{\text{H}}(o) = 0,255 \text{ mT}$ ,  $a_{\text{H}}(p) = 0,285 \text{ mT}$ ,  $a_{\text{H}}(m) = 0,098 \text{ mT}$ ,  $a_{\text{H}}(\text{CH}) = 0,175 \text{ mT}$ . Přítomnost jednoho dodatečného vodíkového štěpení s hodnotou  $a_{\text{H}}(\text{CH}) = 0,175 \text{ mT}$ , jakož i hodnota  $a_{\text{N}}(\text{NO})$  štěpení dokumentuje skutečnost, že v tomto případě není adovaným radikálem radikál kyslíkatého typu. Jediným zdrojem tohoto dodatečného vodíkového štěpení může být pouze sekundární uhlíkatý radikál (50), který vzniká dekarboxylací  $\text{RCO}_2^{\cdot}$  radikálu (47) jako jednoho z produktů rozpadu O–O vazby v Luperoxu 256 (40). Následnou adicí radikálu 50 na nitrosobenzen se tvoří stabilní nitroxylový radikál 51 (Schéma 18).

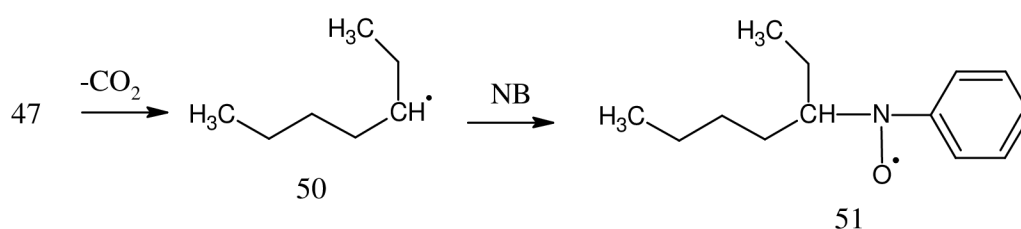


Schéma 18

Při testování schopnosti generovaných kyslíkatých radikálů abstrahovat vodík z vhodných donorů typu sekundárních aminů resp. fenolů se v případě Luperoxu 256 (40) dospělo k obdobným výsledkům jako v při použití Luperoxu 101 (39). Zatímco sloučeniny na bázi sekundárních aminů neposkytovaly s kyslíkatými radikály žádné radikálové produkty, fenolické sloučeniny (2,6-di-*tert*-butyl-4-metylfenol a Santonox R) přidané k systému Luperox 256 (40) – $\text{Co}(\text{acac})_2$  poskytovaly vysokou koncentraci příslušných fenoxylových radikálů.

### 5.3.1.3 *Luperox 531M80*

Tento typ peroxidu se odlišuje od dvou předcházejících peroxidů tím, že peroxidická O–O skupina je vázáná na acyklickou strukturu cyklohexanu. Rozklad v přítomnosti PbO<sub>2</sub> a NB vede ke vzniku EPR spektra uvedenému na (Obr. 33). Opět je zde zřejmé, že adované radikály nemohou být kyslíkaté radikály jako produkty rozpadu O–O vazby ( $a_N(\text{NO}) \approx 1,100$  mT). Jedná se zde pravděpodobně o adukt alkylových radikálů jako důsledku fragmentace alkoxylového radikálu. U Luperoxu 531M80 (41) byly potvrzeny jeho schopnosti produkovat generující kyslíkaté radikály v případě jejich kontaktu s fenolickými testovacími sloučeninami (2,6-di-*tert*-butyl-4-metylfenol, Santonox R). Ani v tomto případě však nebyly pozorovány radikálové meziprodukty při reakci se sekundárními aminy.

## 6. ZÁVĚR

### 6.1 Radikálové reakce rozpadu O–H vazeb

Při studiu reakce monofunkčních fenolů s *para*-CH<sub>3</sub> skupinou s PbO<sub>2</sub> v přítomnosti aromatických nitroso sloučenin bylo konstatováno, že dominujícími adukty identifikovanými metodou EPR spektroskopie jsou adukty benzylových radikálů. Uvedené adukty podléhají následným přeměnám vyplývajících z lability CH<sub>2</sub> skupiny v sousedství –NO<sup>•</sup>– fragmentu. Bylo nepřímo dokázáno, že primárními produkty této přeměny jsou nitrony, které však podléhají další oxidaci na fenolické OH skupině, takže konečnými radikálovými produkty pozorovanými při několika hodinovém průběhu reakce jsou fenoxylové radikály obsahující v *para* poloze nitronovou skupinu –CH=N<sup>+</sup>O<sup>-</sup>. Uvedená skupina nitroxylových radikálů není dosud v literatuře popsána. Nepřímý důkaz přítomnosti nitronů v reakční směsi byl proveden v přítomnosti katalyticky generovaných RO<sub>2</sub><sup>•</sup> radikálů, které s nitrony reagují za tvorby stabilních aduktů. Obdobné tendence pozorované u monofunkčních fenolů tzn. tvorba radikálů benzylového typu byla prokázána i u některých dalších fenolických struktur s metylovou skupinou *para* poloze např. *ortobis*fenolů resp. *ortobifenyl*diolů. Pozorovaná labilita vodíku v *para* metylové skupině byla studována rovněž u 2,6-di-*terc*-butyl-4-CH<sub>2</sub>-X fenolů. V případě X = CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub> (2,6-di-*terc*-butyl-4-etylfenol) se nepozorují žádné produkty svědčící o abstrakci vodíku z etylové skupiny, v případě X = Ph (2,6-di-*terc*-butyl-4-benzylfenol) dochází kromě odštěpení vodíku z fenolické skupiny k abstrakci jednoho vodíku ze skupiny CH<sub>2</sub>. Vznikající uhlíkatý radikál je možné nepřímo identifikovat metodou spin-trappingu.

### 6.2 Radikálové reakce rozpadu N–H vazeb

EPR studium oxidace série substituovaných N,N' *parafenyl*endiaminů C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>–NH–C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>–N'H–R (R = alkyl) peroxy kyselinou byla prokázána tvorba nitroxylového radikálu na –N'H–skupině. Toto konstatování vyplývá z analýzy EPR spekter, ve kterých je kromě štěpení od protonů benzenového kruhu přítomno rovněž štěpení od substituentu R. Toto pravidlo bylo jednoznačně prokázáno v benzenových roztocích. Bylo rovněž prokázáno, že ke vzniku nitroxylového radikálu na –NH– amino skupině dochází při záměně rozpouštědla (záměna benzenu za chloroform). V tomto případě bylo detekováno EPR spektrum nitroxylu, který je ve své podstatě derivátem difenylnitroxylu.

Oxidace substituovaných 1-anilino-1-fenylpentan-3-onů peroxybenzoovou kyselinou jednoznačně vede k tvorbě příslušných nitroxylových radikálů, jejichž vlastnosti nejsou dosud v literatuře popsány. Metodou spektrální simulace byla provedena podrobná analýza EPR spekter a prezentovány závěry o rozdělení spinové hustoty v těchto radikálech. Oxidací s PbO<sub>2</sub> byly z výše uvedených sekundárních amínů připraveny příslušné aminylové radikály, jejichž přítomnost byla prokázána metodou spin-trappingu za použití nitroso spin trapů.

V rámci EPR studia derivátů 1,3-dimetyluracilu obsahujících v poloze 4 NH–X substituent (X = alkyl resp. hydroxy substituovaný alkyl) byly oxidací CIPBK připraveny příslušné nitroxylové radikály. Pokud alkylový substituent obsahoval hydroxy skupinu oxidace na nitroxily nebyla prokázána, což nasvědčuje tomu, že v tomto případě oxidační činidlo přednostně reaguje s hydroxylovou skupinou. Pokud byly amino substituované uracily oxidovány kyslíkatými radikály RO<sup>•</sup>, RO<sub>2</sub><sup>•</sup>, bylo prokázáno že ke vzniku nitroxylových



radikálů nedochází což dokumentuje inaktivitu těchto radikálů ve vztahu k NH vazbě ve studovaných uracilech.

### 6.3 Radikálové reakce rozpadu O–O vazeb

Při studiu rozkladu peroxidických sloučenin ze skupiny luperoxidů (Luperox 101, Luperox 256) byl při jejich reakci s PbO<sub>2</sub> metodou EPR spektroskopie za použití techniky spin-trappingu potvrzen vznik kyslíkatých radikálů. Tento argument je podpořen především vysokou hodnotou dusíkového štěpení v molekule spinového aduktu. Další dodatečná štěpení však zároveň poukazují na skutečnost, že tyto kyslíkaté radikály jsou v řadě případů produktem fragmentace primárních alkoxylových radikálů. Vznik kyslíkatých radikálů byl rovněž potvrzen při experimentech, při kterých byl rozklad těchto sloučenin proveden v přítomnosti vybraných typů fenolů. Při oxidaci sekundárních aminů nebyl pozorován vznik příslušných nitroxylových radikálů, což může být interpretováno na základě toho, že při rozkladu studovaných peroxidů se přednostně tvoří alkoxylové radikály, zatímco ke vzniku nitroxylů je potřebná účast radikálů peroxylových. Peroxidická sloučenina Luperox 531M80, u které je peroxidická O–O vazba vázaná na cyklohexanový kruh neposkytoval při rozkladu s PbO<sub>2</sub> EPR spektra kyslíkatých radikálů, ale radikály alkylové jako důsledek fragmentace alkoxyly. I v tomto případě však byla pozorována schopnost generovaných kyslíkatých radikálů iniciovat vznik radikálů fenoxylových z vybraných typů fenolů.

## 7. SUMMARY

### 7.1 Radical reaction of decomposition O–H bond

Within the study of the reaction of monofunctional phenols with *para* CH<sub>3</sub> group using PbO<sub>2</sub> in the presence of aromatic nitroso compounds it was found that dominating adducts identified by EPR spectroscopy are adducts of benzyl radicals. These adducts undergo the consecutive rearrangement stemming from the instability of CH<sub>2</sub> group in the vicinity of –NO<sup>•</sup>– fragment. It was indirectly proved that primary products of this reaction are nitrones, which enter the consecutive oxidation on phenolic OH group. In this case the final reaction products registered after one hour are secondary phenoxyl radicals containing nitrone group –CH=N<sup>+</sup>O<sup>-</sup>– in *para* position. This group of phenoxyls is not described in the literature. The indirect evidence of the presence of nitrones in reaction mixture was carried out in the presence of RO<sub>2</sub><sup>•</sup> radicals, which react with nitrones under formation of stable adducts. The similar tendency observed with monofunctional phenols ( i.e. the formation of benzyl type radicals) was found also with some other phenolic structures containing *para* methyl substituent (*orthobisphenols*, *orthobiphenyldiols*). The observed lability of hydrogen atom in *para* methyl group was not confirmed with *para* ethyl substituent. On the other side, in 2,6-di-*tert*-butyl-4-benzylfenol besides the abstraction of hydrogen atom from phenolic OH group, simultaneous abstraction of one hydrogen from CH<sub>2</sub>- group occurs. The generated C-radical can be identified using spin trapping method.

### 7.2 Radical reaction of decomposition N–H bond

EPR study of the oxidation of series of substituted N,N' *paraphenylen*diamines C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>–NH–C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>–N'H–R (R = alkyl) using perbenzoic acid proved the formation of nitroxyl radicals on the –N'H– group. This statement results from the analysis of EPR spektra, in which the splitting constants from benzene ring protons and also the splitting constants from R substituent were found. This rule was unambiguously proved in benzene solution. It was also found that the formation of nitroxyl radical on –NH– amino group in other solvent (exchange of benzen by chlorophorm) proceeds. In this case the EPR spectrum of nitroxyl radical was detected, which can be taken as the derivative of diphenylnitroxyl.

The oxidation of substituted 1-aniline-1-phenylpentan-3-ons using perbenzoic acid unambiguously lead to the formation of corresponding nitroxyl radicals, whose EPR characteristics are not described in the literature. Detailed analysis of EPR spectra was performed using the spectral simulation method and conclusions about spin density distribution in these radicals were presented. Oxidation of these secondary amines with PbO<sub>2</sub> lead to the formation of corresponding aminyl radicals, whose presence was proved by spin-trapping method using nitroso spin traps.

Within the EPR study of substituted 1,3-dimethyluracils having in position 4 NH–X substituent (X = alkyl or hydroxy substituted alkyl), the corresponding nitroxy radicals were prepared using perbenzoic acid (CIPBK). When the alkyl substituent contained the hydroxy group, the generation of nitroxyl radicals was not observed. This lead to the conclusion that the oxidation agent reacts in this case with hydroxy group in alkyl substituent. If these amino substituted uracils were oxidized by oxygen radicals (RO<sup>•</sup>, RO<sub>2</sub><sup>•</sup>), then it was proved that the

formation of nitroxyl radicals does not occur in this case. This fact documents the inactivity of these radicals in relation to NH bond in the studied uracils.

### 7.3 Radical reaction of decomposition O–O bond

By the study of the decomposition of peroxy compounds of Luperoxide group (Luperox 101, Luperox 256) the formation of oxygen centred radicals was confirmed by their reaction with  $\text{PbO}_2$ , when applying EPR method in combination with spin trapping technique. This fact is supported by the high value of nitrogen splitting constant observed in the molecule of spin adduct. Simultaneously, other additional splittings suggest that these radicals are in many cases products of the fragmentation of primary alkoxy radicals. The formation of oxygen centred radicals was also confirmed by the experiments, where the decomposition of peroxy compounds was carried out in the presence of selected types of phenols. High concentration of phenoxyl radicals documents the reaction of alkoxy radicals with phenolic OH group in this case. By the oxidation of secondary amines no nitroxyl radicals were observed. This can be interpreted as a result of preferential generation of alkoxy radicals, while the formation of nitroxyls is connected with the generation of peroxy radicals. Peroxy compounds Luperox 531M80, where peroxy –O–O– bond is bound to cyclohexane ring did not afford any EPR spectra of oxygen centred radicals by its reaction with  $\text{PbO}_2$  in the presence of nitrosobenzene. Alkyl radicals as a result of fragmentation of alkoxy radicals were probably formed. However, generated oxygen centred radicals were able to generate phenoxyl radicals from selected phenols.

## 8. LITERATURA

- [1] D. Lefort, J. Fossey, M. Gruselle, J. Y. Nedelec, J. Sorba, *Tetrahedron* 1985, 41, 4237
- [2] R. Curci, T. Di Furia, G. Modena, *J. Chem. Soc.*, 1977, Perkin Trans 2, 576
- [3] A. Tkáč, K. Veselý, L. Omelka, *J. Phys. Chem.*, 1971, 75, 2575
- [4] R. Czapski, A. Samuni, *Israel J. Chem.*, 1969, 7, 361
- [5] R. Czapski, *J. Phys. Chem.*, 1971, 75, 2957
- [6] F. Sicilio, R. E. Florin, L. A. Wall, *J. Phys. Chem.*, 1968, 72, 3154
- [7] R. W. Brandon, S. C. Elliot, *Tetrahedron Lett.*, 1967, 4375
- [8] A. Tkáč, L. Omelka, K. Veselý, *Collect. Czech. Chem. Commun.*, 1974, 39, 3504
- [9] S. Fukuzumi, J. One, *J. Chem. Soc.*, 1977, Perkin Trans 2, 625
- [10] L. Omelka, I. Vrábel, K. Erentová, J. Dauth, B. Deubzer, J. Weiss, *Helv. Chim. Acta*, 1996, 79, 663
- [11] S. F. Nelsen, R. T. Landis, *J. Am. Chem. Soc.*, 1973, 26, 8707
- [12] W. C. Danen, F. A. Neugebauer, *Angew. Chem.*, 1975, 87, 823
- [13] J. Thomas, *J. Am. Chem. Soc.*, 1960, 82, 5955
- [14] F. A. Neugebauer, S. Bemberger, *Angew. Chem. (Inter. Edition)*, 1971, 10, 71
- [15] B. C. Gilbert, R. O. C. Norman, *J. Chem. Soc.*, 1966, 86, 722
- [16] M. Burian, L. Omelka, S. Ondrášová, V. Brezová, *Monatsh Chem.*, 2003, 134, 501
- [17] H. G. Aurich, W. Weiss, *Topics Curr. Chem.*, 1975, 59, 65
- [18] L. Omelka, M. Meske, V. Cholvad, J. Světlík, M. Schultz, *Collect. Czech. Chem. Commun.*, 1992, 57, 1065
- [19] E. G. Rozancev, V. D. Šolle, *Organičeskaja chimija svobodnych radikalov*, Chimija, 1973 Moskva
- [20] A. L. Bučačenko, A. M. Vasserman, *Stabilnyje radikaly*, 1973, 408
- [21] L. J. Berliner, *Spin Labeling*, Academic Press, 1975, 592, New York
- [22] K. U. Ingold., B. P. Roberts., *Free-Radical Substitution Reactions*, 1971, Willey-Interscience, New York
- [23] V. D. Pochodenko, *Doklady AN SSSR*, 1973, 210, 361
- [24] C. E. Boozer, G. S. Hammond, C. E. Hamilton, J. N. Sen, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1955, 77, 3238
- [25] J. Petránek, J. Pilař, *Coll. Czech. Chem. Commun.*, 1969, 34, 79
- [26] D. J. Williams, R. Kreilick, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1968, 90, 2475
- [27] S. L. Cosgrove, W. A. Waters, *J. Chem. Soc.*, 1951, 1726
- [28] R. H. Bauer, G. M. Coppinger, *Tetrahedron*, 1963, 19, 1201
- [29] C. D. Cook, B. E. Norcross, *J. Am. Chem. Soc.*, 1959, 81, 1176
- [30] Landolt-Börnstein, *Magnetic Properties of Free Radicals*, New Series, Vol. 9, Part c2, 1979, Springer, Berlin; Landolt-Börnstein, *Magnetic Properties of Free Radicals*, New Series, Vol. 17, Part c2, 1989, Springer, Berlin
- [31] J. Pospíšil, *Pure Appl. Chem.*, 1973, 36, 207
- [32] T. J. Stone, W. A. Waters, *J. Chem. Soc.*, 1964, 213
- [33] E. I. Zhuzhgov, N. M. Bazhin, M. P. Terpugova, Y. D. Tsvetkov, *Bull. Acad. Sci. USSR, Div. Chem. Sci. (anglický překlad.)* 1974, 23, 2438
- [34] R. Stubbins, F. Sicilio, *Tetrahedron*, 1970, 26, 291
- [35] J. G. Pacifici, H. L. Browning, *J. Am. Chem. Soc.*, 1970, 92, 5231

- [36] V. Cholvad, A. Staško, A. Tkáč, A. L. Buchachenko, L. Malík, *Collect. Czech. Chem. Commun.*, 1981, 46, 823
- [37] L. Omelka, J. Kováčová, *Magn. Reson. Chem.*, 1994, 32, 525
- [38] L. Omelka, A. Tkáč, L. Jiráčková, J. Pospíšil, *Org. Magn. Reson.*, 1982, 19, 153
- [39] A. Tkáč, L. Omelka, *Org. Magn. Reson.*, 1980, 13, 406
- [40] L. Omelka, A. Staško, T. Gondová, J. Gonda, P. Králík, *Chem. Papers*, 1989, 43, 253
- [41] J. Fossey, D. Lefort, J. Sorba, *Free radicals in organic chemistry*, John Willey & Sons, 1995
- [42] R. M. Paton, R. U. Weber, *Org. Magn. Reson.*, 1977, 9, 494



## 9. PŘEHLED PUBLIKAČNÍ ČINNOSTI

Majzlík, P.; Omelka, L.; Pekař, M. Lignite and radical processes. In *11th Conference on Environment and Mineral Processing, Part II*. Ostrava, VŠB-TU Ostrava. 2007. s. 105 - 108. ISBN 978-80-248-1278-6.

Majzlík, P.; Omelka, L.; Rapta, P.; Světlík, J. *EPR Study of Nitroxide Radicals Generated from Some Secondary Alkyl-Aryl and Aryl-Aryl Amines*. 4th Meeting on Chemistry and Life. Book of abstracts. Brno, Brno University of Technology, Faculty of Chemistry. 2008. p. 6.39 (1 s.). ISBN 978-80-214-3715-9.

Majzlík, P.; Omelka, L. Radical Intermediates in Oxidation of Some Monohydric Phenols. In *Chemie a společnost*. Brno, Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická. 2007. s. 156 - 161. ISBN 978-80-214-3555-1.

Majzlík, P.; Omelka, L.; Pekař, M. Lignit a radikálové procesy. *ChemZi*. 2007. 3(1). s. 80 - 80. ISSN 1336-7242.

Omelka, L.; Majzlík, P.; Holubcová, P. Spin-Trapping Investigation of Radical Intermediates Generated from Phenols. Specific Behaviour of para-Methyl Phenols. *Chemické listy*. 2008. 102(15). s. 1099 - 1101. ISSN 1213-7103.

Omelka, L.; Majzlík, P. Radikálové reakce generované na povrchu oxidů olova. In *VII. pracovní setkání fyzikálních chemiků a elektrochemiků*. Brno, Masarykova univerzita. 2007. s. 93 - 94. ISBN 978-80-210-4235-3.

Omelka, L.; Majzlík, P. Radikálové meziprodukty oxidace vybraných typů p-methyl substituovaných fenolů. In *Sborník příspěvků. VIII. pracovní setkání fyzikálních chemiků a elektrochemiků*. Brno, MU v Brně. 2008. s. 68 - 69. ISBN 978-80-210-4525-5.

Omelka, L.; Majzlík, P. Radical reactions initiated on the surface of lead oxides. In *XXII. International EPR Seminar, Book of Abstracts*. Bratislava, Slovak University of Technology. 2007. s. 55 - 56. ISBN 978-80-227-2658-0.

Omelka, L.; Majzlík, P. Radical intermediates generated from para-methyl substituted phenols. Spin-trapping investigation. In *XXIII International EPR Seminar. Book of Abstracts*. Bad Gottleuba, Germany, IFW Dresden, Germany. 2009. (2 s.)

Vargová A., Rapta P., Omelka, L.; Majzlík, P. Electrochemical EPR, UV-VIS and IR studies of N,N'-substituted p-phenylenediamine. In *XXIII International EPR Seminar. Book of Abstracts*. Bad Gottleuba, Germany, IFW Dresden, Germany. 2009. (2 s.)

Rapta P., Vargová A., Polovková J., Gatial A., Omelka L., Majzlík P., Breza M.: A variety of oxidation products of antioxidants based on N,N'-substituted p-phenylenediamines. *POLYMER DEGRADATION AND STABILITY*, 2009, roč. 2009, č. 94, s. 1457-1466. ISSN: 0141- 3910.

Kučerík, J.; Kislínger, J.; Majzlík, P.; Pekař, M. Correlation of humic substances chemical properties and their thermo-oxidative degradation kinetics. Part 1. Arrhenius equation as the temperature function. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2009, roč. 98, č. 1, s. 207-214. ISSN: 1388- 6150.

Kučerík, J.; Kislínger, J.; Drastík, M.; Majzlík, P. Correlation of degradation kinetics parameters of humic substances with their chemical properties. In *Livro de resumos do VII EBSH*. Florianopolis, Brazílie, Brazilian humic substances society. 2007. s. 6 - 6.

Vlčková, Z.; Majzlík, P.; Antošová, B.; Kučerík, J. Biological activity of regenerated and modified humic acids in the context of their physico-chemical properties. In *Livro de Resumos do VII EBSH*. Florianopolis, Brazílie, Brazilian humic substances society. 2007. s. 11 - 11.

Čechová, E.; Klučáková, M.; Krčma, F.; Majzlík, P.; Vrajová, J. Interaction of Humic Acids Thin Layers with Plasma at Atmospheric Pressure. In *ISPC XVIII - book of abstracts*. Kjoto. 2007. s. 745 - 745. ISBN 978-4-9903773-2-8.

Čechová, E.; Klučáková, M.; Krčma, F.; Majzlík, P.; Vrajová, J. Interaction of Humic Acids Thin Layers with Plasma at Atmospheric Pressure. In *Proceedings of ISPC XVIII*. Kjoto. 2007. s. 27P-163 (4 s.). ISBN 978-4-9903773-3-5.

## 10. SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK

CIPBK – kyselina 3-chlorperoxybenzoová

NB – nitrosobenzen

NT – nitrosotoluen

ND – nitrosduren (nitroso-2,3,5,6-tetrametylbenzen)

mT – mili tesla

(o) – *orto* poloha benzenového kruhu

(m) – *meta* poloha benzenového kruhu

(p) – *para* poloha benzenového kruhu

TBHP – *terc*-butylhydroperoxid

Co(acac)<sub>2</sub> – kobalt acetylacetonát

Santonox R – 4,4'-thiobis(2-*terc*-butyl-5-metyl)-fenol

DPPH – 2,2-difenyl-1-pikrylhydrazyl

TBNB – 2,4,6-tri-*terc*-butylnitrosobenzen

MNP – 2-metyl-2-nitrosopropane

3-CINB – 3-chlornitrosobenzen

NODFA – 4-nitroso-*N*-fenylanilin

## 11. PŘÍLOHY

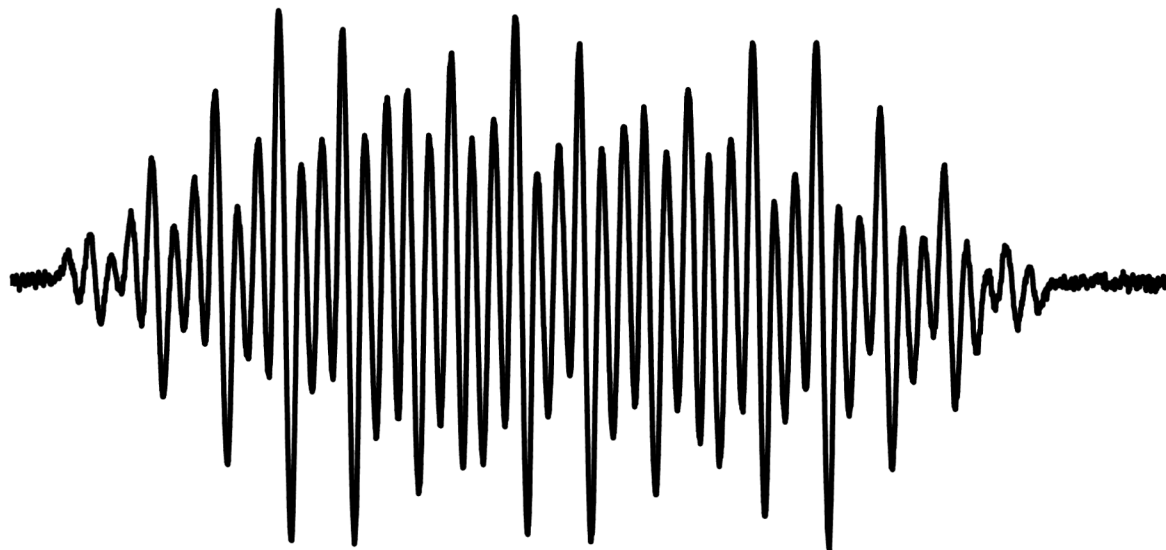
Obr. 1	Experimentální EPR spektrum nitorxylového radiálu 6a pozorované v systému 1a + NB + PbO <sub>2</sub> a jeho spektrální simulace.....	70
Obr. 2	Experimentální EPR spektrum sekundárního fenoxylvého radiálu 8a pozorované v systému 1a + NB + PbO <sub>2</sub> a jeho spektrální simulace. ....	71
Obr. 3	Experimentální EPR spektra pozorované v systému:.....	72
	a) 1a + NT + PbO <sub>2</sub> .....	72
	b) 1a + 3-CINB + PbO <sub>2</sub> .....	72
	c) 1a + NODFA + PbO <sub>2</sub> .....	72
	d) 1a + ND + PbO <sub>2</sub> .....	72
Obr. 4	Experimentální EPR spektrum nitroxylového radiálu 9a pozorované v toluenovém roztoku a jeho spektrální simulace. ....	73
Obr. 5	Experimentální EPR spektrum pozorované v systému 2d + NB + PbO <sub>2</sub> a jeho spektrální simulace.....	74
Obr. 6	Experimentální EPR spektrum radikálové směsi obsahující signál primárního fenoxylu společně se signálem radikálového aduktu 13 na nitrosobenzenu pozorované v systému 12b + NB + PbO <sub>2</sub> .....	75
Obr. 7	Experimentální EPR spektrum radikálu 13 zaznamenané po 24 hodinách stání směsi 12b + NB + PbO <sub>2</sub> .....	75
Obr. 8	Experimentální EPR spektrum primárního volného fenoxylvého radikálů pozorované v systému 14b + Co(acac)+TBHP. ....	76
Obr. 9	Experimentální EPR spektrum primárního volného fenoxylvého radikálů pozorované v systému 14c + Co(acac)+TBHP.....	76
Obr. 10	Experimentální EPR spektrum primárního volného fenoxylvého radikálů s oxidovanou formou Co(acac) <sub>2</sub> pozorované v systému 14a + Co(acac)+TBHP.....	77
Obr. 11	Experimentální EPR spektrum primárního volného fenoxylvého radikálů s oxidovanou formou Co(acac) <sub>2</sub> pozorované v systému 14d + Co(acac)+TBHP. ....	77
Obr. 12	Experimentální EPR spektrum benzylového radikálu pozorované v systému 15b + NB + PbO <sub>2</sub> . ....	78
Obr. 13	Experimentální EPR spektrum pozorované v systému 15a + NB + PbO <sub>2</sub> . ....	78
Obr. 14	Experimentální EPR spektrum radikálu vzniklé přidáním TBHP k reakční směsi 15a + NB + PbO <sub>2</sub> , která stála několik hodin.....	79
Obr. 15	Experimentální EPR spektrum radikálu 23 pozorované v systému 18 + NB + PbO <sub>2</sub> . ....	79
Obr. 16	Experimentální EPR spektrum radikálové směsi pozorované v systému 20 + NB + PbO <sub>2</sub> ....	80
Obr. 17	Experimentální EPR spektrum benzylového radikálu pozorované v systému: .....	81
	a) 25a + NB + PbO <sub>2</sub> .....	81
	b) 25b + NB + PbO <sub>2</sub> .....	81
Obr. 18	Experimentální EPR spektrum nitroxylového radikálu pozorované v systému 26a + CIPBK v benzenovém resp. chloroformovém roztoku.....	82
Obr. 19	Experimentální EPR spektrum radikálu 30a pozorované v systému sekundární amin 29a + CIPBK a jeho spektrální simulace. ....	83
Obr. 20	Experimentální EPR spektrum radikálu 30b pozorované v systému sekundární amin 29b + CIPBK a jeho spektrální simulace. ....	84
Obr. 21	Experimentální EPR spektrum radikálu 30c pozorované v systému sekundární amin 29c + CIPBK a jeho spektrální simulace. ....	85

Obr. 22	Experimentální EPR spektrum radikálu 30d pozorované v systému sekundární amin 29d + CIPBK a jeho spektrální simulace. ....	86
Obr. 23	Experimentální EPR spektrum radikálu 30e pozorované v systému sekundární amin 29e + CIPBK a jeho spektrální simulace. ....	87
Obr. 24	Experimentální EPR spektrum radikálu 32a pozorované v systému sekundární amin 29a + PbO <sub>2</sub> + NB a jeho spektrální simulace. ....	88
Obr. 25	Experimentální EPR spektrum radikálu 32c pozorované v systému sekundární amin 29c + PbO <sub>2</sub> + NB a jeho spektrální simulace. ....	89
Obr. 26	Experimentální EPR spektrum radikálu 34e pozorované v systému uracil 33e + CIPBK a jeho spektrální simulace. ....	90
Obr. 27	Experimentální EPR spektrum kation radikálu 35e vzniklého v systému 33e + CIPBK. ....	91
Obr. 28	Experimentální EPR spektrum kation radikálu 35f vzniklého v systému 33f + CIPBK. ....	91
Obr. 29	Experimentální EPR spektrum radikálu 38 pozorované v systému 36 + NB + PBO <sub>2</sub> a jeho spektrální simulace. ....	92
Obr. 30	Experimentální EPR spektrum pozorované v systému Luperox 101 (39) + NB + PbO <sub>2</sub> a jeho spektrální simulace. ....	93
Obr. 31	Experimentální EPR spektrum pozorované v systému Luperox 256 (40) + Co(acac) <sub>2</sub> + NB s vyznačenými vzdálenostmi jednotlivých štěpících konstant. ....	94
Obr. 32	Experimentální EPR spektrum pozorované v systému Luperox 256 (40) + PbO <sub>2</sub> + NB a jeho spektrální simulace. ....	95
Obr. 33	Experimentální EPR spektrum pozorované v systému Luperox 531M80 (41) + PbO <sub>2</sub> + NB	96

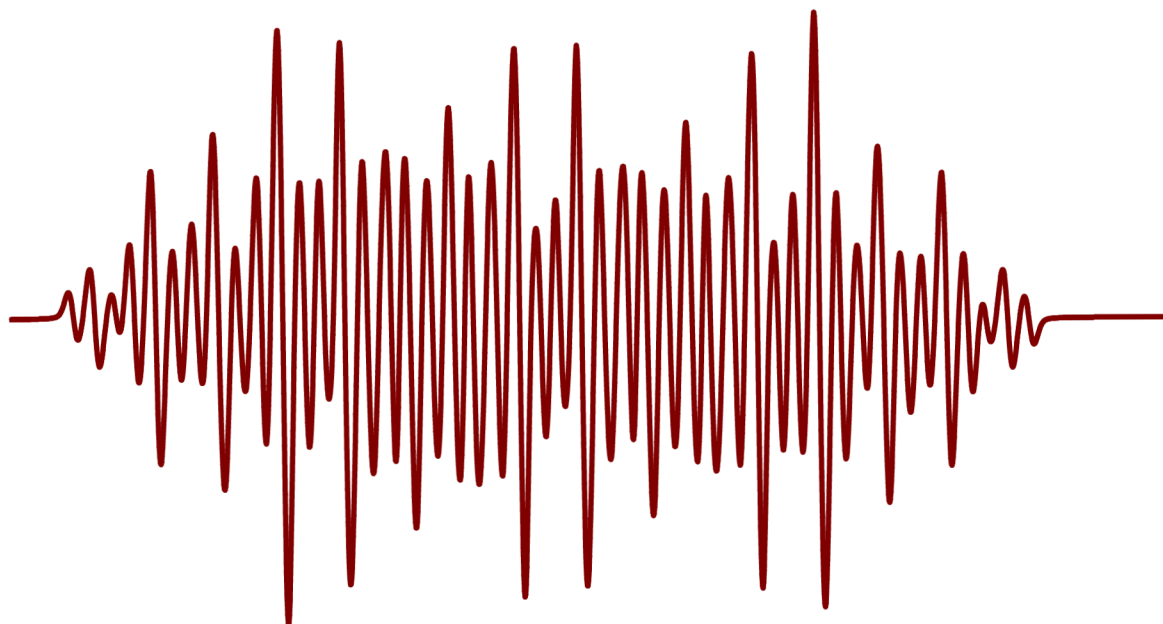


## 11.1 Obrázky experimentálních a simulovaných spekter

Experiment

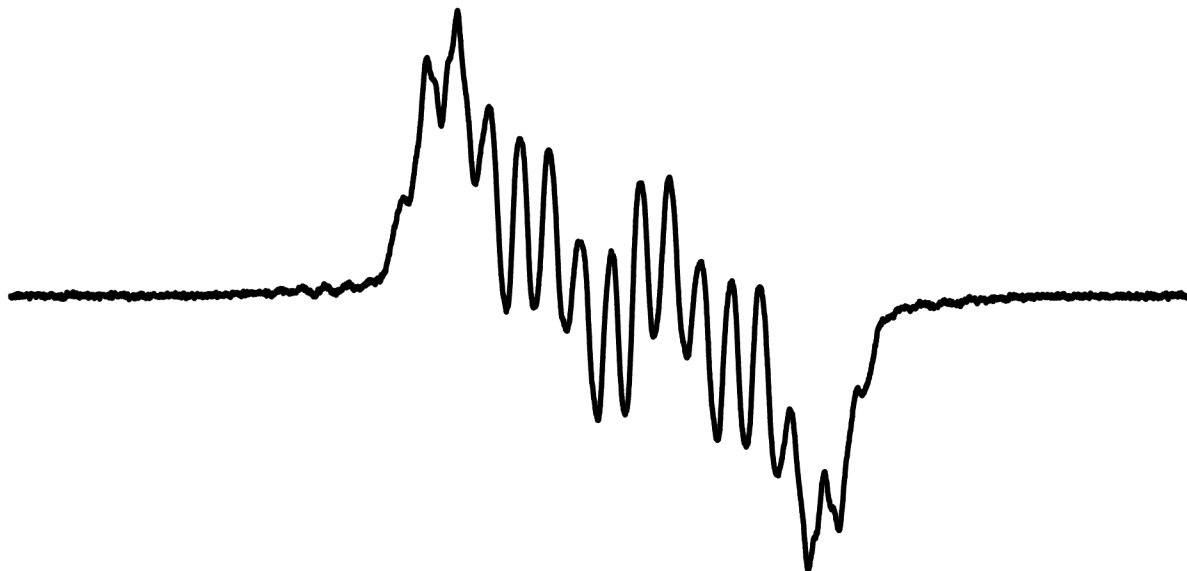


Simulace

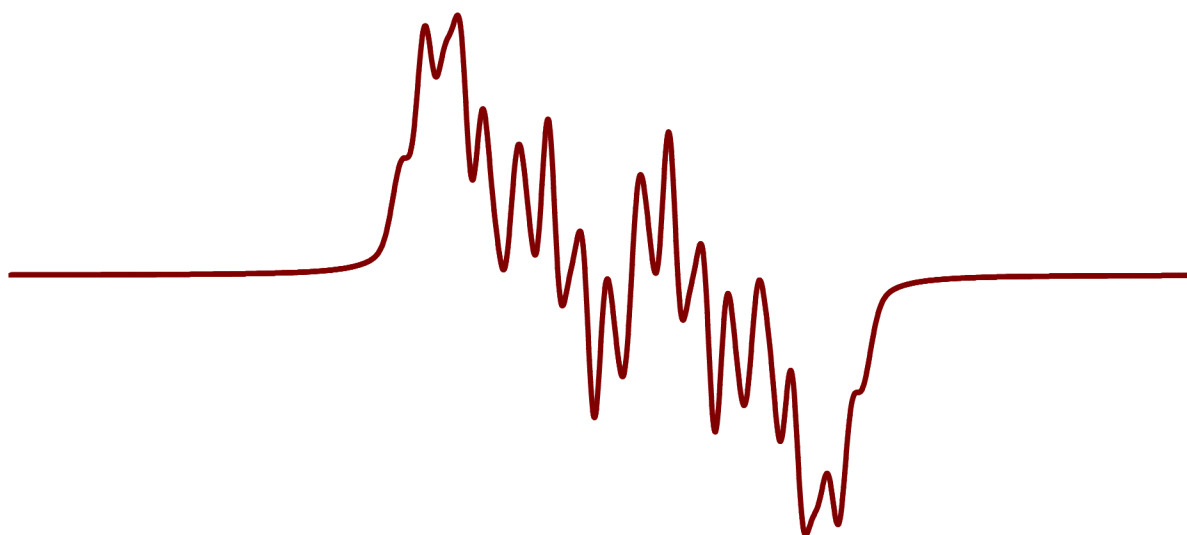


Obr. 1 Experimentální EPR spektrum nitorxylového radiálu 6a pozorované v systému 1a + NB + PbO<sub>2</sub> a jeho spektrální simulace.

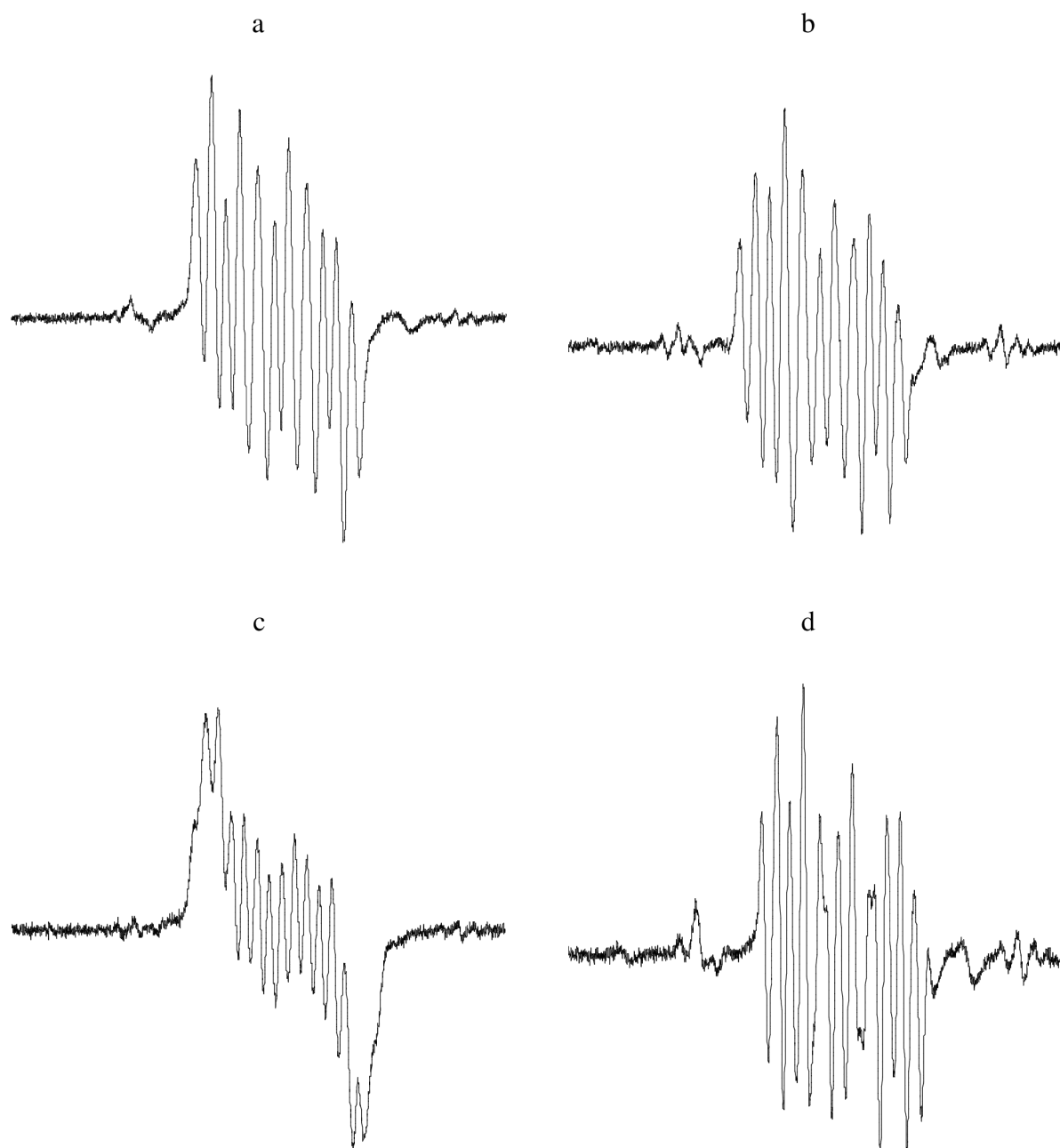
Experiment



Simulace



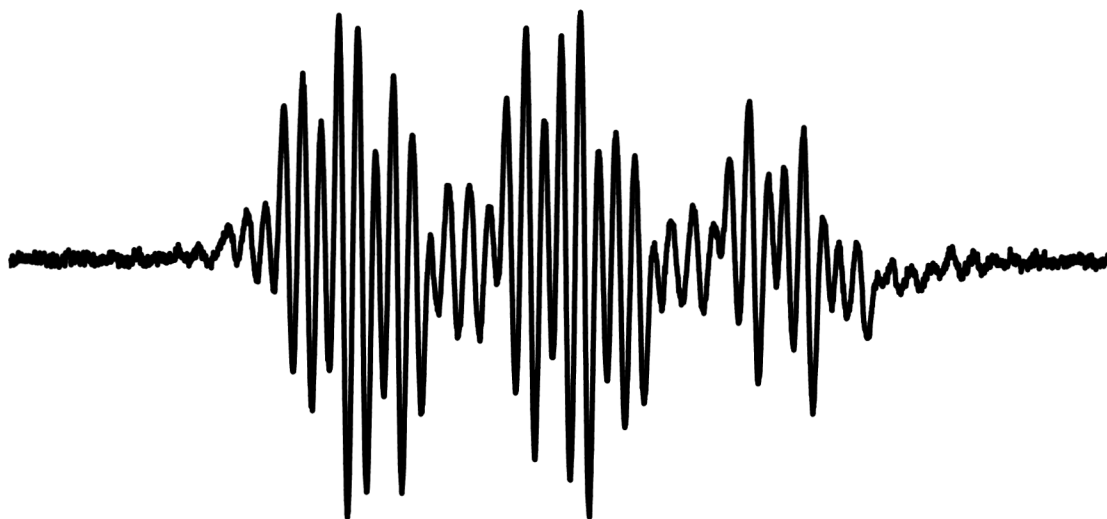
Obr. 2 Experimentální EPR spektrum sekundárního fenoxylového radiálu 8a pozorované v systému 1a + NB + PbO<sub>2</sub> a jeho spektrální simulace.



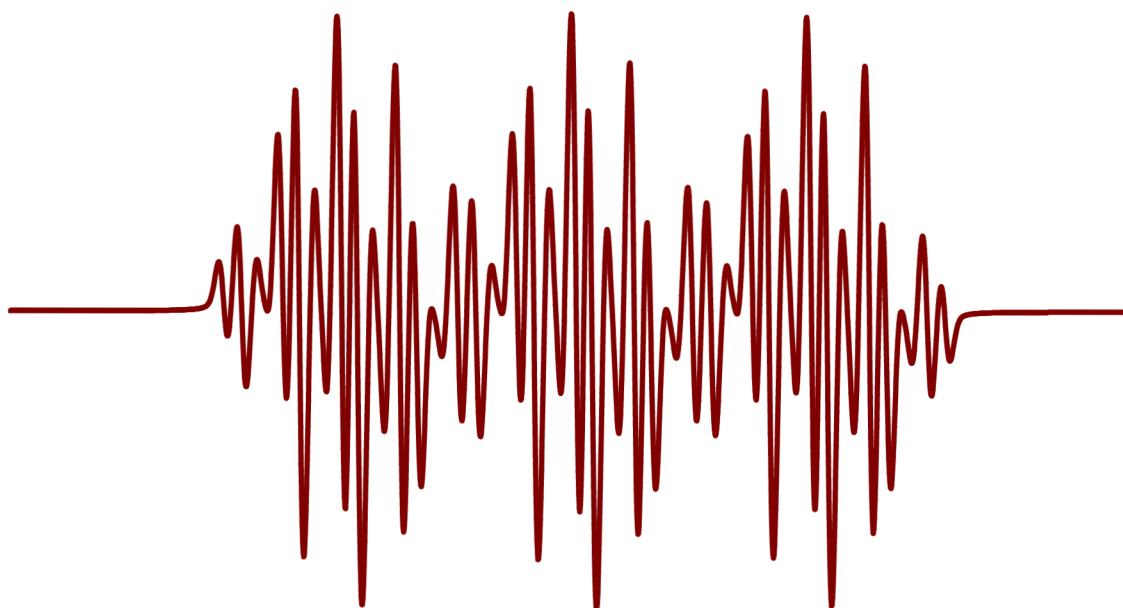
Obr. 3 Experimentální EPR spektra pozorované v systému:

- a) 1a + NT + PbO<sub>2</sub>
- b) 1a + 3-CINB + PbO<sub>2</sub>
- c) 1a + NODFA + PbO<sub>2</sub>
- d) 1a + ND + PbO<sub>2</sub>

Experiment

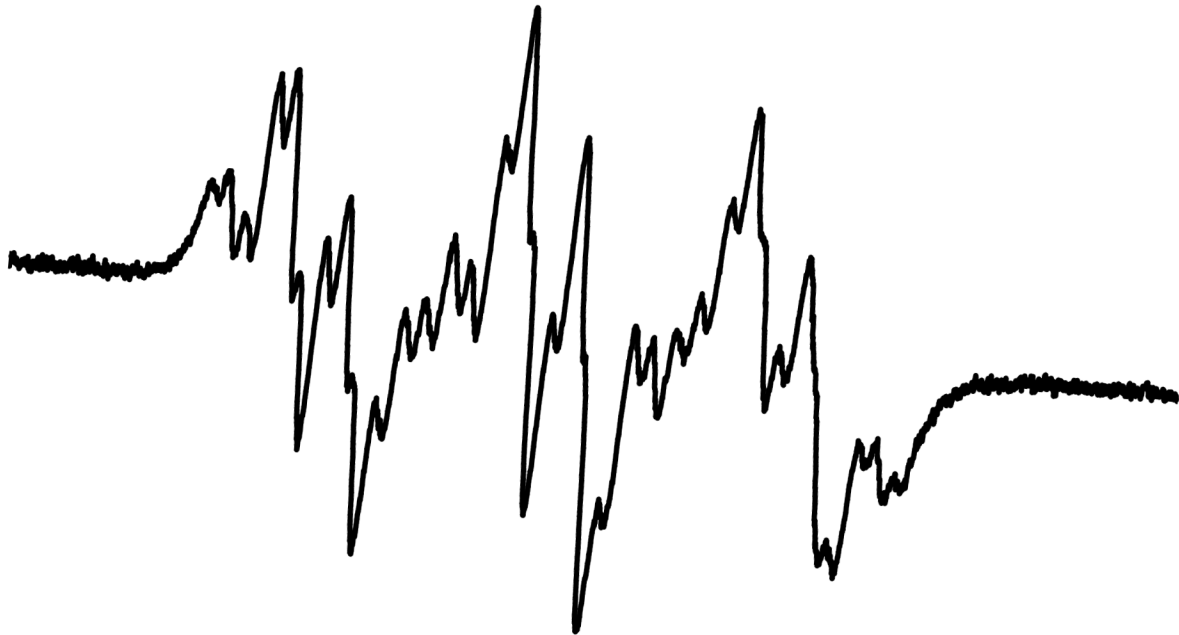


Simulace

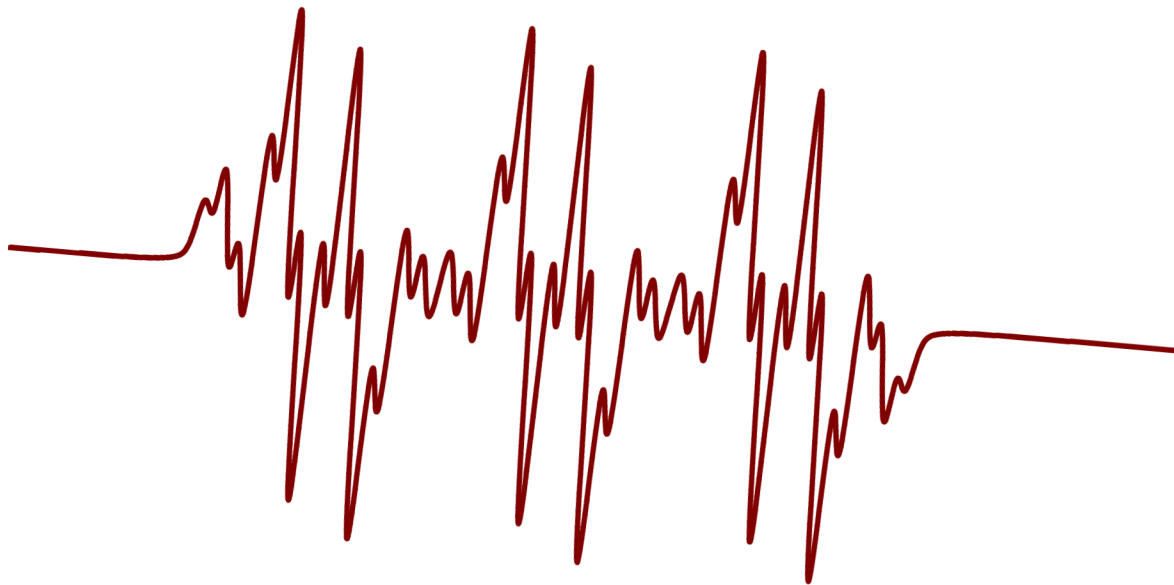


Obr. 4 Experimentální EPR spektrum nitroxylového radiálu 9a pozorované v toluenovém roztoku a jeho spektrální simulace.

Experiment



Simulace



Obr. 5 Experimentální EPR spektrum pozorované v systému  $2d + NB + PbO_2$  a jeho spektrální simulace.

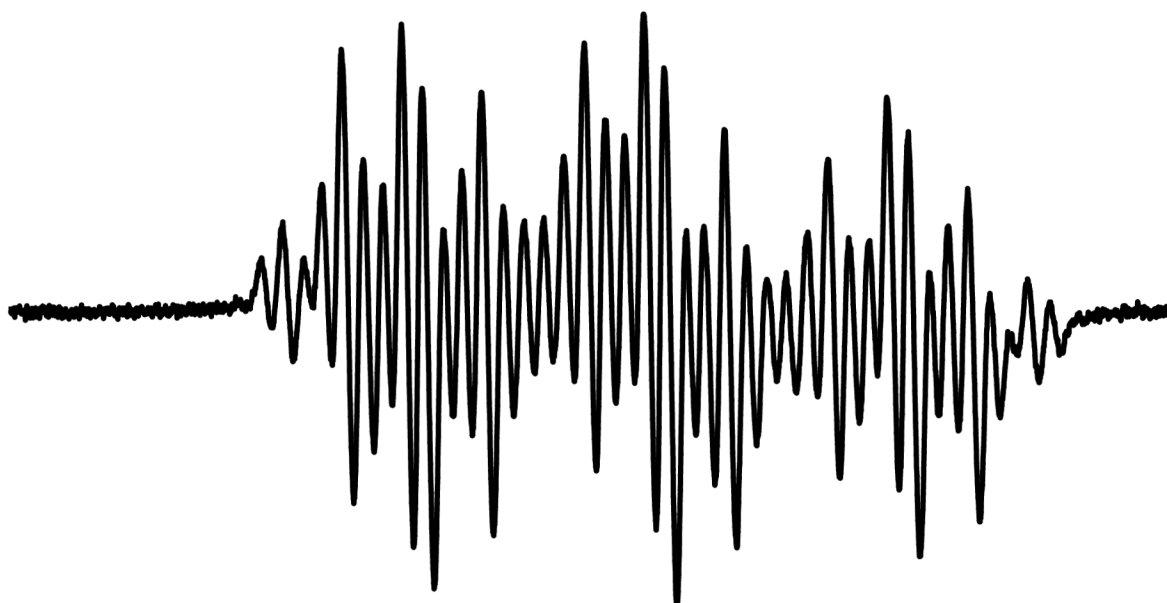


Experiment



Obr. 6 Experimentální EPR spektrum radikálové směsi obsahující signál primárního fenoxylu společně se signálem radikálového aduktu 13 na nitrosobenzenu pozorované v systému 12b + NB + PbO<sub>2</sub>.

Experiment



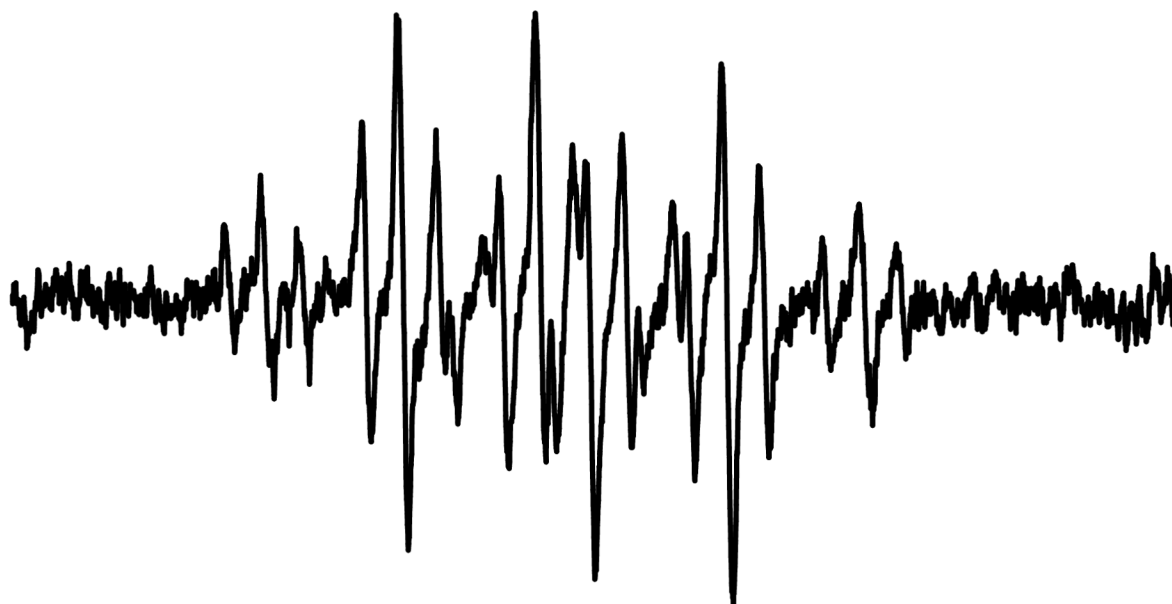
Obr. 7 Experimentální EPR spektrum radikálu 13 zaznamenané po 24 hodinách stání směsi 12b + NB + PbO<sub>2</sub>.

Experiment



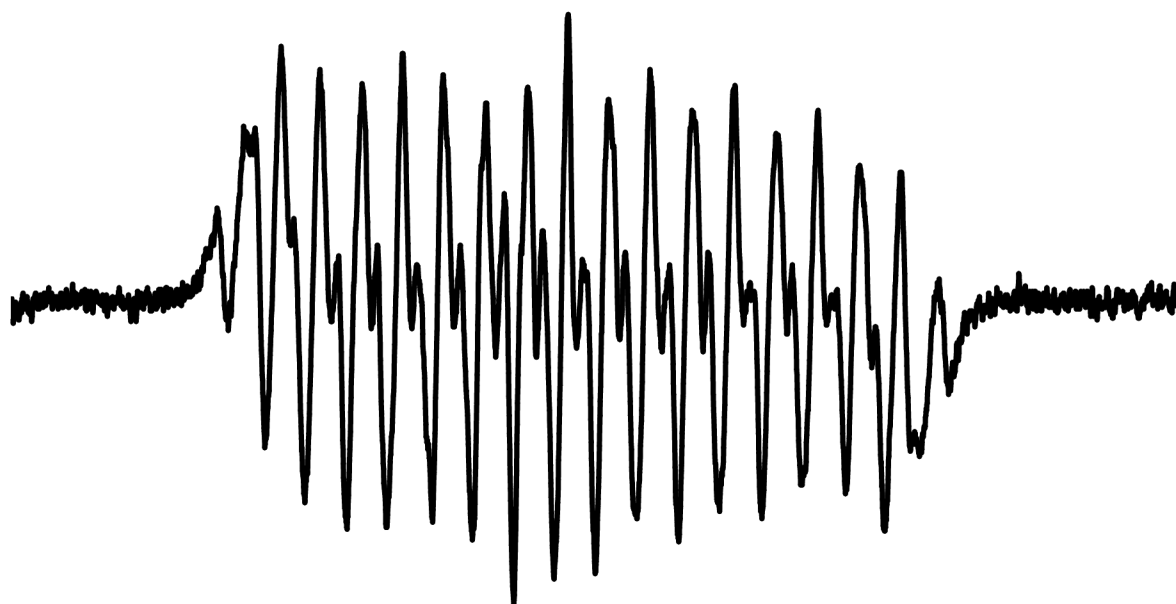
Obr. 8 Experimentální EPR spektrum primárního volného fenoxylvého radikálů pozorované v systému 14b + Co(acac)+TBHP.

Experiment



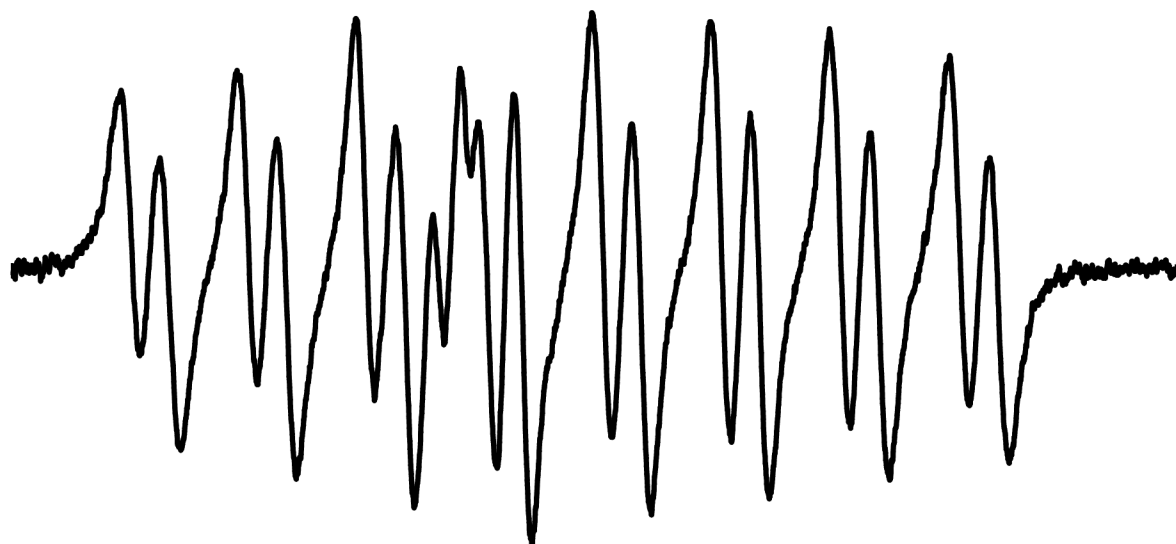
Obr. 9 Experimentální EPR spektrum primárního volného fenoxylvého radikálů pozorované v systému 14c + Co(acac)+TBHP.

Experiment



Obr. 10 Experimentální EPR spektrum primárního volného fenoxylového radikálu s oxidovanou formou  $\text{Co}(\text{acac})_2$  pozorované v systému 14a +  $\text{Co}(\text{acac})$ +TBHP.

Experiment



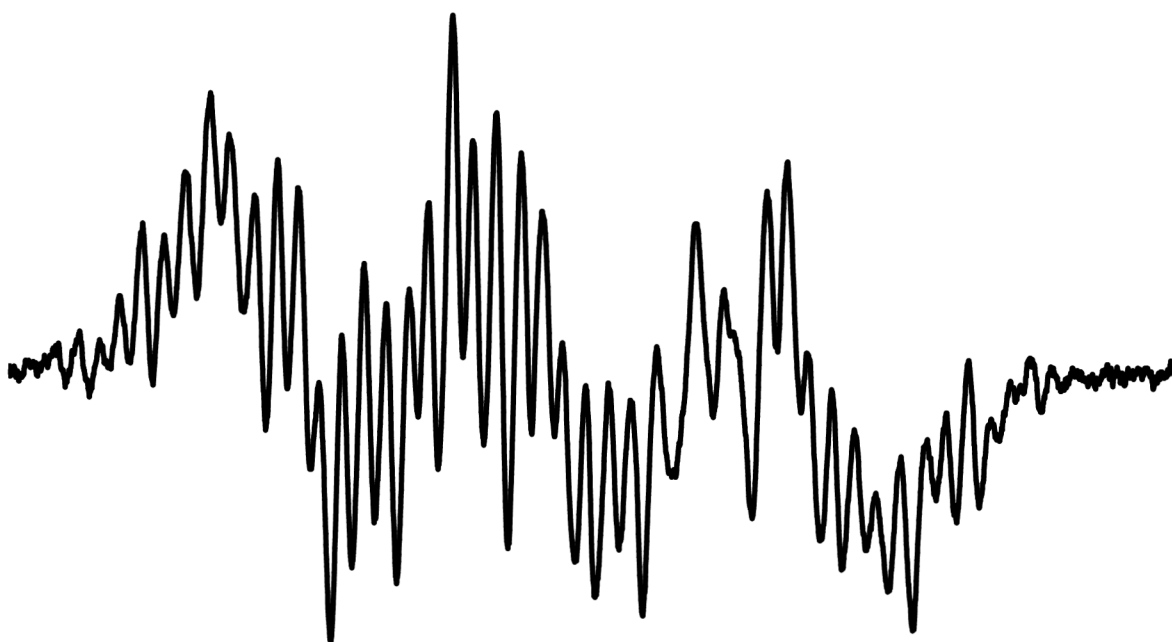
Obr. 11 Experimentální EPR spektrum primárního volného fenoxylového radikálu s oxidovanou formou  $\text{Co}(\text{acac})_2$  pozorované v systému 14d +  $\text{Co}(\text{acac})$ +TBHP.

Experiment



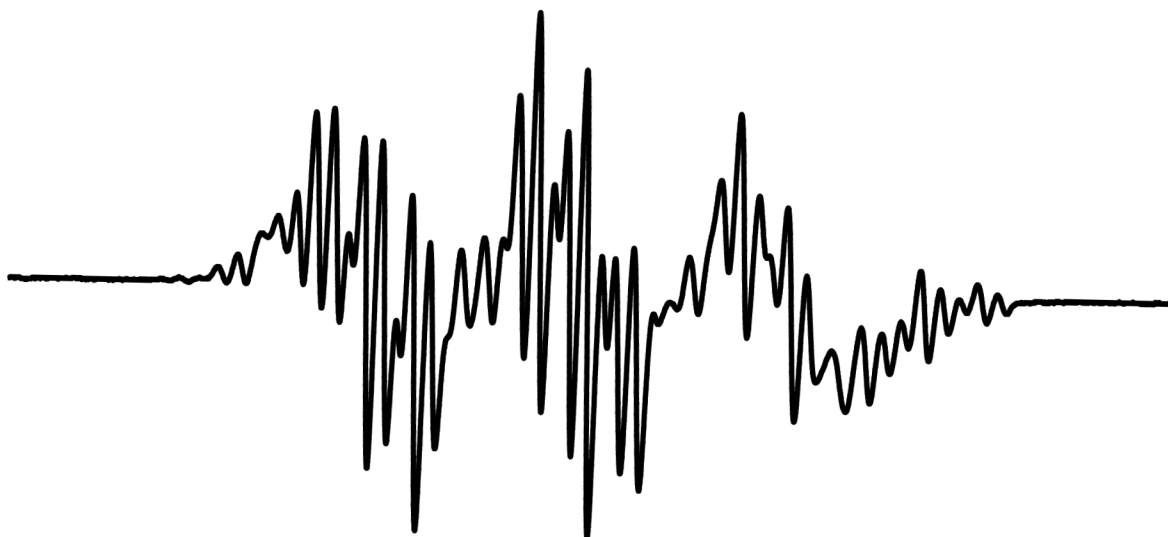
Obr. 12 Experimentální EPR spektrum benzylového radikálu pozorované v systému 15b + NB + PbO<sub>2</sub>.

Experiment



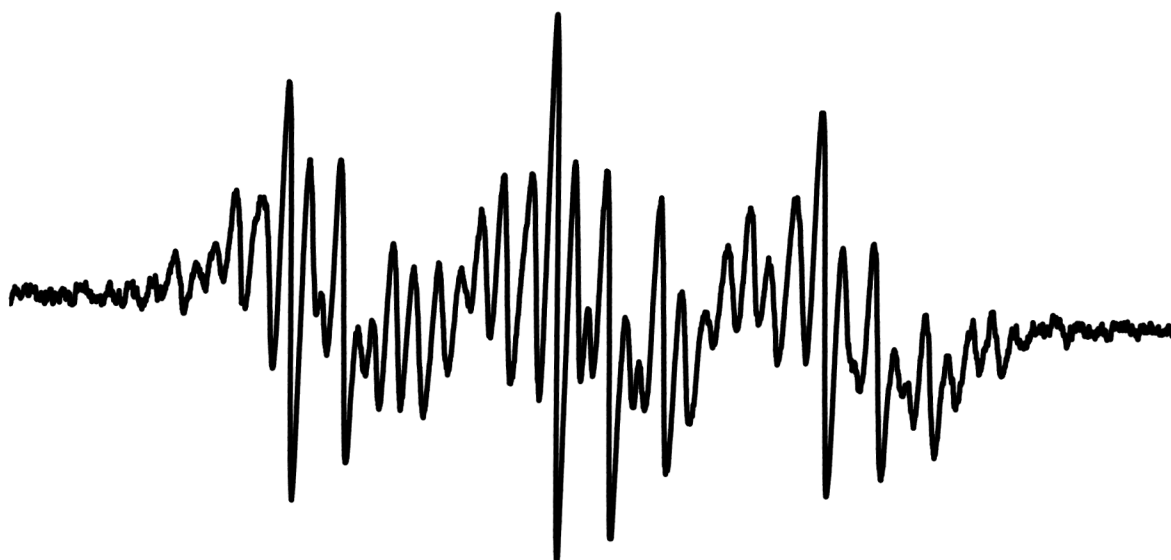
Obr. 13 Experimentální EPR spektrum pozorované v systému 15a + NB + PbO<sub>2</sub>.

Experiment



Obr. 14 Experimentální EPR spektrum radikálu vzniklé přidáním TBHP k reakční směsi 15a + NB + PbO<sub>2</sub>, která stála několik hodin.

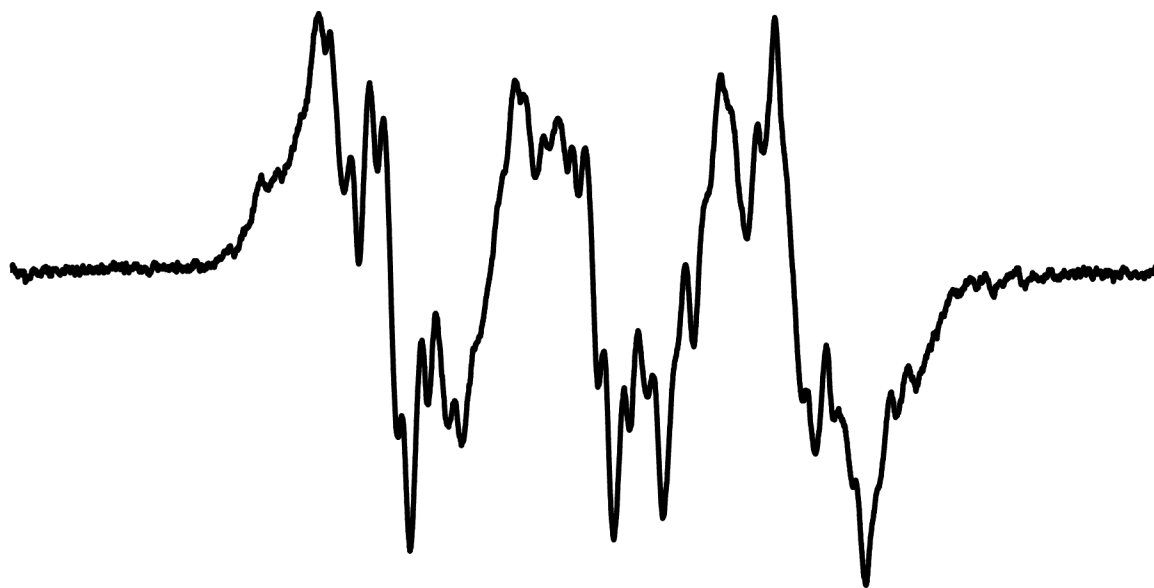
Experiment



Obr. 15 Experimentální EPR spektrum radikálu 23 pozorované v systému 18 + NB + PbO<sub>2</sub>.

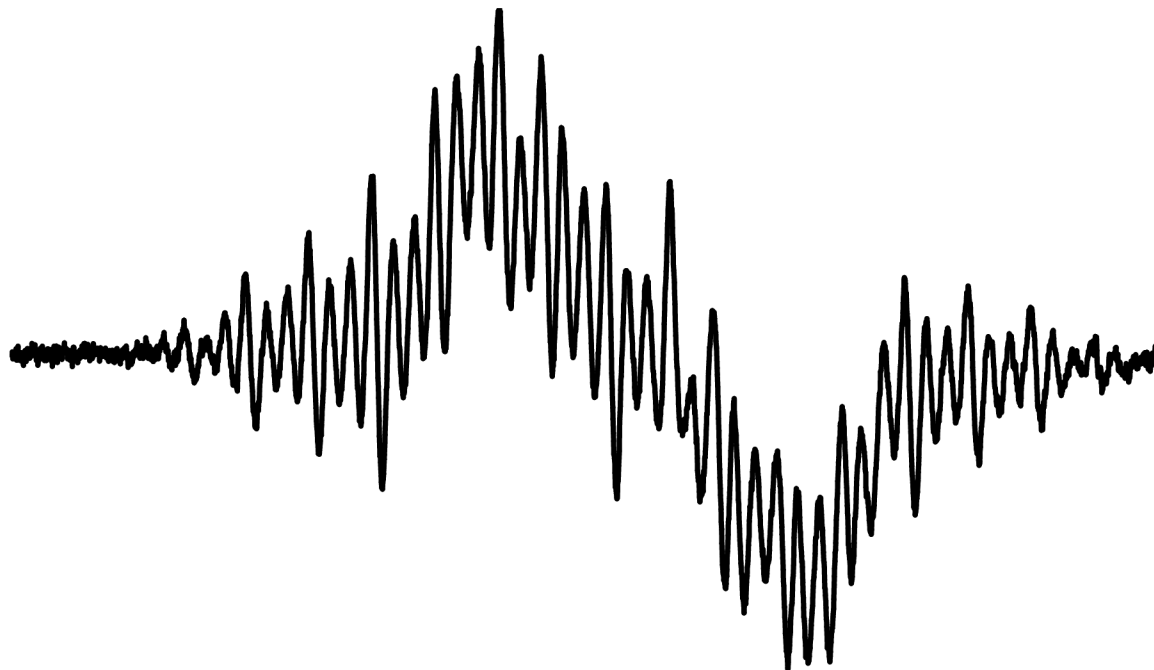


Experiment

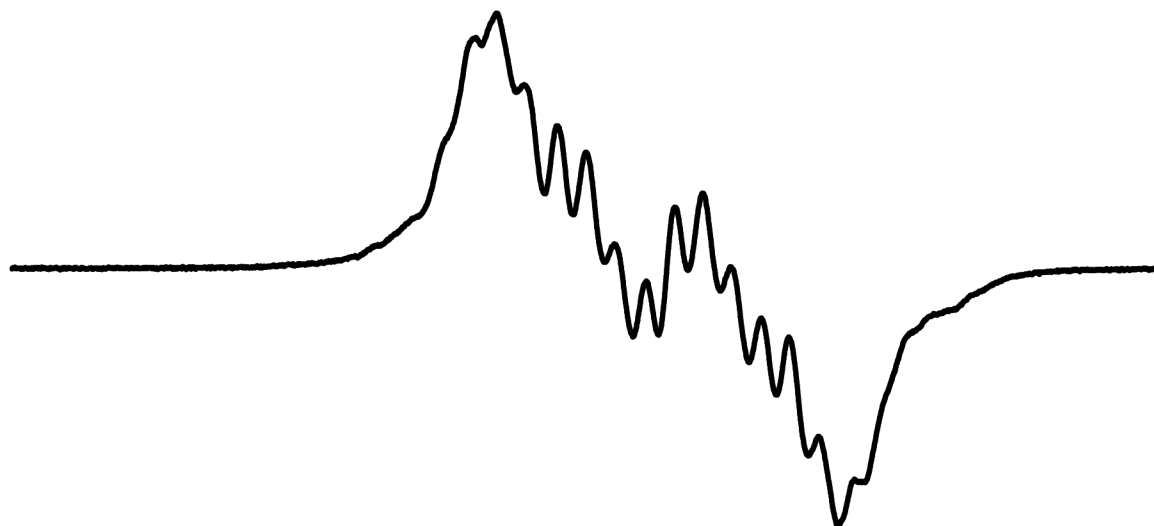


Obr. 16 Experimentální EPR spektrum radikálové směsi pozorované v systému 20 + NB + PbO<sub>2</sub>.

Experiment a



Experiment b

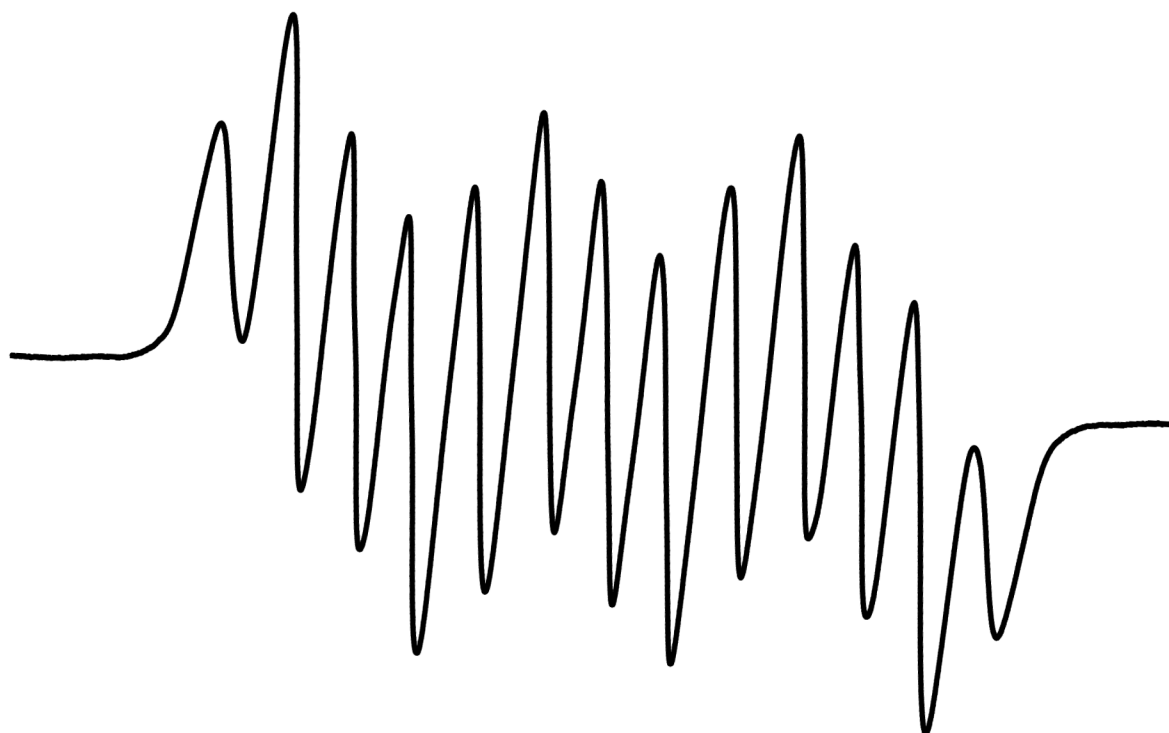


Obr. 17 Experimentální EPR spektrum pozorované v systému:

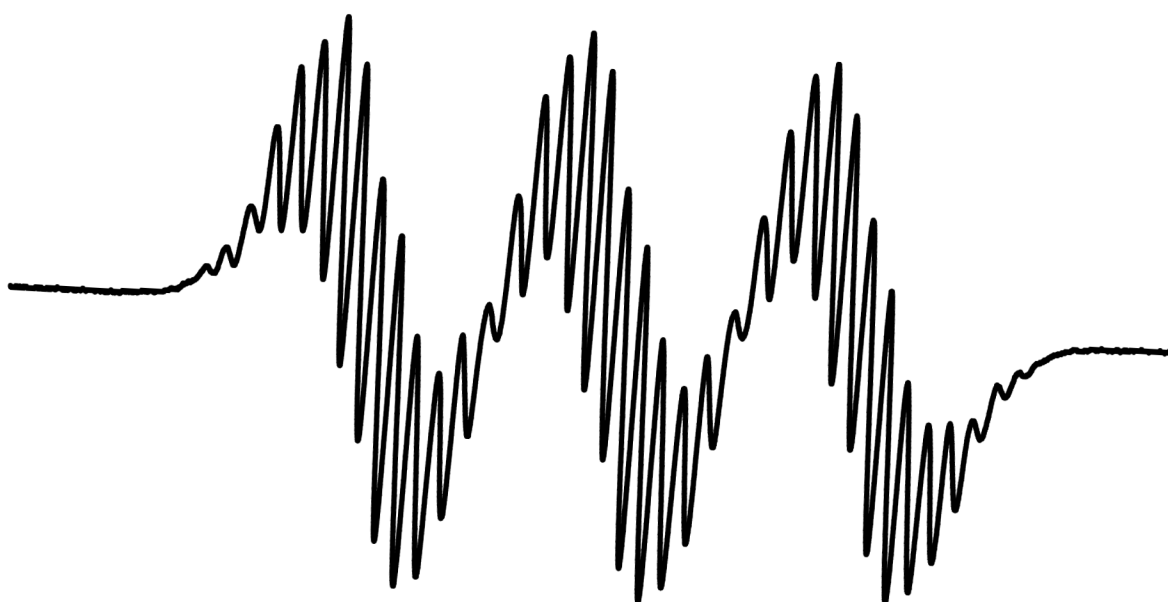
a) 25a + NB + PbO<sub>2</sub>.

b) 25b + NB + PbO<sub>2</sub>.

Experiment – benzenový roztok

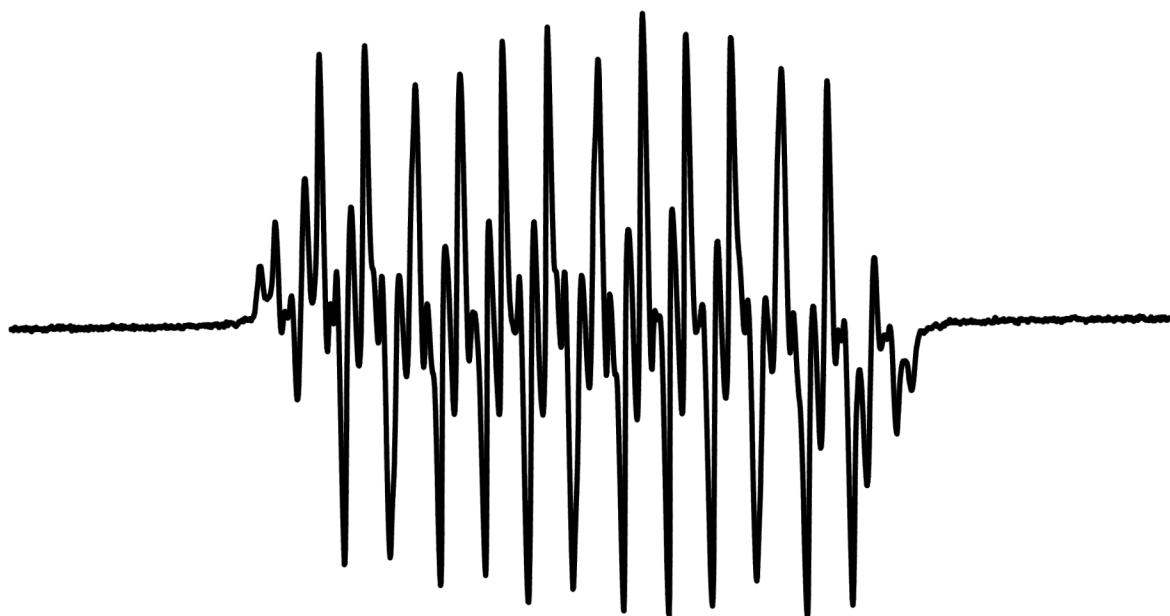


Experiment – chloroformový roztok

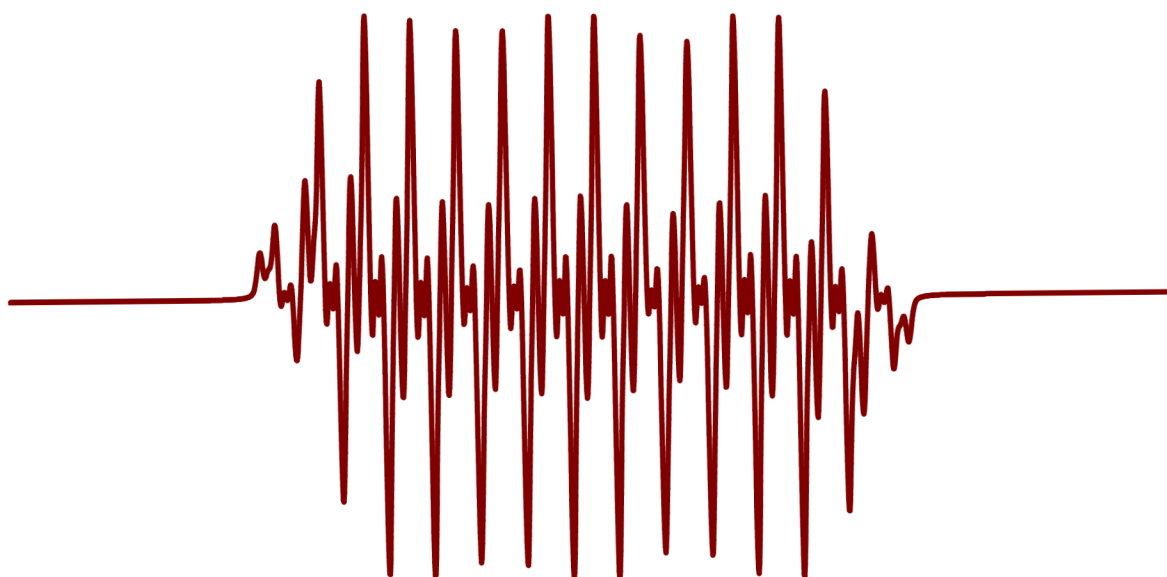


Obr. 18 Experimentální EPR spektrum nitroxylového radikálu pozorované v systému 26c + CIPBK v benzenovém resp. chloroformovém roztoku.

Experiment



Simulace

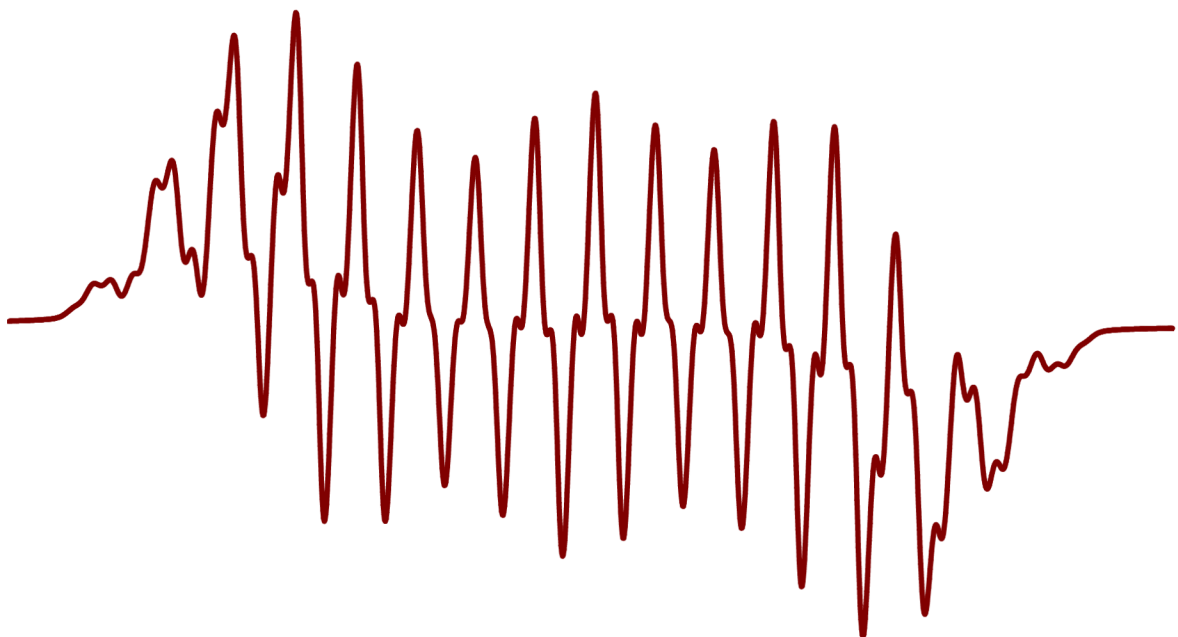


Obr. 19 Experimentální EPR spektrum radikálu 30a pozorované v systému sekundární amin 29a + CIPBK a jeho spektrální simulace.

Experiment



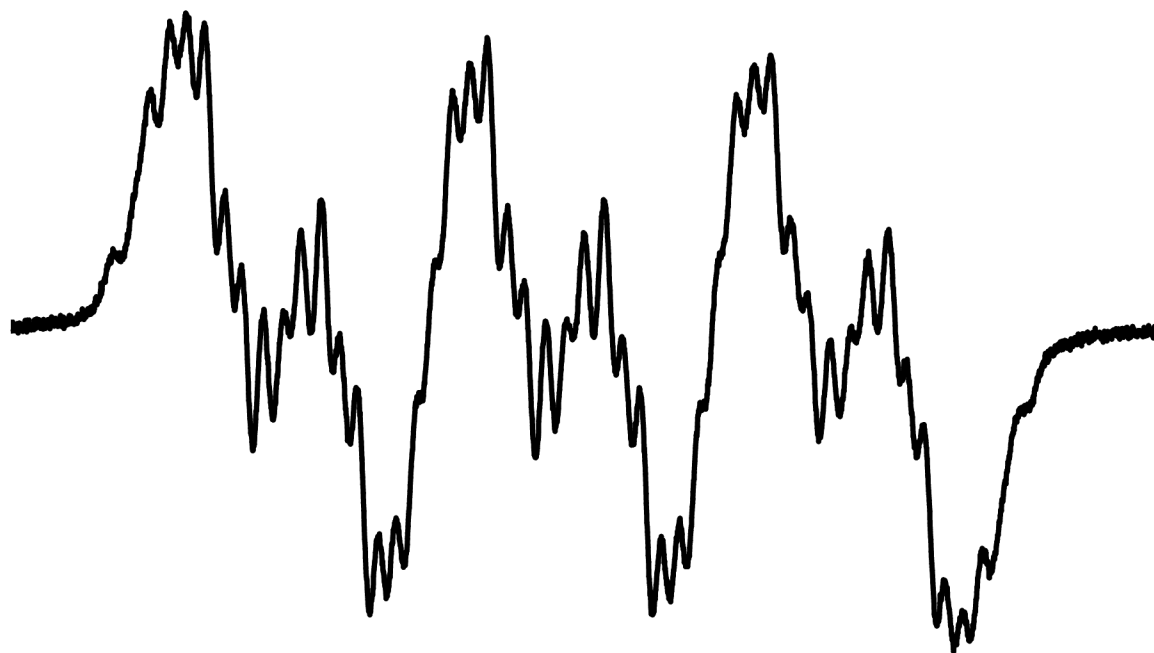
Simulace



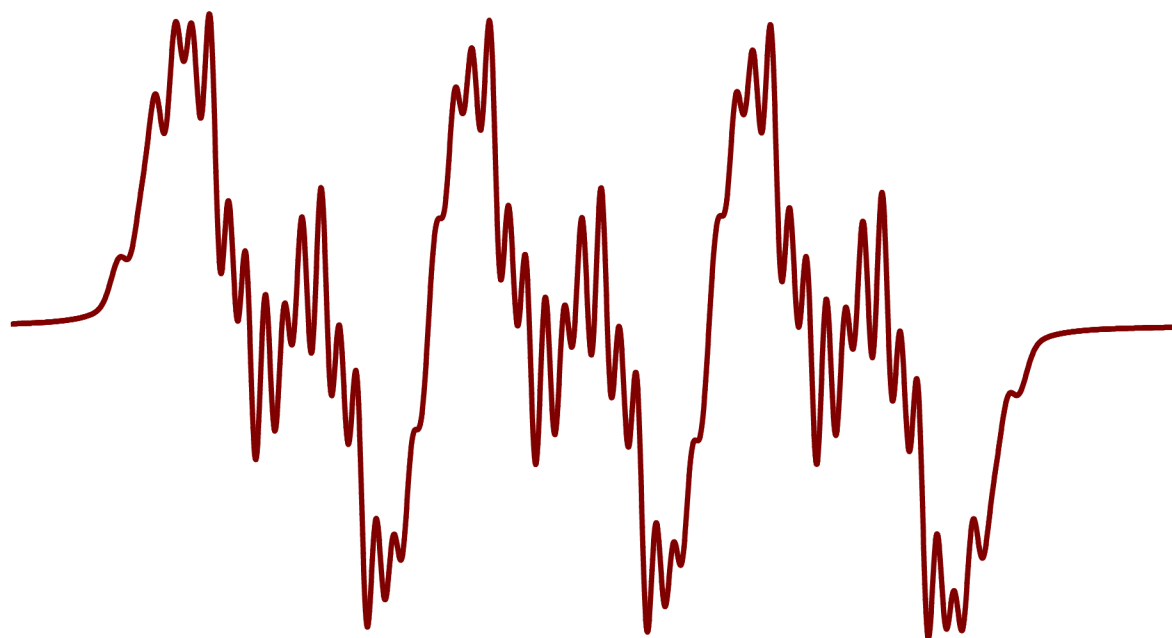
Obr. 20 Experimentální EPR spektrum radikálu 30b pozorované v systému sekundární amin 29b + CIPBK a jeho spektrální simulace.



Experiment

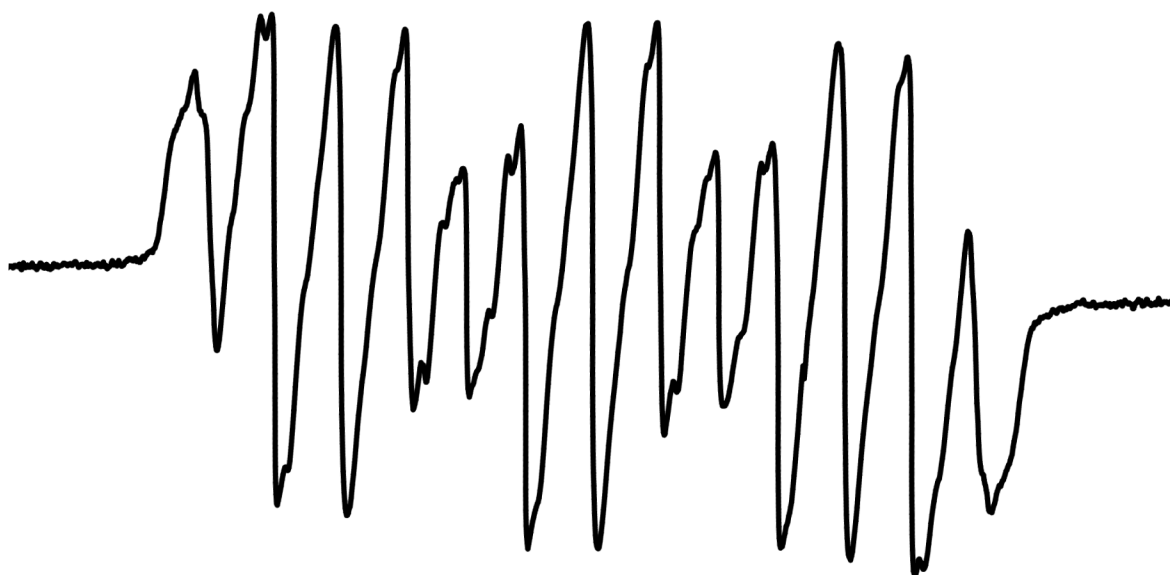


Simulace

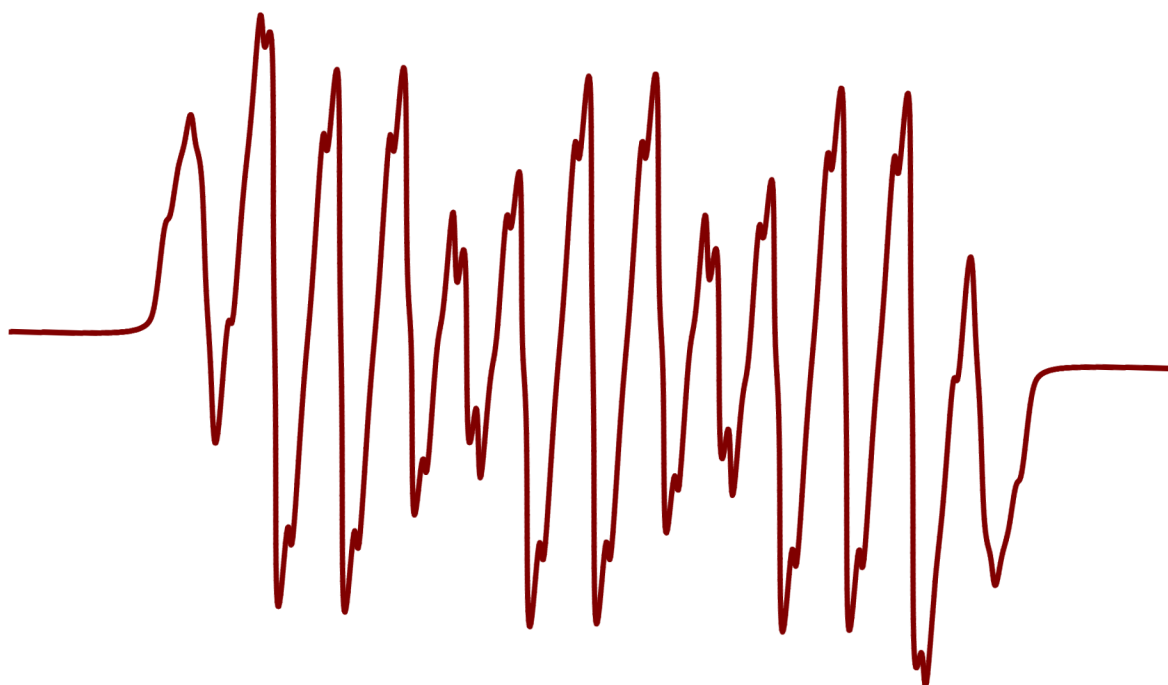


Obr. 21 Experimentální EPR spektrum radikálu 30c pozorované v systému sekundární amin 29c + CIPBK a jeho spektrální simulace.

Experiment

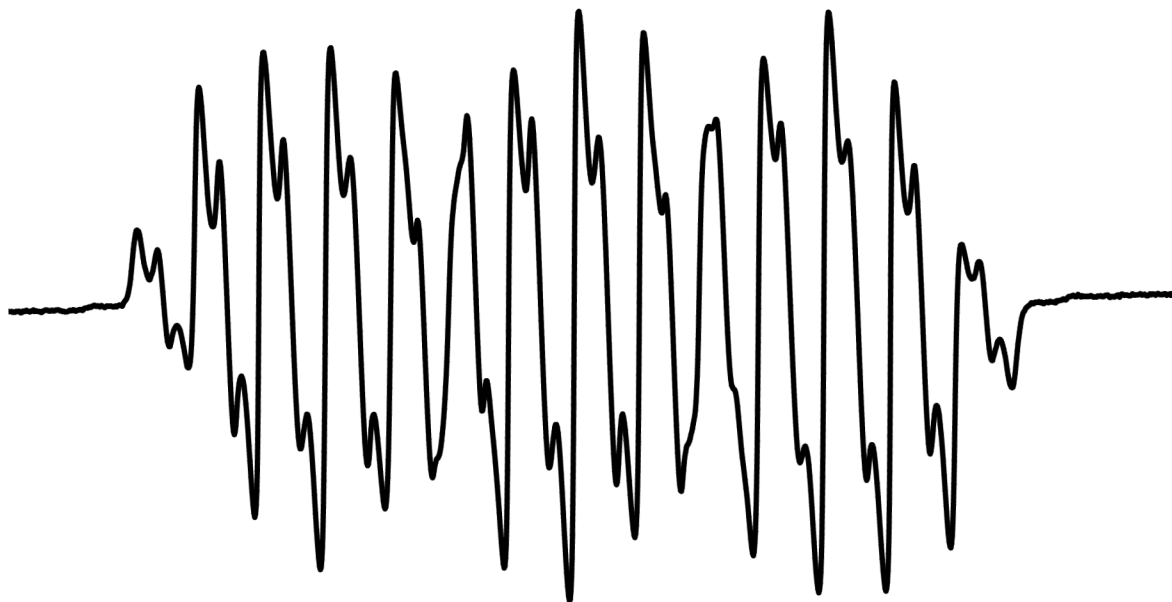


Simulace

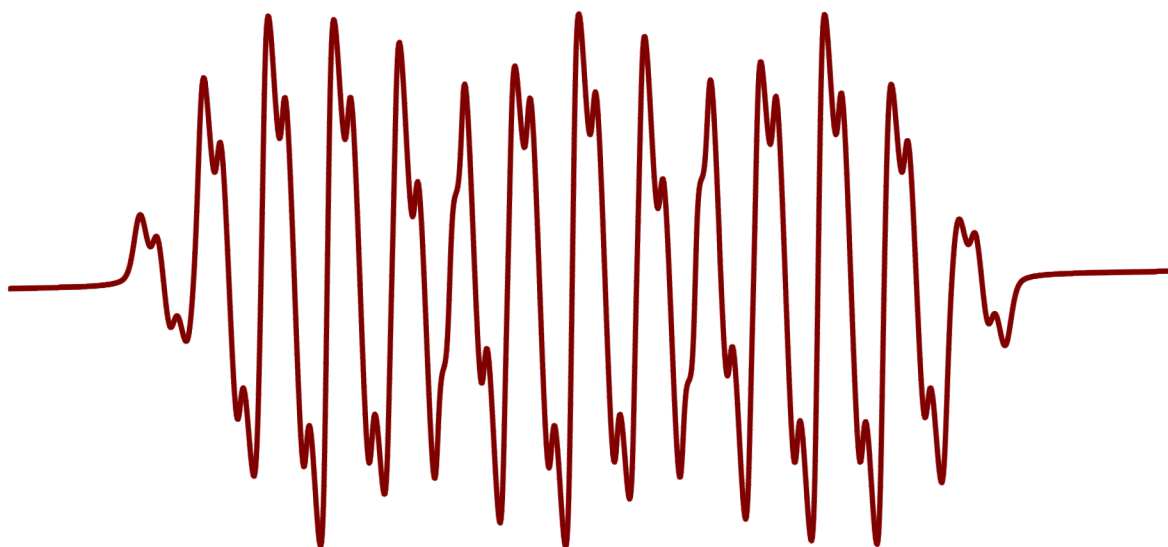


Obr. 22 Experimentální EPR spektrum radikálu 30d pozorované v systému sekundární amin 29d + CIPBK a jeho spektrální simulace.

Experiment

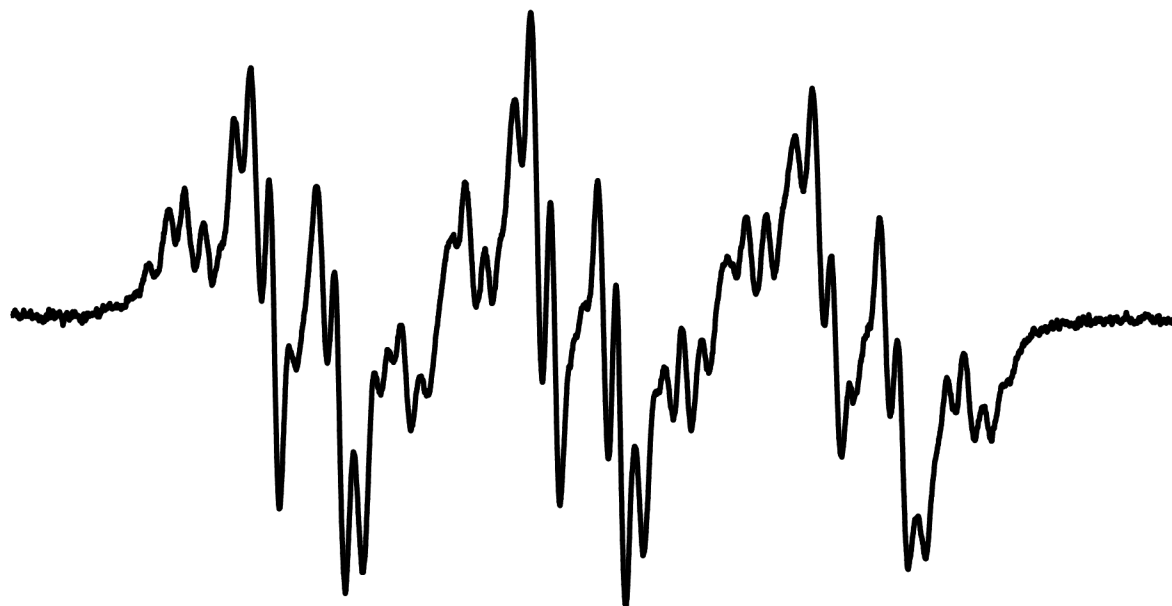


Simulace

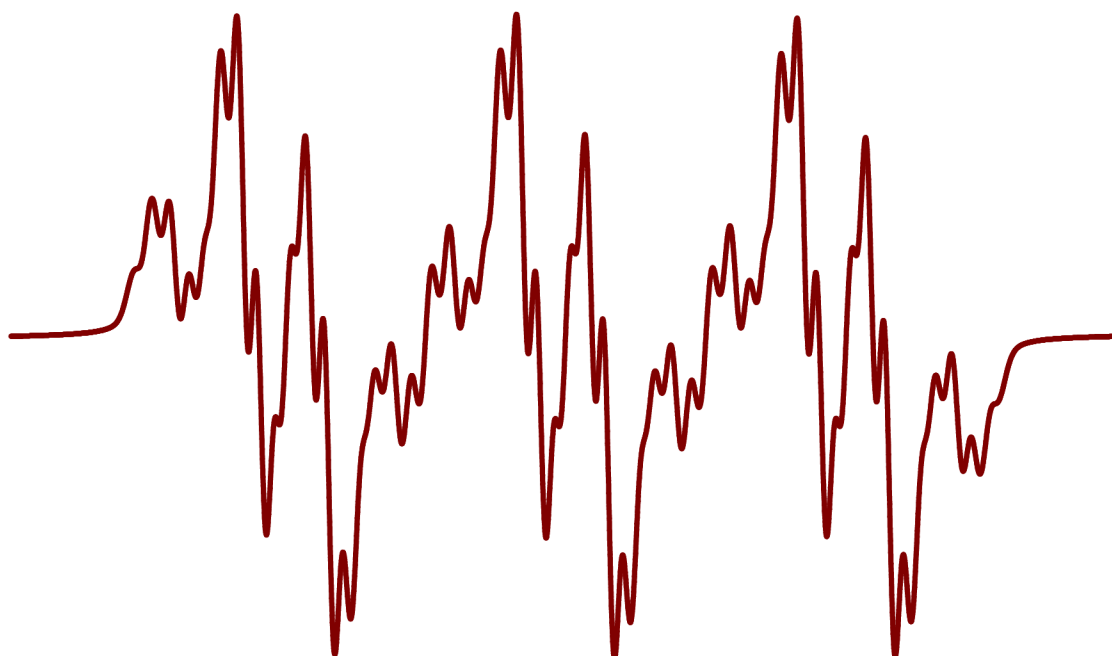


Obr. 23 Experimentální EPR spektrum radikálu 30e pozorované v systému sekundární amin 29e + CIPBK a jeho spektrální simulace.

Experiment

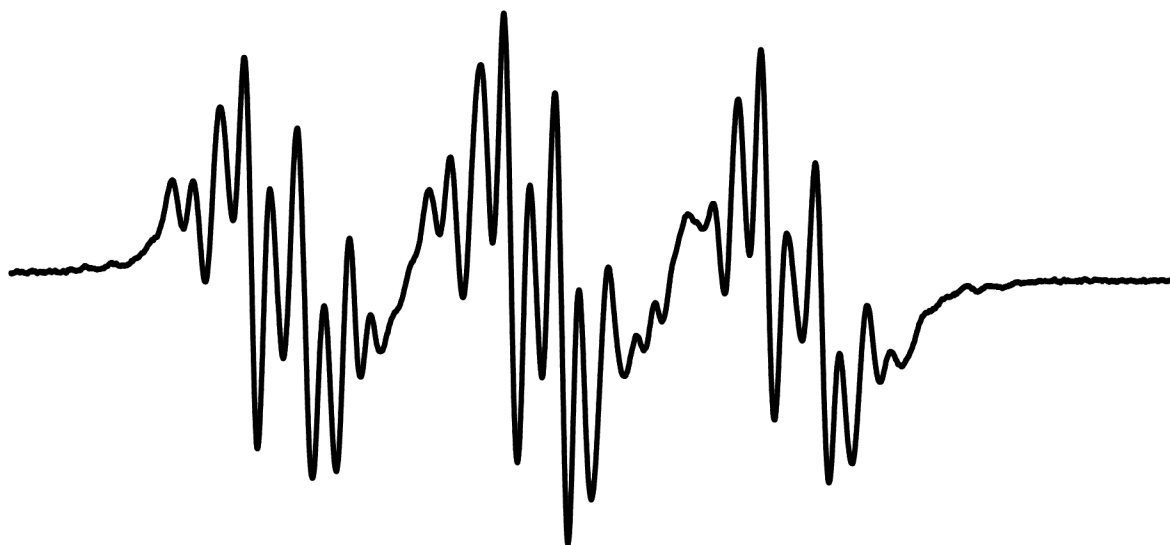


Simulace

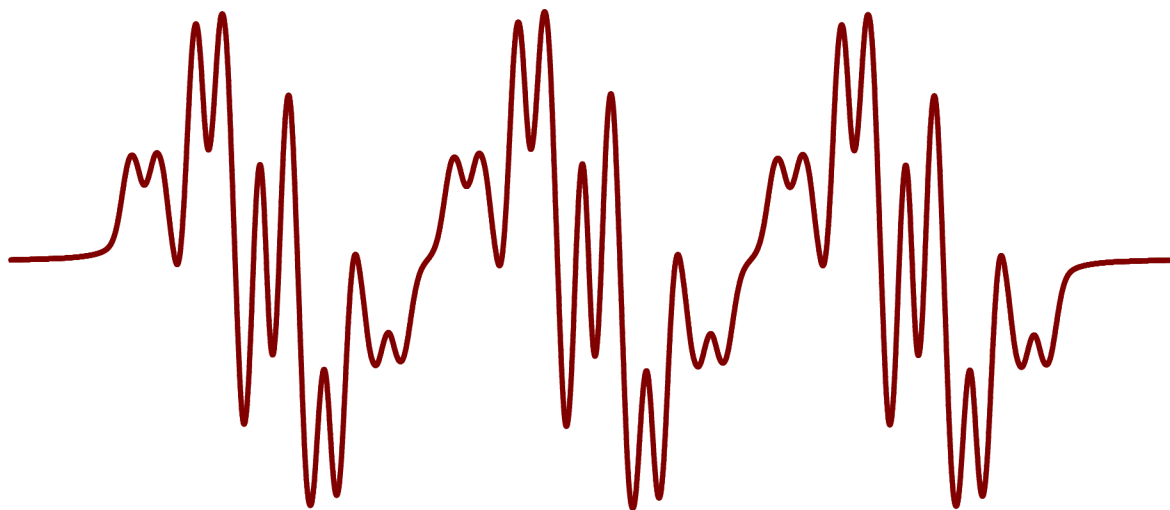


Obr. 24 Experimentální EPR spektrum radikálu 32a pozorované v systému sekundární amin 29a + PbO<sub>2</sub> + NB a jeho spektrální simulace.

Experiment



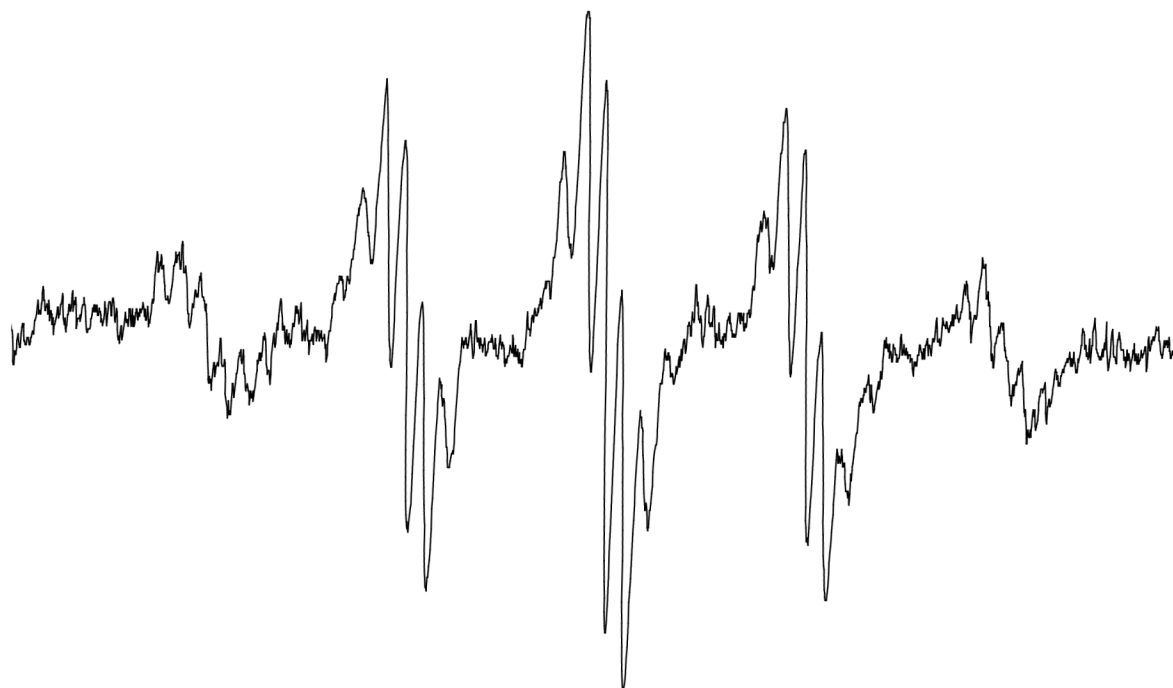
Simulace



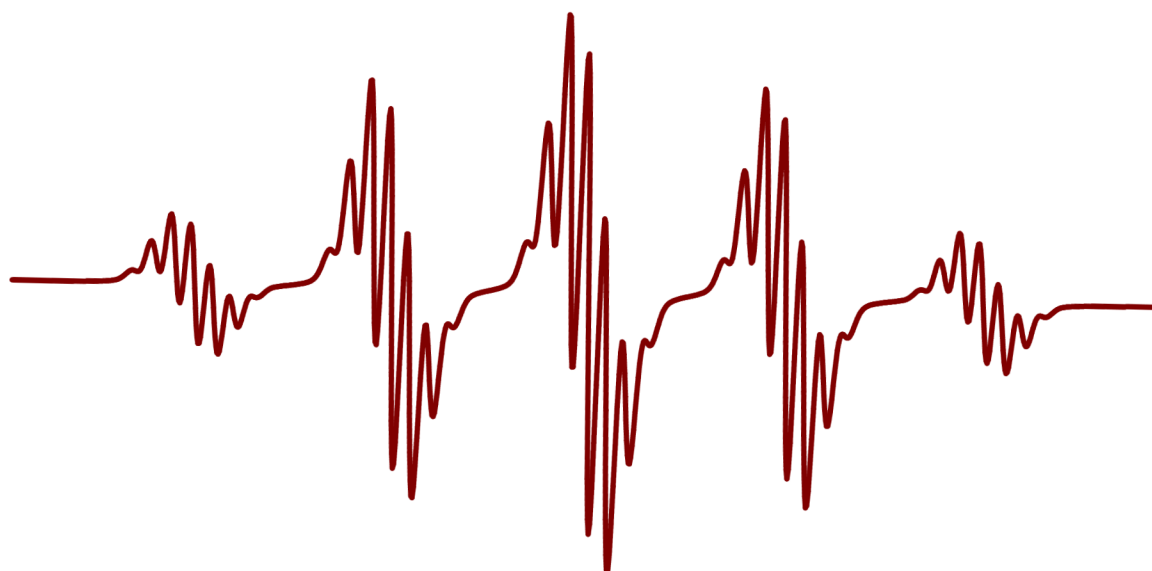
Obr. 25 Experimentální EPR spektrum radikálu 32c pozorované v systému sekundární amin 29c + PbO<sub>2</sub> + NB a jeho spektrální simulace.



Experiment

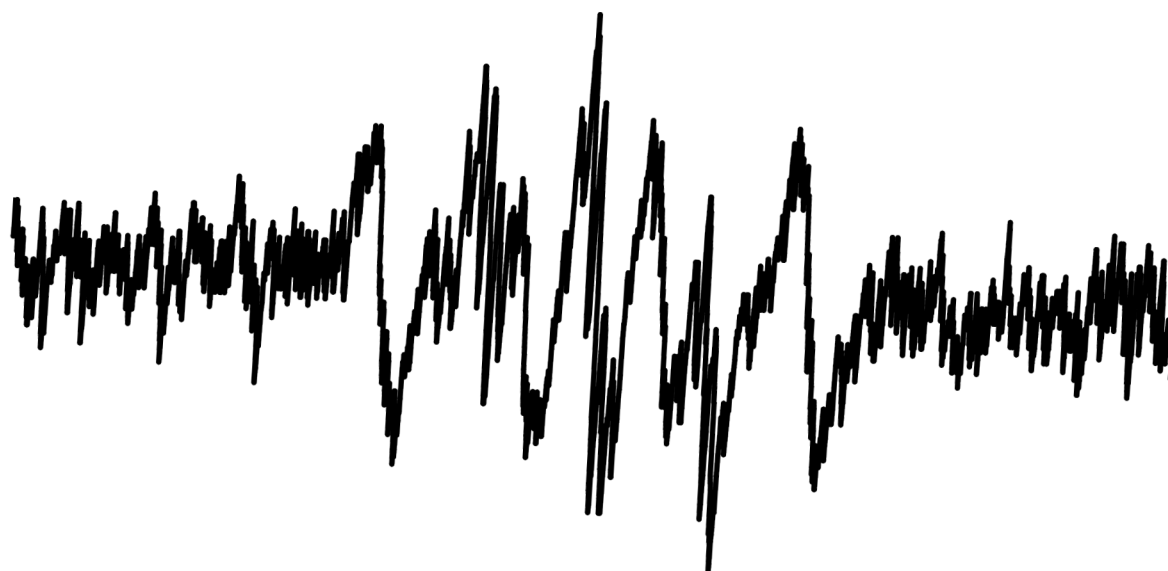


Simulace

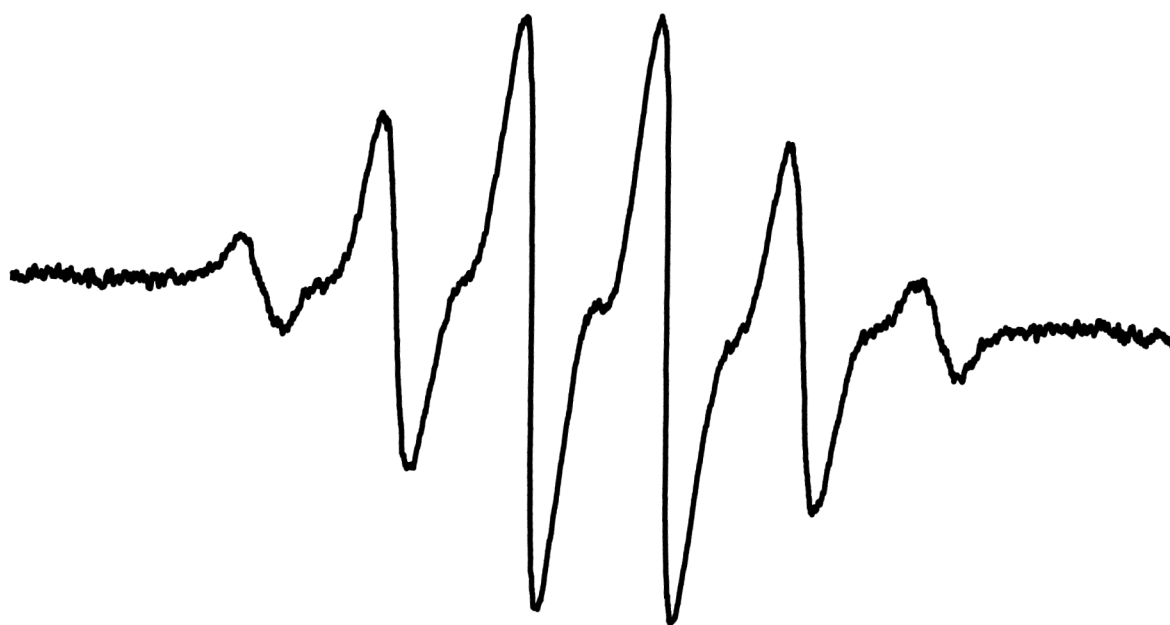


Obr. 26 Experimentální EPR spektrum radikálu 34e pozorované v systému uracil 33e + CIPBK a jeho spektrální simulace.

Experiment

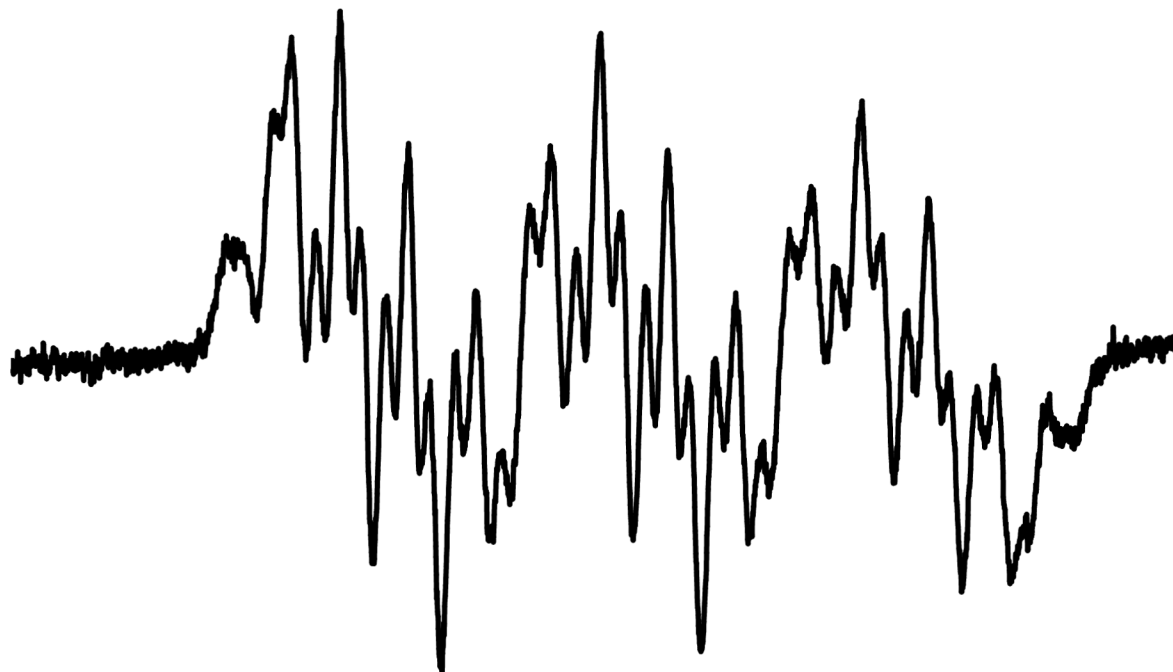


Obr. 27 Experimentální EPR spektrum kation radikálu 35e vzniklého v systému 33e + CIPBK.  
Experiment

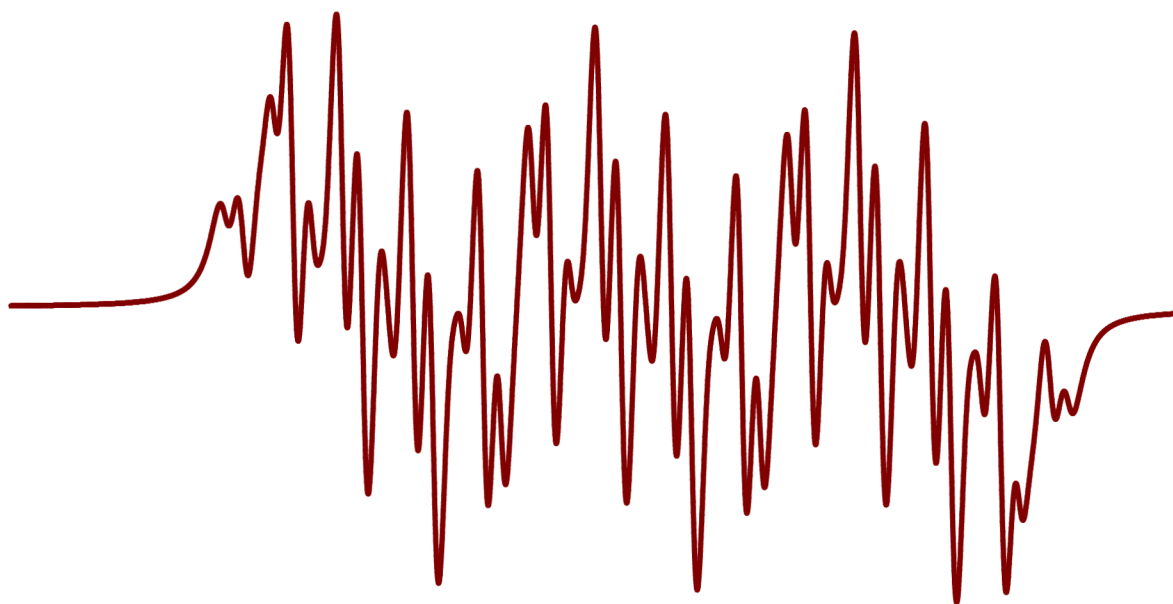


Obr. 28 Experimentální EPR spektrum kation radikálu 35f vzniklého v systému 33f + CIPBK.

Experiment

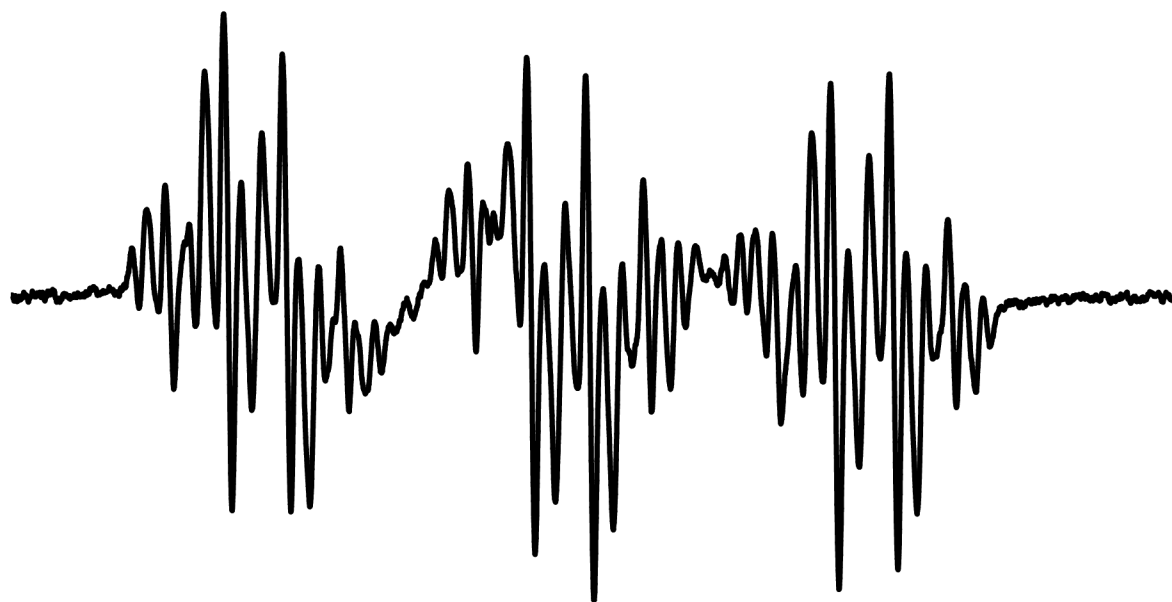


Simulace



Obr. 29 Experimentální EPR spektrum radikálu 38 pozorované v systému 36 + NB + PBO<sub>2</sub> a jeho spektrální simulace.

Experiment

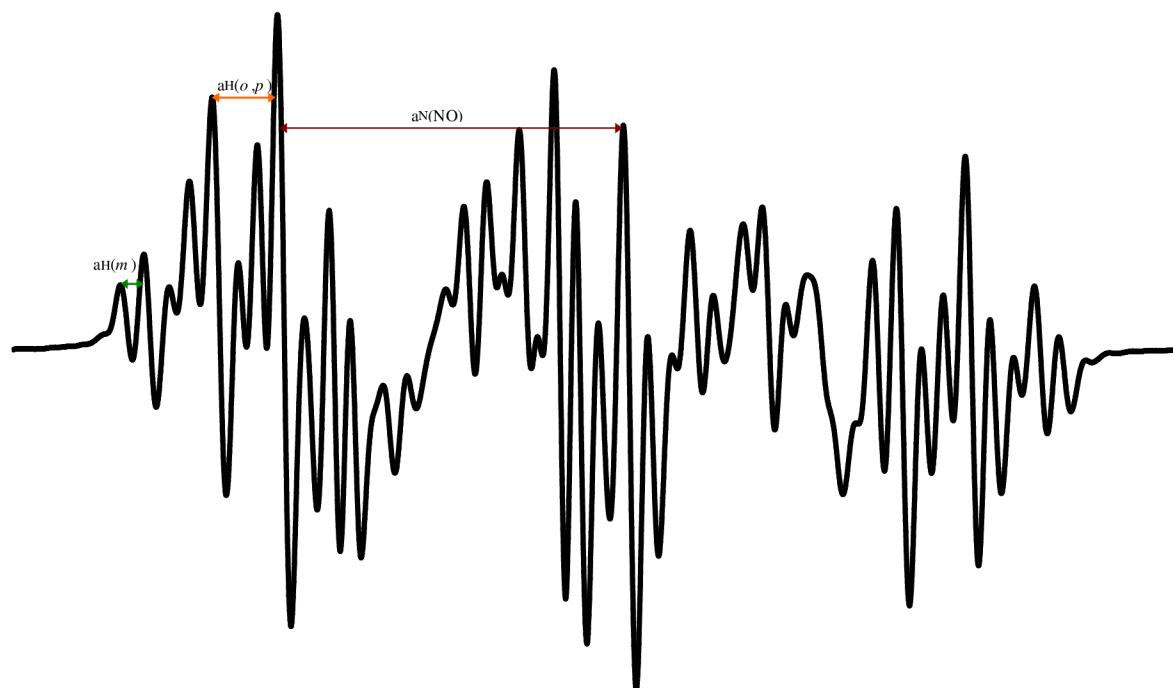


Simulace



Obr. 30 Experimentální EPR spektrum pozorované v systému Luperox 101 (39) + NB +PbO<sub>2</sub> a jeho spektrální simulace.

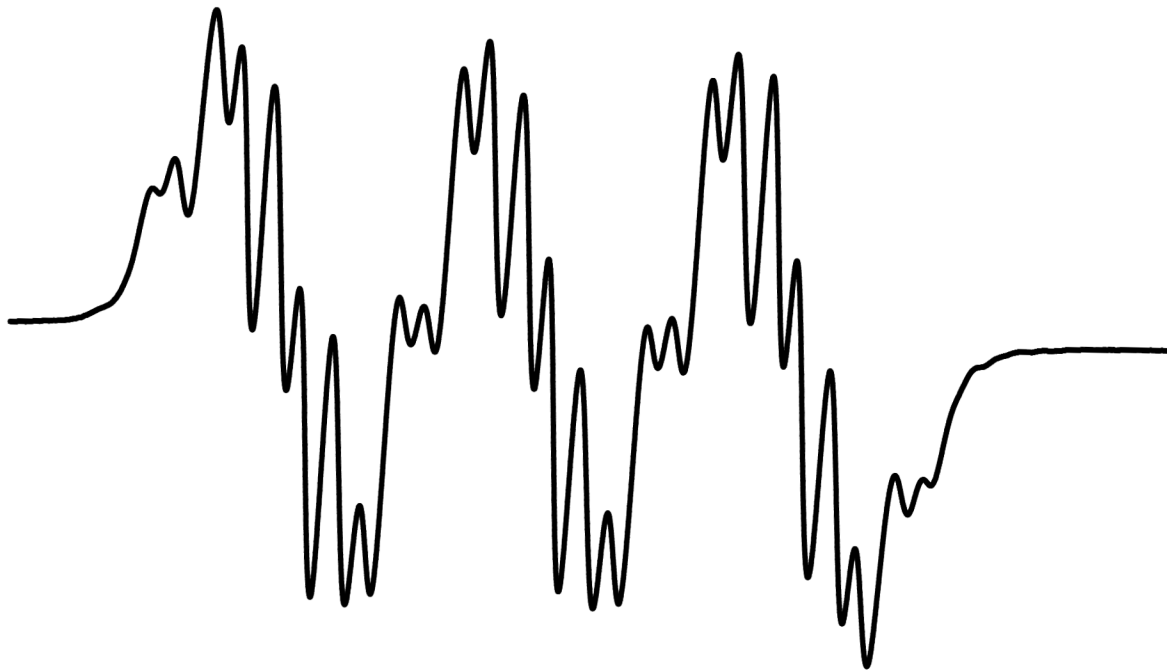
Experiment



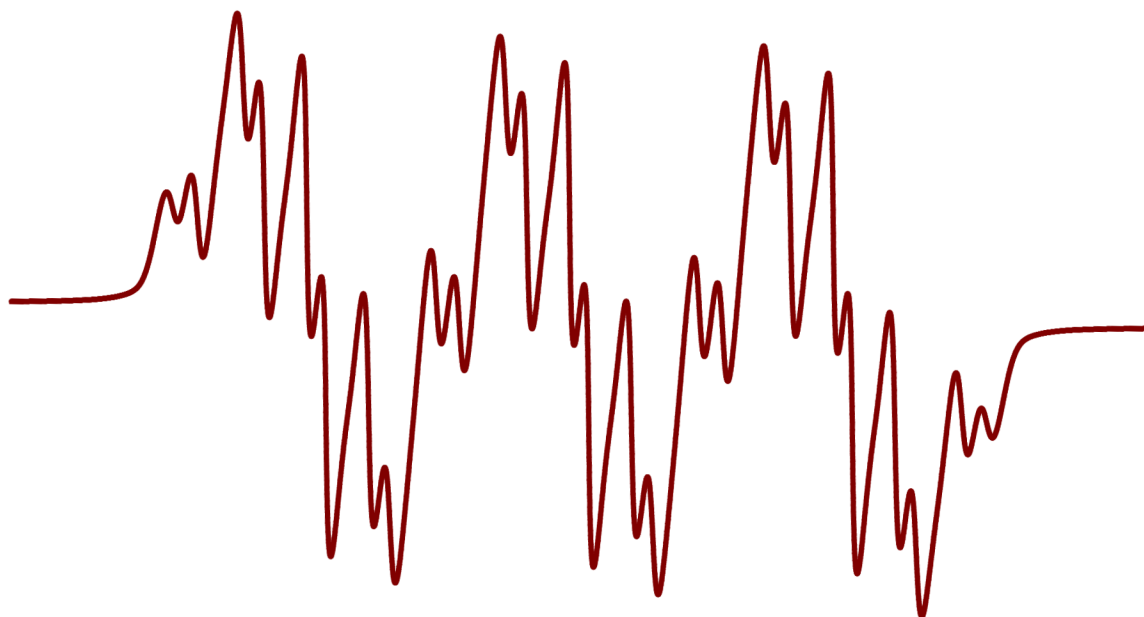
Obr. 31 Experimentální EPR spektrum pozorované v systému Luperox 256 (40) + Co(acac)<sub>2</sub> + NB s vyznačenými vzdálenostmi jednotlivých štěpících konstant.



Experiment

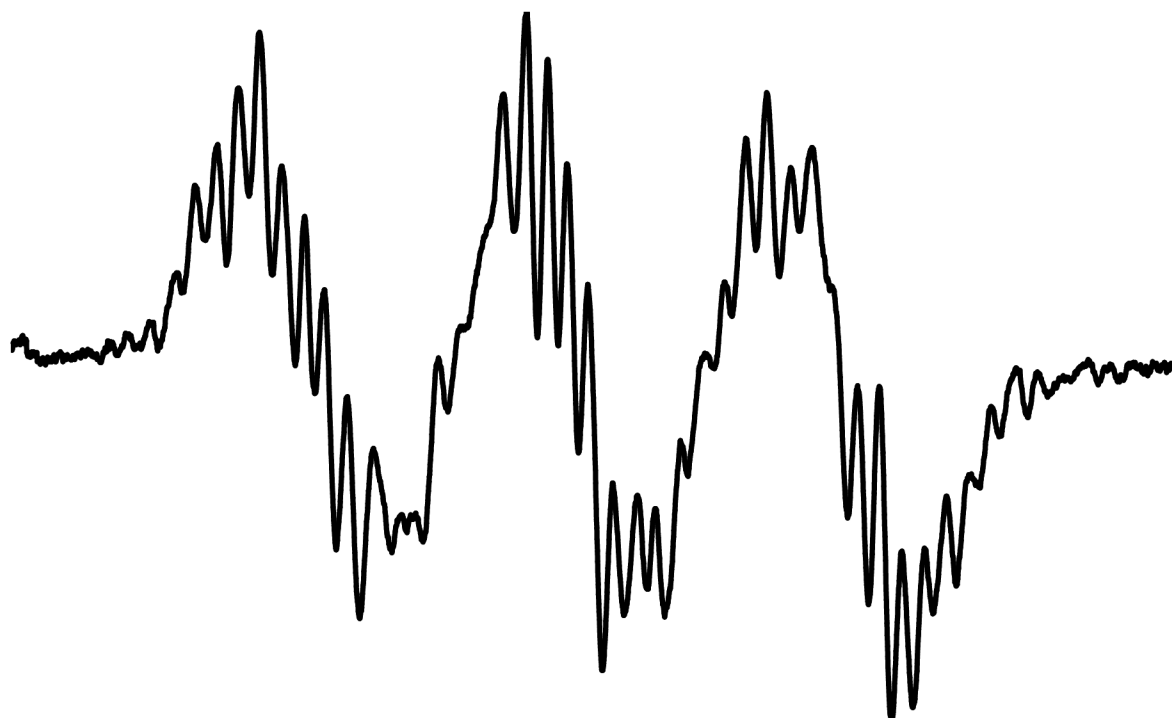


Simulace



Obr. 32 Experimentální EPR spektrum pozorované v systému Luperox 256 (40) + PbO<sub>2</sub> + NB a jeho spektrální simulace.

Experiment



Obr. 33 Experimentální EPR spektrum pozorované v systému Luperox 531M80 (41) + PbO<sub>2</sub> + NB

## 11.2 Kopie publikovaných prací