

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

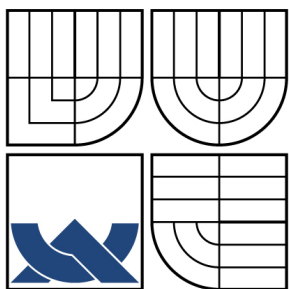
SPIN-TRAPPING RADIKÁLOVÝCH PRODUKTŮ PŘENOSU VODÍKU Z
UHLÍKATÝCH DONORŮ.

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE
BACHELOR'S THESIS

AUTOR PRÁCE
AUTHOR

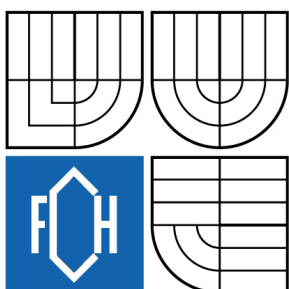
PETRA KOČÍ

BRNO 2008



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY



FAKULTA CHEMICKÁ

ÚSTAV FYZIKÁLNÍ A SPOTŘEBNÍ CHEMIE

FACULTY OF CHEMISTRY

INSTITUTE OF PHYSICAL AND APPLIED CHEMISTRY

SPIN-TRAPPING RADIKÁLOVÝCH PRODUKTŮ PŘENOSU VODÍKU Z UHLÍKATÝCH DONORŮ.

SPIN-TRAPPING OF RADICAL PRODUCTS OF H-TRANSFER FROM CARBONEOUS DONORS

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

BACHELOR'S THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

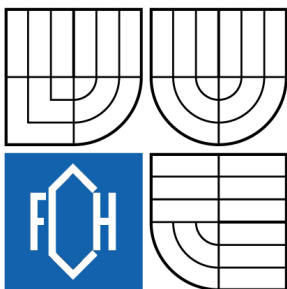
PETRA KOČÍ

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

prof. Ing. LADISLAV OMELKA, DrSc.

BRNO 2008



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

Zadání bakalářské práce

Číslo bakalářské práce	FCH-BAK0154/2007	Akademický rok: 2007/2008
Ústav	Ústav fyzikální a spotřební chemie	
Student(ka)	Kočí Petra	
Studijní program	Chemie a chemické technologie (B2801)	
Studijní obor	Spotřební chemie (2806R002)	
Vedoucí bakalářské práce	prof. Ing. Ladislav Omelka, DrSc.	
Konzultanti bakalářské práce		

Název bakalářské práce:

Spin-trapping radikálových produktů přenosu vodíku z uhlíkatých donorů.

Zadání bakalářské práce:

1. Studium literatury - teorie EPR spektroskopie
2. Osvojení techniky měření na EPR spektrometru
3. Studium radikálových reakcí vybraných typů sloučenin s kyselou CH vazbou.
4. Detekce radikálových meziproductů
5. Interpretace EPR spekter
6. Zhodnocení experimentálních výsledků, sepsání práce

Termín odevzdání bakalářské práce: 30.5.2008

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

Petra Kočí
student(ka)

prof. Ing. Ladislav Omelka, DrSc.
Vedoucí práce

Ředitel ústavu

V Brně, dne 1.12.2007

doc. Ing. Jaromír Havlica, CSc.
Děkan fakulty

ABSTRAKT

Na příkladu vhodně zvolených substituovaných kumarínů a také několika látek charakteru esterů a diesterů byla zkoumána možnost detekce uhlíkatých radikálů vznikajících odštěpením vodíku z -CHR- skupiny nacházející se mezi dvěma karbonylovými skupinami nebo mezi karbonylovou a imino skupinou. Jako vhodná látka, na jejímž povrchu se tyto sloučeniny rozkládají, byl použit PbO₂. Využitím metody spin-trappingu byl stanoven charakter vznikajících nestabilních C-radikálů porovnáním experimentálních a simulovaných EPR spekter.

KLÍČOVÁ SLOVA

EPR spektroskopie, Spin-trapping, C-radikály

ABSTRACT

On example of special type of a coumarine derivatives and also compounds with character of esters and diesters, which have an -CHR- group between two carbonyl groups or between carbonyl and imino group, the possibility of detection of C-radicals resulting from the homolytic splitting of the C-H bond of a methylene group was studied. PbO₂ was used as an appropriate compound, on which surface the coumarine derivatives and the other compounds are decomposed. C-radicals were investigated by means of technique of spin-trapping and by comparison of experimental and simulated EPR spectra.

KEYWORDS

EPR spectroscopy, Spin-trapping, C-Radicals

KOČÍ, P. *Spin-trapping radikálových produktů přenosu vodíku z uhlíkatých donorů*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2008. 40 s. Vedoucí bakalářské práce prof. Ing. Ladislav Omelka, DrSc.

PROHLÁŠENÍ

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

.....
podpis studenta

PODĚKOVÁNÍ

Na tomto místě bych chtěla poděkovat prof. Ing. Ladislavovi Omelkovi, DrSc. za jeho ochotu, věnovaný čas a rady při vypracovávání mé bakalářské práce.

OBSAH

1. ÚVOD	6
2. TEORETICKÁ ČÁST	7
2.1 EPR SPEKTROSKOPIE	7
2.1.1 Základní princip.....	7
2.1.2 Historie EPR.....	7
2.1.3 Předmět studia a využití v praxi	7
2.1.4 Fyzikální podstata EPR spektroskopie	8
2.1.5 Hyperjemná struktura EPR.....	11
Informace z EPR signálu	14
2.2 SPIN-TRAPPING	14
2.3 VLASTNOSTI UHLÍKATÝCH RADIKÁLŮ	17
2.4 SIMULACE.....	17
3. EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST	19
3.1 POUŽITÉ CHEMIKÁLIE	19
3.2 POSTUP	19
4. VÝSLEDKY A DISKUZE	20
Popis získaných spekter.....	23
Radikál 2a + spin trapy NB a NT	23
Radikál 2b + spin trapy NB a NT	24
Radikál 2b + spin trap CINB	24
Radikál vzniklý v systému AcOEt + NB + PbO ₂	24
Radikál vzniklý v systému DBM + NB + PbO ₂	25
Radikál vzniklý v systému DEPM + NB + PbO ₂	25
Radikál vzniklý v systému DBProp + NB + PbO ₂	26
5. ZÁVĚR	27
6. SEZNAM POUŽITÝCH ZDROJŮ	28
7. SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK A SYMBOLŮ.....	29
8. SEZNAM PŘÍLOH	30
9. PŘÍLOHY	31

1. ÚVOD

Radikálové procesy představují velmi důležitou skupinu reakcí, které zasahují do nejrůznějších oblastí chemie. Je známo, že mnohé radikálové reakce jsou příčinou vzniku vážných onemocnění, například rakoviny. Radikálové reakce rovněž vystupují v celé řadě procesů spojených s degradací látek nejrůznějšího druhu, například polymerů, potravin a jiných. Z tohoto důvodu je nutné získat nové vědomosti o vlastnostech radikálů jako reaktivních částicích, především sledovat podmínky jejich vzniku a ochotu vstupovat do následných reakcí.

Jedinou spektrální metodou na přímé stanovení radikálových meziproductů je metoda EPR spektroskopie. Ta umožňuje detekovat tyto meziproducty buď na základě jejich přímého zjištění ve statickém systému, nebo použitím speciálně vyvinutých pomocných technik, které umožňují detekci reaktivních radikálů jejich převedením na méně reaktivní formy. Jednou z nejrozšířenějších metod pro stanovení radikálů je nepřímá metoda spin-trappingu, při které je vysoce reaktivní radikál přiveden do kontaktu s vhodně zvolenou látkou, na kterou se daný radikál aduje.

V rámci bakalářské práce byla zhodnocena řada experimentů, při nichž byly v minulých letech na Ústavu fyzikální a spotřební chemie metodou EPR spektroskopie detekovány radikálové meziproducty vznikající rozpadem některých CH vazeb ve vhodně zvolených sloučeninách. Těmito látkami byly především sloučeniny, ve kterých se nacházela methylenová skupina v sousedství karbonylových skupin. Uhlíkaté radikály (C-radikály) vznikající tímto způsobem byly detekovány využitím metody spin-trappingu za použití aromatických nitrososloučenin. EPR spektra získaných radikálových aduktů byla interpretována na základě spektrální simulace.

2. TEORETICKÁ ČÁST

2.1 EPR spektroskopie

2.1.1 Základní princip

Elektronová paramagnetická rezonanční (EPR) spektroskopie, někdy také nazývaná elektronová spinová rezonanční (ESR) spektroskopie, je nejefektivnější metodou pro detekci paramagnetických částic [1]. Paramagnetismus atomů a molekul vyplývá z nepárového počtu elektronů, který je způsoben přítomností nenulového spinu elektronů a je nutnou podmínkou aplikace EPR spektroskopie.

EPR spektroskopií se dokazuje přítomnost a identifikují částice, které obsahují nepárové elektrony a které je současně možné získat v dostatečné koncentraci. Obecně je tato metoda založena na přechodech mezi energetickými úrovněmi vzniklými působením magnetického pole na nepárový elektron. Předmětem zkoumání jsou vysoce rozlišená EPR spektra paramagnetických systémů v roztocích [1].

Metoda EPR spektroskopie je výhodná jak z hlediska velké citlivosti, kdy v příznivých podmínkách lze měřit paramagnetické systémy s koncentrací až 10^{-9} mol · dm⁻³, tak z hlediska výpovědí o reaktivitě a molekulové struktuře [2].

2.1.2 Historie EPR

První úspěšný EPR experiment uskutečnil v roce 1944 fyzik Jevgenij Konstantinovič Zavojskij (1907 – 1976), který naměřil rezonanční absorpci vysokofrekvenčního záření paramagnetických solí (MnCl₂, CuSO₄·5H₂O) v magnetickém poli.

2.1.3 Předmět studia a využití v praxi

Paramagnetické částice a centra, které poskytují EPR signály, lze rozdělit do následujících skupin:

- a) ionty a komplexy přechodných kovů (Fe^{III}, Cu^{II}, Co^{II}, Ni^I, Mn^{II}) a jejich komplexy
- b) poruchy v krystalových mřížkách
- c) anorganické radikály
- d) stabilní organické volné radikály a aromatické iontové radikály
- e) nestabilní volné radikály vytvořené účinkem tvrdého záření
- f) volné radikály RO₂• a RO• stabilizované v ligandovém poli sloučením přechodných kovů (Ti, Co, Ni, Mn) při oxidačně-redukčních reakcích s peroxidy
- g) volné radikály vznikající při vysokých teplotách při hoření, explozích a při pyrolýze
- h) biradikály a tripletové stavy
- i) volné radikály makromolekul vznikajících při radikálové polymerizaci, degradaci, mechanickým namáháním a ozáření
- j) volné radikály v živé tkáni a v biologických materiálech
- k) radikály ve fyzice zabývající se vesmírem
- l) solvatované volné elektrony

EPR spektroskopii se studují tyto problémy:

- 1) krystalová a molekulová struktura, vznik chelátových komplexů
- 2) vlastnosti polovodičů a vznik barevných center v krystalech
- 3) mechanismus radikálových reakcí, procesy inhibice
- 4) interakce záření s látkou
- 5) mechanismus katalýzy a povaha aktivních center povrchů
- 6) enzymatické procesy a karcinogenní aktivita
- 7) teorie hoření a vlastnosti raketových pohonných hmot

Metodou EPR spektroskopie byla dokázána například přítomnost volných radikálů v listové zelenině, v proteinech, v semenech v průběhu jejich klíčení, v celulóзовých vláknách, ve vlně, v ozářených preparátech virů, bakterií, antibiotik a steroidů [2].

2.1.4 Fyzikální podstata EPR spektroskopie

Při zkoumání fyzikální podstaty EPR spektroskopie je nutno rozebrat stav částic s nepárovým elektronem při měření EPR signálu na základní jevy a jejich vzájemné působení. Postupuje se od elektronu, přes magnetické pole až po měření spektra [3].

2.1.4.1 Elektron a jeho spin, elektron v magnetickém poli

Elektron je negativně nabitá částice pohybující se prostorem a zároveň vykonávající rotační pohyb. Základními vlastnostmi elektronu jsou klidová hmotnost, náboj a spin.

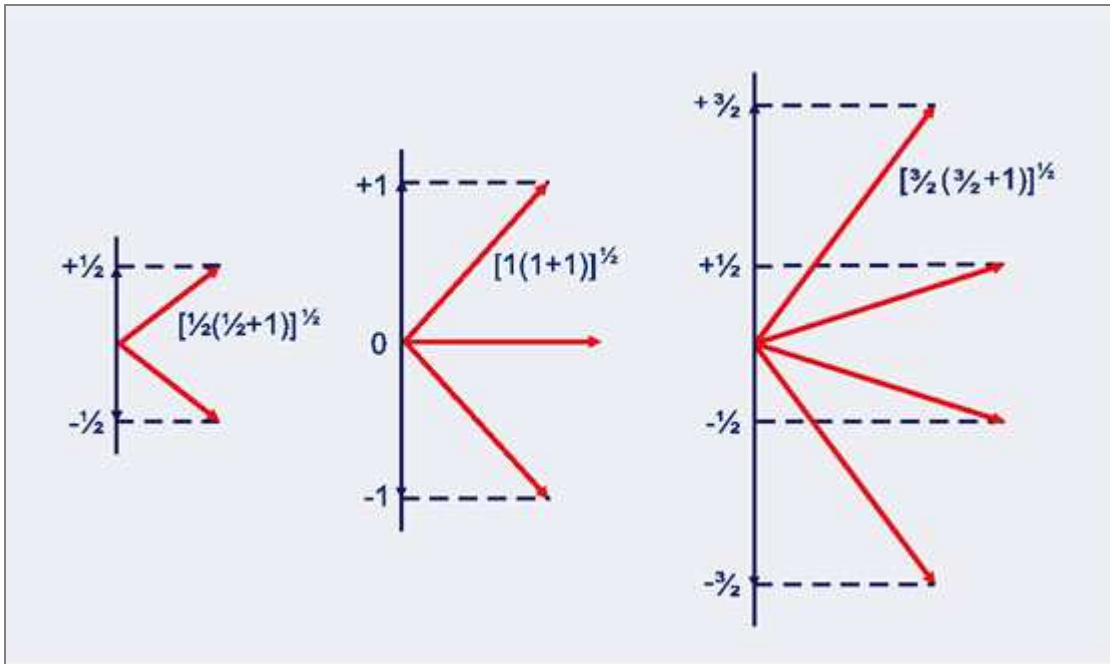
Spin (\vec{S}) je vnitřní moment hybnosti elektronu, je popsán pomocí kvantové teorie. Jeho velikost je daná vztahem:

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

kde $\hbar = h/2\pi$ - h je Planckova konstanta a s je spinové kvantové číslo, které má pro elektron hodnotu $s = 1/2$.

Průmětem spinu do směru indukce (\vec{B}) vnějšího magnetického pole je součin $\hbar \cdot M_s$, kde M_s je magnetické spinové kvantové číslo. Počet M_s je rovný $(2s + 1)$, pro elektron je $M_s = 1/2$. (M_s obecně nabývá hodnot: $s; s-1; \dots; 0; \dots; 1-s; -s$).

Jestliže je částice s nenulovým spinem vložena do vnějšího magnetického pole, rozštěpí se původní degenerovaná hladina podle hodnot magnetického spinového kvantového čísla. V případě elektronu tak vzniknou dvě energetické hladiny s kvantovým číslem projekce spinu buď $M_s = 1/2$ nebo $M_s = -1/2$. To znamená, že existují pouze dvě možné orientace elektronu v magnetickém poli.



Obrázek1: Kvantování složky spinu 1/2, 1 a 3/2 [3]

Elektron se díky svému spinu a náboji chová jako magnet a může reagovat s vnějším magnetickým polem. Tuto jeho vlastnost vyjadřuje magnetický moment elektronu. Spin rozhoduje o magnetickém chování elektronu, jelikož vektor magnetického momentu elektronu je se spinem rovnoběžný, jen má opačný směr díky zápornému náboji elektronu [3].

Magnetický moment elektronu ve směru ve směru šíření magnetického pole je daný vztahem:

$$\mu = -g_e \cdot \beta_e \cdot M_s \quad (2)$$

kde g_e je bezrozměrná konstanta – gyromagnetický poměr nebo také tzv. g – faktor volného elektronu ($g_e = 2,00232$), který je charakteristickým faktorem spektroskopického štěpení. β_e je Bohrov magneton, jehož hodnota je $9,2732 \cdot 10^{-24} \text{ J} \cdot \text{T}^{-1}$.

Pokud je volný nepárový elektron vložen do vnějšího magnetického pole s indukcí B , může být energie interakce magnetického pole s indukcí B a magnetického momentu elektronu vyjádřena vztahem:

$$E = -\mu \cdot B \quad (3)$$

Pokud je elektron umístěn do magnetického pole, přestávají být jeho různé orientace rovnocenné. To platí pro magnetický moment elektronu a současně také spin. Začíná platit kvantování orientace a s tím spojené kvantování energie – vznikají dané energetické stavy, které můžeme pozorovat pouze v magnetickém poli [4].

Předpokládejme, že nepárový elektron se pohybuje v blízkosti atomových jader, kterých magnetický moment se rovná nule, přičemž orbitální příspěvek k celkovému magnetickému momentu elektronu je možné zanedbat. Pak se elektrony v homogenním magnetickém poli

rozdělí na **dvě přípustné energetické hladiny** (Zeemanův jev). Elektronů s magnetickým kvantovým číslem $M_s = -(1/2)$, které se uspořádaly v opačném smyslu, než je směr siločar vnějšího magnetického pole, mají vyšší energii $E_1 = (1/2) \cdot g_e \beta_e B$ a elektrony s $M_s = +(1/2)$, které se uspořádaly ve směru siločar, mají nižší energii $E_2 = -(1/2) \cdot g_e \beta_e B$. Rozdíl energie ΔE mezi těmito hladinami udává vztah:

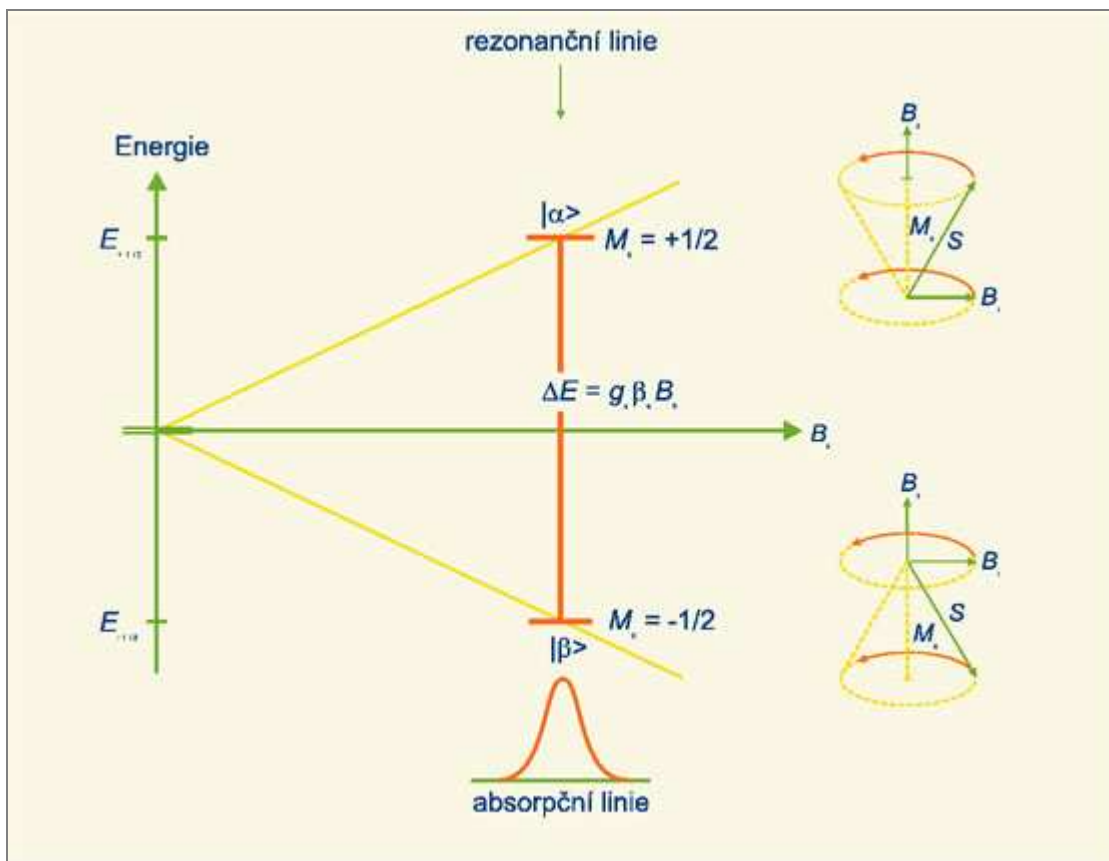
$$E_\alpha - E_\beta = \Delta E = g_e \beta_e \cdot \frac{1}{2} \cdot B - g_e \beta_e \cdot \left(-\frac{1}{2}\right) \cdot B = g_e \beta_e B = h\nu \quad (4)$$

Přechod energie mezi dvěma hladinami je spojený s absorpcí nebo emisí záření. Podle zásad kvantové mechaniky jsou dovoleny jen takové přechody, při kterých je splněna podmínka, že $\Delta M_s = \pm 1$. Rozdílu energie mezi dvěma hladinami odpovídá záření s kmitočtem [2]

$$\Delta E = g\beta B = h\nu \quad (5)$$

$$\nu = 2 \frac{\beta}{h} B, \quad \left(2 \frac{\beta}{h} = 2,8 \cdot 10^{10} T^{-1} s^{-1} \right) \quad (6)$$

Vztah (5) je takzvaná **rezonanční podmínka v EPR spektroskopii**. Jejím objevitelem byl J. K. Zavojskij, který řekl, že k absorpci dojde ve chvíli, kdy energetický rozdíl dvou hladin je přesně tak velký, jako je energetická bohatost fotonu. Jinak řečeno, je zde určitá frekvence elektromagnetického záření, která bude indukovat přechod mezi dvěma stavy. Této frekvenci je přiřazen energetický rozdíl, který udává rovnice (5). Na rozdíl od jiných typů spektroskopií je zde frekvence také funkcí intenzity magnetického pole [2].



Obrázek 2: Elektronová paramagnetická rezonance

Energetická vzdálenost stavů elektronu lišících se orientací spinu je přímo úměrná vnějšímu magnetickému poli. (Vpravo je obvyklé "klasické" zobrazení "chování" spinu pomocí precese¹ spinu.) [3]

2.1.5 Hyperjemná struktura EPR

Pokud jsou v molekule v blízkosti nepárového elektronu atomová jádra s nenulovým spinem, dochází k interakci mezi magnetickými momenty elektronu a jader, která se nazývá spin-spinová. Tato interakce vede ke vzniku hyperjemné struktury EPR spekter.

Příklad: existuje nepárový elektron, v jehož blízkosti je vodíkový atom s jadrovým spinem $I = 1/2$. Průmět magnetického momentu jádra do roviny Z je možný pouze ve směru nebo proti směru siločar vnějšího magnetického pole. Na tom jaká je orientace jádra závisí změna ve vnitřní indukci magnetického pole v blízkosti elektronu. Tím se původní indukce B sníží nebo zvýší o ΔB . Z toho vyplývá, že rezonanční frekvence bude splněna při dvou hodnotách magnetického pole s indukci

$$B_1 = B - \Delta B \quad (7)$$

$$B_2 = B + \Delta B \quad (8)$$

Přibližně 50 % jader se orientuje po směru siločar magnetického pole a 50 % proti tomuto směru. Proto EPR spektrum atomového vodíku bude vytvořené z dvou čar stejné intenzity.

¹ precese = otáčení osy symetrie setrvačníku vůči pevnému směru v prostoru

Rozštěpení čar je dvakrát větší než příspěvek magnetického pole způsobené jádrem ΔB , proto vzdálenost mezi čarami ve spektru je mírou vzájemného účinku mezi jádrovým a elektronovým spinem. Intenzita spin-spinové interakce závisí na tom, jak hodně se elektronový oblak koncentruje do blízkosti příslušného jádra.

V blízkosti většího počtu rovnocenných jader je volný elektron ovlivněný okamžitou vzájemnou orientací jednotlivých jádrových spinů. Například v $-\text{CH}_2$ radikálu, kde jsou dva protony, jsou možná čtyři uspořádání, ze kterých mají dvakrát větší pravděpodobnost dvě s výsledným magnetickým momentem rovnajícím se nule. Rezonanční podmínka nastane za těchto podmínek při třech rozdílných hodnotách indukce vnějšího magnetického pole a EPR spektrum se bude skládat ze třech čar, jejichž intenzita bude v poměru 1 : 2 : 1 [2].

n ekvivalentních jader se spinem I dává obecně spektrum složené z $2nI + 1$ stejně vzdálených čar. Poměr intenzit čar v EPR spektru radikálu, který obsahuje n ekvivalentních jader se spinem $I = 1/2$, odpovídá koeficientům rozvoje $(1 + x)^n$ pro různá n . Pro jednodušší odvození se používá tzv. Pascalův trojúhelník [4]. Na obrázku č.3 jsou uvedeny příklady těchto trojúhelníků pro jádra se spinem $1/2$, 1 a $3/2$.

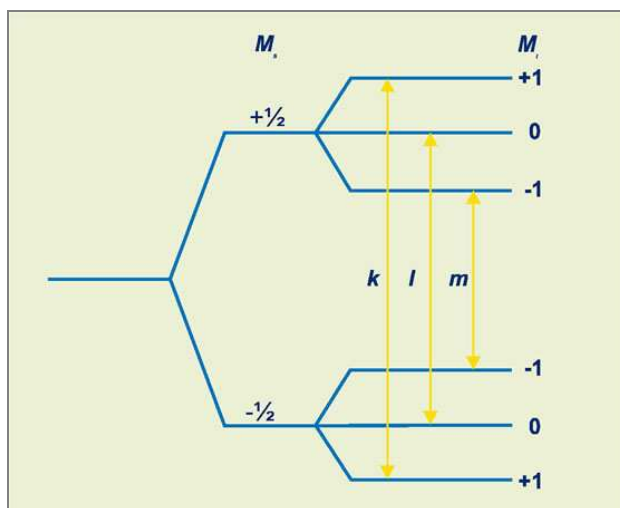
<u>Number of nuclei</u>		Spin = 1/2																
0											1							
1										1	1							
2										1	2	1						
3										1	3	3	1					
4										1	4	6	4	1				
5										1	5	10	10	5	1			
6										1	6	15	20	15	6	1		
7										1	7	21	35	35	21	7	1	
8										1	8	28	56	70	56	28	8	1

<u>Number of nuclei</u>		Spin = 1														
0									1							
1								1	1	1						
2								1	2	3	2	1				
3								1	3	6	7	6	7	1		
4								1	4	10	16	19	16	10	4	1

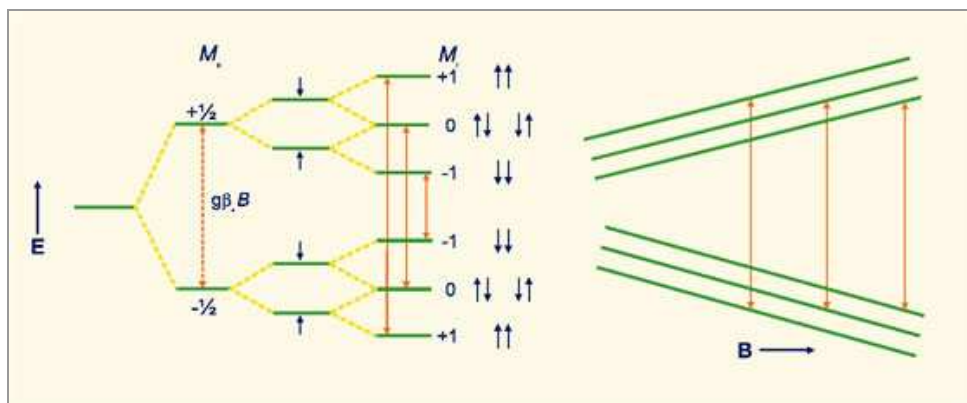
<u>Number of nuclei</u>		Spin = 3/2																										
0																		1										
1																		1	1	1	1							
2																		1	2	3	4	3	2	1				
3																		1	3	6	10	12	12	10	6	3		
4																		1	4	10	20	31	40	44	40	41	20	10

Obrázek 3: Pascalův trojúhelník [1]

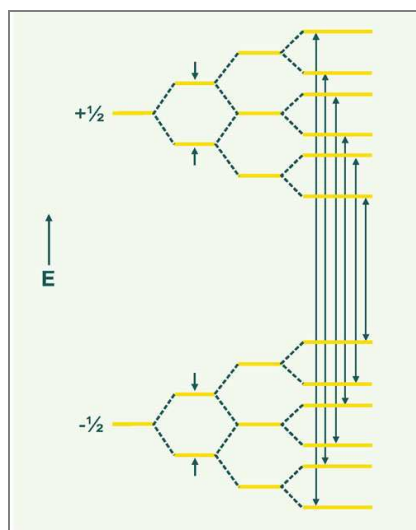
Pokud obsahuje radikál několik skupin vodíkových atomů a v každé této skupině je možné dané vodíky považovat za ekvivalentní, vede tato skutečnost ke znásobení počtu čar v EPR spektru. Složitá struktura EPR spekter se interpretuje pomocí porovnání experimentálních a simulovaných spekter [4].



Obrázek 4 - Energetické schéma štěpení jedním jádrem se spinem $I = 2/2$ [3]



Obrázek 5 - Energetické schéma štěpení dvěma ekvivalentními jádry se spinem $I = 1/2$ [3]



Obrázek 6 - Energetické schéma vzniku tripletu dubletů [3]

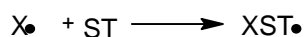
Informace z EPR signálu

Hlavním předmětem zkoumání jsou informace identifikační a strukturní. Dále je možno u každé spektrální linie zjistit její polohu, intenzitu a šířku.

2.2 Spin-trapping

Je jednou z metod jak detekovat nestabilní radikály. Patří mezi metody nepřímé. V podstatě se jedná o experiment v přítomnosti vhodně zvolených sloučenin.

Při určité reakci v roztoku bude docházet k vzájemnému působení mezi nestabilním radikálem ($X\bullet$) a diamagnetickým reagentem s vhodnou strukturou (ST), až dojde k adici za vytvoření více stabilního paramagnetického radikálu ($XST\bullet$) (Schéma 1) [5].



(Schéma 1)

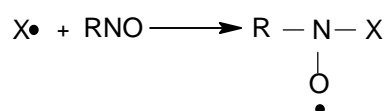
Vhodná molekula, pomáhající při detekci nestabilních radikálů, se nazývá spin trap, přičemž vzniklý stabilní radikál se nazývá spinový adukt. Celý proces adice je tedy spin-trapping. Spinový adukt se dále kumuluje v roztoku, až dosáhne koncentrace, při které je ho možno zaznamenat a identifikovat metodou EPR spektroskopie.

Samotný spin trap se nesmí v průběhu experimentu rozkládat. Musí být aktivní jen pro danou adici. Typickými spin trapy jsou nitrososloučeniny $R'N=O$ a nitrony $R'CH=N^+(R'')$, které rychle adují nestabilní radikály za vytvoření stabilních nitroxylových radikálů. [6]

Metoda se může použít také k zachycení radikálů z pevné nebo plynné fáze. V těchto případech je adukt transformován do vodné fáze na pozorování, čímž se ulehčí následné získání a interpretace radikálů pomocí EPR spektra.

Jak již bylo řečeno, základní podmínkou úspěšné aplikace metody spin-trappingu je, aby spin trap za daných experimentálních podmínek nepodléhal rozkladu. Z tohoto důvodu jsou syntetizovány nejrůznější spin trapy, které této podmínce vyhovují. Můžeme proto pracovat se spin trapy vhodnými pro fotochemická měření, měření při vysokých teplotách, případně je možné syntetizovat spin trapy pro příslušná rozpouštědla. Zde se jedná především o spin trapy vhodné pro práci v polárních, respektive nepolárních rozpouštědlech.

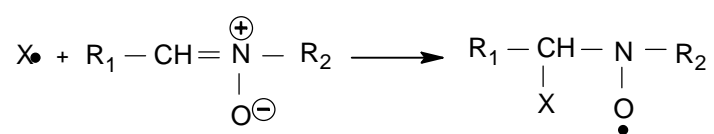
Pokud se používá spin trap na bázi nitrososloučeniny, jedná se o reakci nestabilního radikálu s NO skupinou podle schématu (Schéma 2):



(Schéma 2)

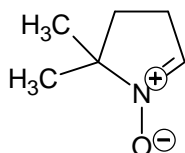
Spinový adukt RNOX• je charakteristický tím, že v jeho EPR spektru se ve velké většině případů přímo odrážejí vlastnosti radikálu X•. Ty se projevují v hyperjemné struktuře pozorovaných EPR spekter, na které se přímo podílejí atomy radikálu X•.

Pokud se jako spin trap použije některá z látek ze skupiny nitronů, dochází v tomto případě k adici nestabilního radikálu na dvojnou vazbu nitronového fragmentu $-CH=N^+O^-R$, jejíž výsledkem je vznik stabilního nitroxylového radikálu podle schématu (Schéma 3):



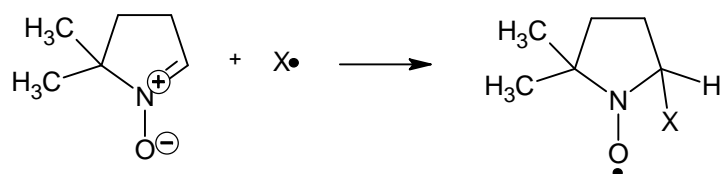
(Schéma 3)

Charakteristickou vlastností radikálového aduktu vznikajícího reakcí reaktivního radikálu X• na nitron je to, že kromě štěpení od substituentu R₂ a kromě základního tripletového štěpení od dusíku se ve spektru pozoruje už jenom štěpení od vodíkového atomu skupiny CH. V žádném případě se nepozorují štěpení od adovaného radikálu X•. Stanovení charakteru adovaného radikálu pak vychází z velikosti dubletového štěpení a umožňuje například vyslovit závěr, zda adovaný radikál patří do skupiny alkylových, alkoxylových, peroxylových respektive jiných. V posledních letech nachází velmi výrazné uplatnění tzv. cyklické nitrony. Nejvýznamnějším představitelem je 5,5-dimetyl-1-pyrolin-N-oxid, známý pod zkratkou DMPO (Schéma 4).



(Schéma 4)

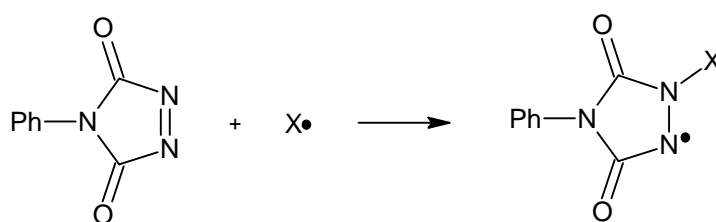
Ten reaguje s nestabilními radikály X• za tvorby stabilního aduktu (Schéma 5).



(Schéma 5)

Tento typ nitronů nachází své použití zejména při studiu radikálových reakcí, které se odehrávají prakticky výlučně ve vodném prostředí. Pomocí tohoto spin trapu byla prokázána tvorba HO•, HO₂• radikálů, respektive superoxidového kyslíku O₂⁻•.

Podstatně menší použití ve formě spin trapu nacházejí některé další skupiny látek, například cyklické diazosloučeniny. V tomto případě se jedná o adici reaktivního radikálu X• na dvojnou vazbu N=N, jejíž výsledkem je tvorba hydrazylového radikálu (Schéma 6).



(Schéma 6)

V tomto EPR spektru dominuje základní štěpení od dvou přibližně ekvivalentních dusíků (kvintet v poměru intenzit 1:2:3:2:1) s dodatečným štěpením od adovaného radikálu X•.

2.3 Vlastnosti uhlíkatých radikálů

Uhlíkaté radikály se ve všeobecnosti vyznačují podstatně nižší stabilitou v porovnání s radikály generovanými na kyslíku nebo dusíku. Do této skupiny patří například radikály alkylové, které vznikají odtržením vodíkového atomu z alifatických uhlovodíků. Základním uhlíkatým radikálem je methylový radikál, který vzniká odtržením vodíkového atomu z methanu při jeho ozáření za nízkých teplot. Tento radikál je ovšem produktem i řady chemických reakcí a na jeho detekci je v tomto případě možné použít například techniku spin-trappingu. Stejně tak nestabilní jsou i C-radikály, ve kterých je vodík methylové skupiny nahrazen jinou skupinou, například $-\text{HO}$, $-\text{CN}$. Ke zvýšení stability alkylových radikálů dochází v situacích, kdy je vodík methylové skupiny nahrazen například fenylovou skupinou. Při této reakci vznikající benzylový radikál $\text{Ph}-\text{CH}_2\bullet$ je v porovnání s methylovým radikálem $\text{CH}_3\bullet$ výrazně stabilnější v důsledku částečné delokalizované spinové hustoty do fenylového kruhu [7]. K výraznějšímu nárůstu stability dochází při nahrazení dalšího vodíku fenylovým substituentem $(\text{Ph})_2-\text{CH}\bullet$ [8]. K ještě většímu nárůstu stability pak dochází v případě nahrazení posledního vodíkového atomu další fenylovou skupinou $(\text{Ph})_3-\text{C}\bullet$ [9]. Takto vznikající trifenylmethylový radikál má již tak vysokou stabilitu, že je možné ho detekovat metodou EPR spektroskopie bez použití speciálních technik.

Hlavní reakční cesta směřující ke vzniku C-radikálů z nejrůznějších struktur je odštěpení vodíkového atomu z CH vazby. Toho je obecně možné dosáhnout buď působením jiných radikálů typu $\text{RO}_2\bullet$, $\text{RO}\bullet$, nebo působením vhodných činidel například typu PbO_2 či Ag_2O .

2.4 Simulace

Experimentální EPR spektra obsahují velmi často velké množství čar, které vyplývají z jejich hyperjemné struktury. Simulace předpokládá, že experimentátor v důsledku toho, že sleduje konkrétní reakci předpokládá, jaký typ radikálu byl generován. Aby jeho domněnka byla plně potvrzena, je nutné experimentální spektra konfrontovat se spektry vypočítanými, získanými metodou simulace za použití příslušného simulačního programu. Tato simulace se realizuje tak, že na základě inspekce experimentálního EPR spektra se stanovují štěpící konstanty do úvahy přicházejících atomů, které se vnašejí do počítače. Interpretace experimentálního spektra je správná tehdy, jestliže EPR spektrum vypočítané se plně kryje se spektrem experimentálním. Svoji úlohu zde kromě zkušeností experimentátora sehrávají jisté zákonitosti, které charakterizují dané experimentální EPR spektrum. Jedná se především o tyto zákonitosti:

- Na začátku přípravy dat pro spektrální simulaci je potřebné v experimentálním spektru hledat jistá pravidelná seskupení čar. Je velmi pravděpodobné, že vzdálenost mezi těmito pravidelnými seskupeními představuje některou ze štěpících konstant.
- Vzdálenost mezi první a druhou čarou ve spektru představuje nejmenší konstantu ve spektru vůbec. (Tato zákonitost je ale použitelná jen v případě, že lze určit přesně začátek spektra)
- Zákonitost o celkové šířce spektra: celková šířka spektra, neboli vzdálenost od prvního po poslední pás ve spektru vůbec, je složena se vzdáleností odpovídající jednotlivým štěpením. Například dusíkové štěpení, které se skládá ze tří čar o stejné intenzitě,

vnáší do celkové šířky spektra dvě vzdálenosti, které jsou rovné a_N (štěpící konstanta dusíku). Kvartet 1:3:3:1 od tří ekvivalentních vodíků přispívá k celkové šířce spektra třemi vzdálenostmi (mezi čtyřmi čarami kvartetu jsou tři vzdálenosti). Tato zákonitost se velmi často používá v situacích, kdy některá štěpící konstanta není ve spektru evidentní, ale je skrytá. Takto skrytou štěpící konstantu lze na základě známé celkové šířky spektra dopočítat.

- d) V některých případech je nutné vzít do úvahy, že ne všechny štěpící konstanty jsou v EPR spektru zastoupeny. Mnohé štěpící konstanty, zejména ty s nižšími hodnotami, mohou být v EPR spektru překryty velkou pološífkou čáry.

3. EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

V rámci bakalářské práce bylo provedeno vyhodnocení EPR spekter získaných při studiu adice různých typů C–radikálů připravených z různých sloučenin obsahujících CH₂ skupinu v sousedství dvou karbonylových skupin. Při generaci C–radikálů ze sloučenin tohoto typu byl použit PbO₂, který je znám jako silné oxidační činidlo.

3.1 Použité chemikálie

Substituované kumaríny byly syntetizovány na Farmaceutické fakultě UK Bratislava, použité β - diketony a diestery byly komerční produkty firmy Aldrich. Použitá rozpouštědla (benzen, toluen), byla komerčními produkty firmy Fluka stupně čistoty p. a.. Rovněž použité spin trapy (nitrosobenzen, nitrosotoluen, 2,4,6 –trichloronitrosobenzen) byly vyrobeny firmou Fluka. PbO₂ byl komerčním produktem firmy Lachema.

3.2 Postup

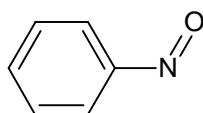
Experimenty vedoucí k přípravě C–radikálů a jejich následné detekci metodou spin-trappingu byly provedeny v benzenových roztocích následujícím postupem: Ke 2 ml 10⁻² molárního roztoku příslušné studované látky byl přidán spin trap ze skupiny aromatických nitrososloučenin tak, aby se molární poměr studovaná sloučenina : spin trap rovnal poměru 1:1. Za stálého míchání byl k tomuto roztoku přidán PbO₂, přičemž míchání trvalo v přítomnosti PbO₂ cca jednu minutu. Po jedné minutě bylo míchání zastaveno a po usazení heterogenní fáze bylo přibližně 0,4 ml čirého roztoku nad usazeninou odebráno do EPR kyvety. Kyveta byla následně umístěna do dutiny EPR spektrometru SpectraNova a podrobena měření za laboratorní teploty. Bezprostředně před odměřením byl roztok v kyvetě probubláván inertním plynem za účelem získání kvalitních EPR spekter (odstranění rozpuštěného kyslíku v roztoku). Interpretace několika experimentálních spekter získaných výše uvedenou metodou byla provedena za pomoci simulačního programu Simphonia.

4. VÝSLEDKY A DISKUZE

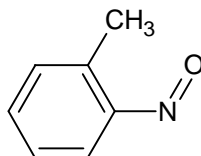
Uhlíkaté radikály vznikající homolytickým rozpadem různých CH vazeb se vyznačují vysokou nestabilitou, která ve většině případů neumožňuje jejich přímé stanovení metodou EPR spektroskopie. Z tohoto důvodu je prakticky jediným východiskem pro jejich stanovení využití metody spin-trappingu, při které dochází k přímé adici tohoto radikálu na nitro skupinu v případě nitro spin trapu nebo adici na dvojnou vazbu $-\text{CH}=\text{N}^+\text{O}^-$ v případě použití nitronů. Přítomnost vhodně zvolené nitrososloučeniny v reakčním systému a její reakce s generovaným uhlíkatým radikálem způsobuje vznik stabilního nitroxylového radikálu, který již může být stanoven metodou EPR spektroskopie a pomocí získaného spektra je poté zpětnou detekcí určeno složení nestabilního uhlíkatého radikálu.

V průběhu experimentů bylo prokázáno, že aplikace nitronů na nepřímé stanovení uhlíkatých radikálů není tak vhodná, jelikož tímto způsobem vzniklé nitroxylové radikály vznikaly ve velmi nízké koncentraci.

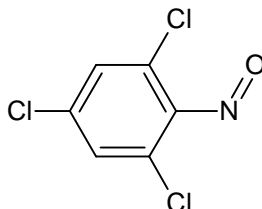
Další pozornost se proto soustředila především na aplikaci aromatických nitrosloúčenin jako spin trapu konkrétně na nitrosobenzen (Schéma 7), nitrosotoluen (Schéma 8) a dále na 2,4,6 trichloronitrosobenzen (Schéma 9).



(Schéma 7- nitrosobenzen - **3a**)



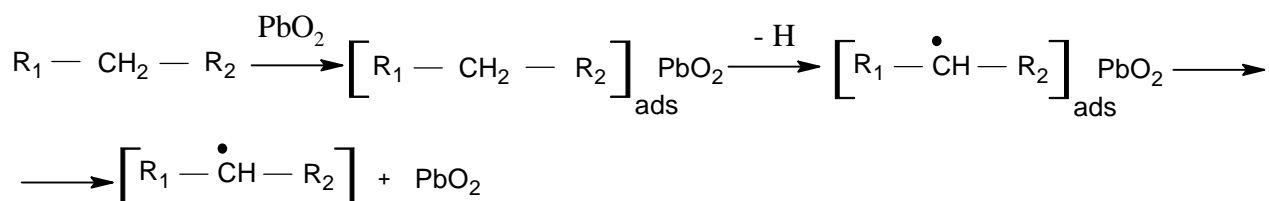
(Schéma 8 – nitrosotoluen - **3b**)



(Schéma 9 – 2, 4, 6 trichloronitrosobenzen - **3c**)

V rámci bakalářské práce byly studovány možnosti detekce uhlíkatých radikálů, které vznikají odštěpením vodíku z methylenových $-\text{CH}_2-$ případně methinových $-\text{CH}-\text{R}-$ skupin. Musely být použity vhodné sloučeniny, u kterých se v důsledku jejich struktury dala očekávat tato tendence k odštěpení vodíkového atomu. Proto byly používány různé sloučeniny obsahující tyto skupiny ve formě můstků mezi dvěma skupinami karbonylovými. Karbonylová skupina působí totiž ve většině případů velice výrazně na polaritu CH vazby, v důsledku čehož jsou pak vytvořeny podmínky pro relativně snadné štěpení této CH vazby.

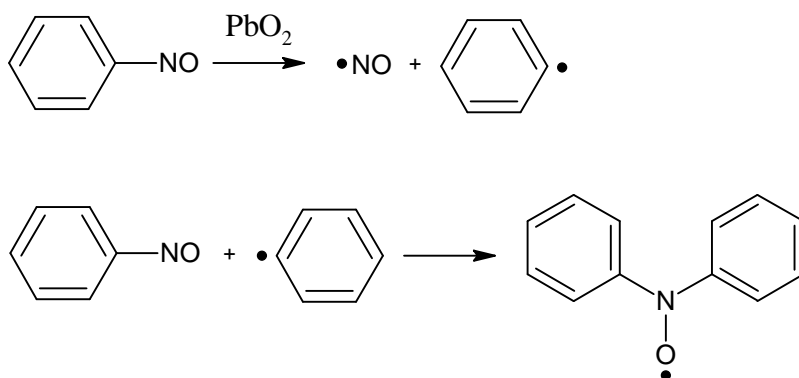
Jako velmi výhodné činidlo pro odštěpení vodíkového atomu se ukazuje oxid olovičitý PbO_2 - tmavě hnědá krystalická nebo amorfnní látka, ve vodě jen málo rozpustná, působící jako redoxní činidlo. Odštěpení vodíkového atomu v případě uhlíkatých sloučenin probíhá ve dvou následných krocích. V prvním kroku dochází k adsorpci dané látky na povrch PbO_2 , ve druhém kroku dochází v důsledku povrchových interakcí k zeslabení CH vazby a jejímu následnému rozpadu (Schéma 10).



(Schéma 10)

Po získání uhlíkatého radikálu dochází, jak již bylo řečeno, k jeho reakci s vhodně zvolenou nitrososloučeninou.

Komplikujícím faktorem při aplikaci nitrososloučenin bývá někdy rozpad samotné nitrososloučeniny na povrchu PbO_2 . Pokud je nitrososloučeninou nitrosobenzen, probíhá tento rozpad za uvolňování oxidu dusnatého a fenylového radikálu, přičemž tento fenylový radikál může být zachycen další molekulou nitrososloučeniny za tvorby nitroxylového radikálu (Schéma 11).

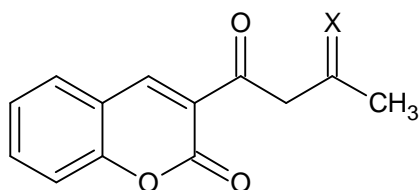


(Schéma 11)

Tato reakce je nazývána autotrapping. Spektrum tohoto nově vzniklého radikálu se poté určitým způsobem objeví ve spektru pozorované sloučeniny, což je samozřejmě jev negativní, neboť ztěžuje nebo až znemožňuje interpretaci zkoumané sloučeniny ve spektru.

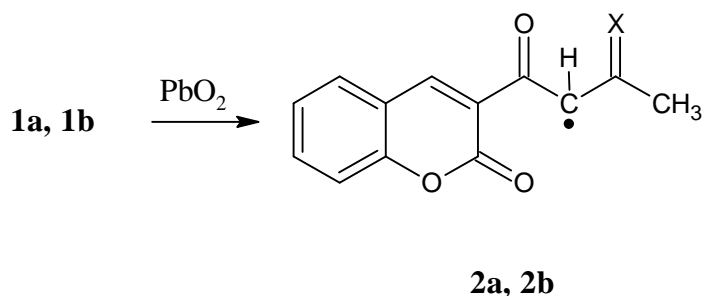
Problém možnosti detekce uhlíkatých radikálů byl sledován na příkladu vhodně zvolených substituovaných kumarínů [10] a také řady látek charakteru diesterů.

Příkladem sloučenin prvního typu jsou sloučeniny typu **1a**, **1b** (Schéma 12).



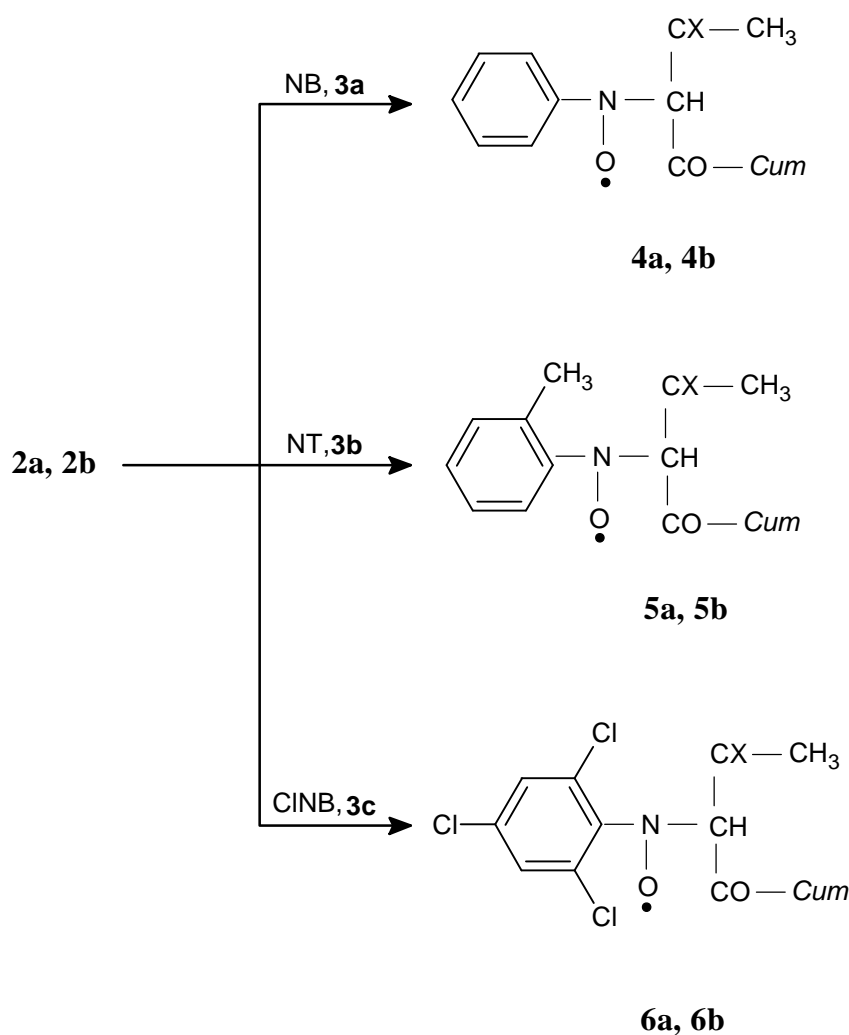
(Schéma 12 - sloučenina typu **1a**, **1b**)

Zde se jedná o kumarinový skelet, na který je v poloze tři navázána acetoacetylová skupina (**1a**, X = O) nebo její iminoderivát (**1b**, X = NR, R = CH₂CH(CH₃)₂). Tato struktura se vyznačuje z výše uvedených důvodů tím, že CH₂ skupina v důsledku kyselosti vodíků této skupiny projevuje ochotu k homolytickému štěpení CH vazby. Toho je možné dosáhnout například přidávkem zmíněného PbO₂ k benzenovému roztoku těchto sloučenin (Schéma 13).



(Schéma 13)

Pokud se provede experiment bez přítomnosti spinového lapače, EPR generovaného radikálu **2a** respektive **2b** se z důvodu jejich vysoké nestability nepozoruje. Avšak pokud se přídavek PbO₂ realizuje v roztoku obsahujícím kromě sloučeniny typu **1** rovněž aromatickou nitrososloučeninu charakteru spin trapu (**3a**, **3b**, **3c**), dojde k adici radikálu typu **2** na tyto sloučeniny, výsledkem adice je vznik stabilního nitroxylového radikálu, z jehož EPR parametrů je tedy možné zpětně dedukovat charakter adovaného uhlíkatého radikálu (Schéma 14).



(Schéma 14)

Popis získaných spekter

Radikál 2a + spin trapy NB a NT

Pokud byl jako spin trap použit nitrosobenzen, byl při laboratorní teplotě detekován EPR signál aduktu **4a**, při použití nitrosotoluenu pak signál aduktu **5a**. V příloze jsou na obrázcích č. 1 a 2 experimentální a simulovaná spektra radikálů **4a** a **5a** zaznamenaná po přidavku PbO_2 k roztoku kumarínu (**1a**) s nitrosobenzenem (**3a**) respektive nitrosotoluenem (**3b**).

V EPR spektru radikálu **4a** dominuje základní štěpení od dusíkového atomu $1 \times a_N(\text{NO}) = 1,018 \text{ mT}$ spolu se štěpením vodíkového atomu skupiny CH $1 \times a_H(\text{CH}) = 0,488 \text{ mT}$. Další štěpení patří vodíkům fenylového jádra v ortho a para poloze $3 \times a_H(o, p) = 0,260 \text{ mT}$ jakož i vodíkovým atomům v poloze meta $2 \times a_H(m) = 0,095 \text{ mT}$.

Pokud byl jako spin trap použit NT **3b**, podstatný rozdíl je především v tom, že jsou sníženy hodnoty štěpení od vodíkových atomů fenylového jádra. Ve skupinách ortho a para toto snížení představuje skoro $0,1 \text{ mT} - 5 \times a_H(o, p) = 0,170 \text{ mT}$. To poukazuje na to, že fenylový kruh je v nitroxylovém radikálu **5a** vytočen v důsledku přítomnosti methylové skupiny v ortho poloze z roviny nitroxylového fragmentu, což vede ke snížení delokalizace

nepárového elektronu do tohoto kruhu v porovnání s nesubstituovaným fenylovým jádrem. Snížená je rovněž hodnota štěpení vodíkového atomu CH skupiny $-1 \times a_{\text{H}}(\text{CH}) = 0,400 \text{ mT}$. Na jeho úkor však je zvýšena hodnota základního dusíkového štěpení a to přibližně o $0,08 \text{ mT}$ $-1 \times a_{\text{N}}(\text{NO}) = 1,09 \text{ mT}$

Radikál 2b + spin trapy NB a NT

Pokud byl karboxylový kyslík nahrazen imino skupinou NR, pozorovaná EPR spektra radikálu **4b** respektive **5b** se svými EPR parametry neodlišují velmi výrazně od parametrů radikálů **4a**, **5a**. Uvedený fakt jenom dokazuje, že tato záměna nevyvolává výrazné změny v rozložení spinové hustoty v těchto radikálových aduktech. V příloze na obrázku č.3 je experimentální a simulované spektrum aduktu **4b**.

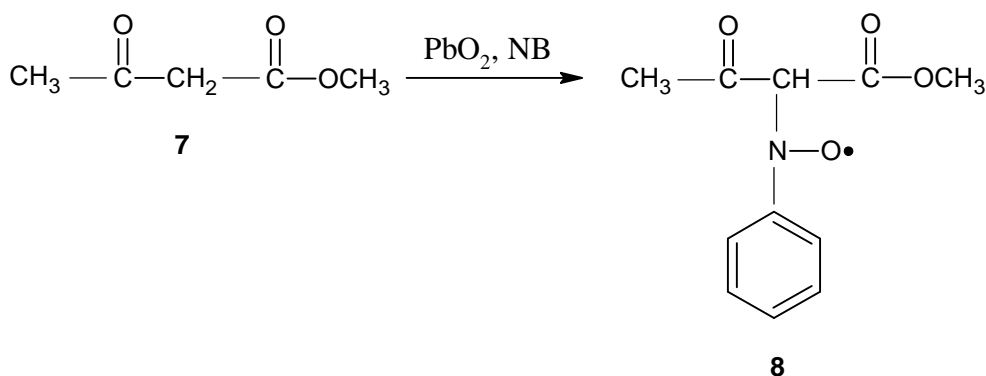
Radikál 2b + spin trap CINB

Velmi kvalitní EPR spektra se v případě sloučenin typu **2b** podařilo připravit v případě použití 2,4,6-trichloronitrosobenzenu (CINB). V tomto EPR spektru se kromě základního dusíkového štěpení pozoruje jenom dodatečné štěpení od vodíku CH skupiny. Štěpení od chlorových a vodíkových atomů fenylového kruhu mají nízkou hodnotu a výrazně se v EPR spektru neprojevují. $1 \times a_{\text{N}}(\text{NO}) = 1,085 \text{ mT}$, $1 \times a_{\text{H}}(\text{CH}) = 0,4 \text{ m}$. Experimentální a simulované spektrum radikálového aduktu **6b** je uvedeno v příloze na obrázku č.4.

Experimentální výsledky získané při studiu kumarinových struktur, ze kterých vyplývá, že methylenové vodíky v bočním řetězci jsou abstrahovatelné působením vhodně zvolených činidel (PbO_2), byly následně ověřovány na několika dalších sloučeninách. Jejich společným znakem je přítomnost methylenového můstku v sousedství dvou karbonylových skupin.

Radikál vzniklý v systému AcOEt + NB + PbO₂

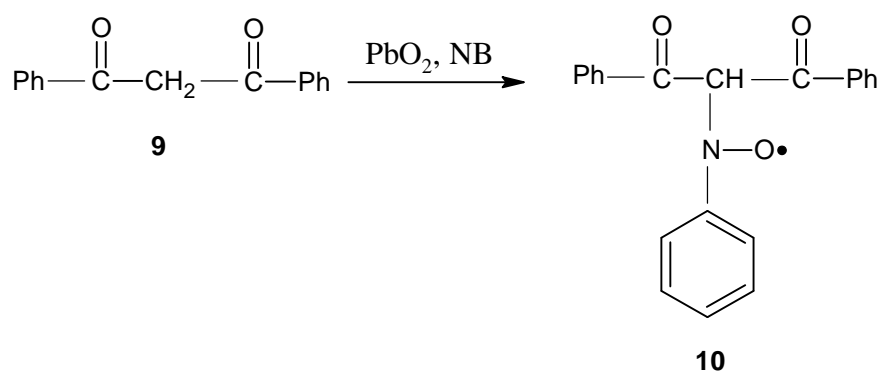
Při reakci acetyloctanu methylnatého (AcOEt - **7**) bylo pozorováno v přítomnosti NB EPR experimentální spektrum zobrazené v příloze na obrázku č.5. Simulací tohoto EPR spektra, která je také zobrazena v příloze na obrázku č.5, byly zjištěny následující štěpící konstanty: $1 \times a_{\text{N}}(\text{NO}) = 1,01 \text{ mT}$; $3 \times a_{\text{H}}(\text{o, p}) = 0,255 \text{ mT}$; $2 \times a_{\text{H}}(\text{m}) = 0,09 \text{ mT}$; $1 \times a_{\text{H}}(\text{CH}) = 0,445 \text{ mT}$. Z těchto hodnot vyplývá, že i v této sloučenině dochází k odštěpení vodíkového atomu z CH_2 skupiny, čehož výsledkem je pak vznik C-radikálu s jedním vodíkovým atomem v α -poloze. Jedná se tedy o vznik nitroxylového radikálu (**8**) podle následujícího schématu (Schéma 15):



(Schéma 15)

Radikál vzniklý v systému DBM + NB + PbO₂

Podobné chování vykazuje také dibenzoylmethan (DBM - **9**), který za obdobných experimentálních podmínek poskytuje v přítomnosti NB a PbO₂ experimentální EPR spektrum uvedené v příloze na obrázku č.6. I v tomto případě se toto experimentální EPR spektrum podařilo simulovat tak, že k základnímu štěpení dusíkového atomu $1 \times a_N(\text{NO}) = 0,99 \text{ mT}$ a k štěpení od vodíkových atomů fenylového jádra $3 \times a_H(\text{o, p}) = 0,255 \text{ mT}$, $2 \times a_H(\text{m}) = 0,085 \text{ mT}$ bylo nutno zahrnout ještě štěpení od jednoho vodíkového atomu $1 \times a_H(\text{CH}) = 0,635 \text{ mT}$. Znamená to tedy, že reakce DBM s PbO₂ v přítomnosti NB probíhá podle schématu (Schéma 16) za tvorby radikálu **10**. Simulované spektrum je uvedeno v příloze na obrázku č.6.

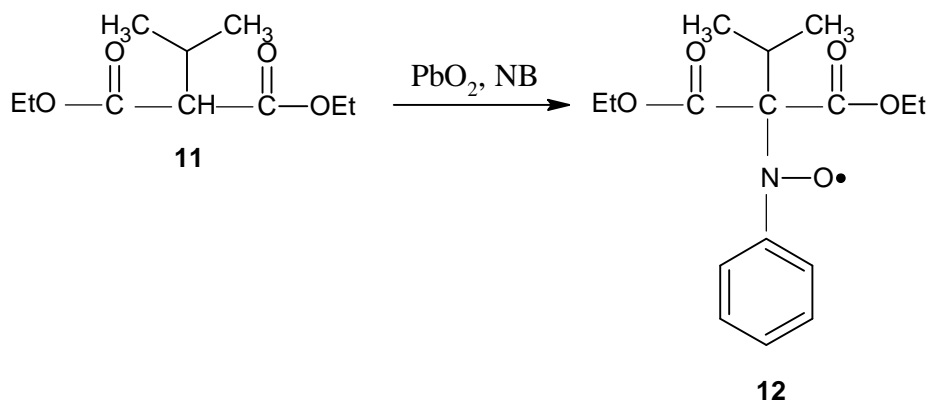


(Schéma 16)

Zajímavým efektem v tomto případě je nárůst štěpení vodíkového atomu u tohoto radikálu v porovnání s obdobným radikálem od AcOEt. Nárůst dosahuje hodnoty až 0,2 mT. Tento jev může být vyvolán přítomností dvou fenylových jader benzoylové skupiny v důsledku jejich elektron akceptorního efektu.

Radikál vzniklý v systému DEPM + NB + PbO₂

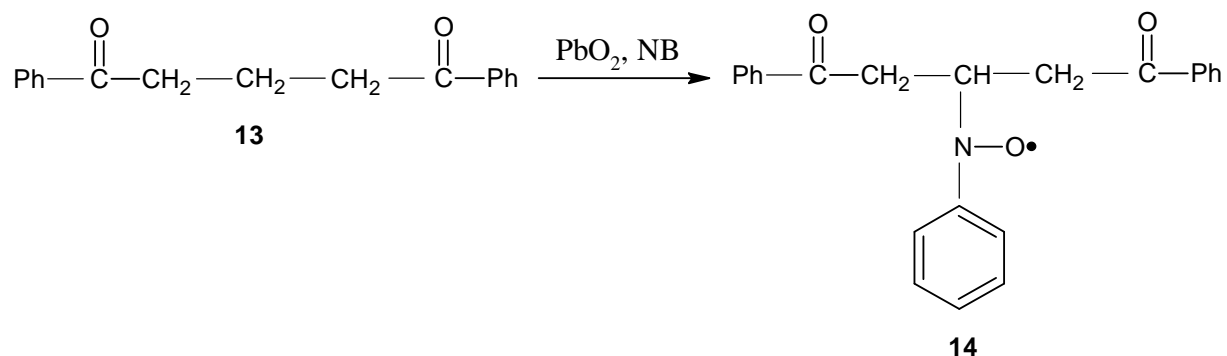
K odštěpení vodíkového atomu dochází také v případě, když se mezi dvěma karbonylovými skupinami nachází skupina CHX, kde X může být například alkylová nebo fenylová skupina. V příloze na obrázku č.7 je prezentováno EPR spektrum nitroxylového radikálu pozorované při reakci diethylisopropylmalonátu (DEPM -**11**) s PbO₂ v přítomnosti NB. Struktura tohoto EPR spektra, ze kterého je zřejmé, že s nepárovým elektronem interagují kromě dusíkového atomu pouze vodíkové atomy fenylového jádra, dokumentuje, že ze strany adovaného radikálu nepochází žádné dodatečné hyperjemné štěpení. To je možné interpretovat pouze tak, že v průběhu reakce dochází k odštěpení vodíkového atomu CHX můstku a tvorbě spinového aduktu (**12**) (Schéma 17). Zjištěné EPR parametry jsou v tomto případě $1 \times a_N(\text{NO}) = 1,08 \text{ mT}$, $2 \times a_H(\text{m}) = 0,09 \text{ mT}$, $3 \times a_H(\text{o, p}) = 0,24 \text{ mT}$.



(Schéma 17)

Radikál vzniklý v systému DBProp + NB + PbO₂

V souvislosti s řešením problému odštěpení vodíku z methylenové skupiny mezi dvěma karbonylovými skupinami byly provedeny experimenty, při kterých byla hledána odpověď na otázku, zda k tomuto odštěpení dochází také v případě několika navzájem vázaných methylenových skupin. Za tím účelem byla systémem PbO₂ – NB provedena reakce s dibenzoylpropanem (DBProp - **13**). Experimentální a simulované EPR spektrum je uvedeno v příloze na obrázku č.8. Zjištěné štěpící konstanty jsou: $1 \times a_N(\text{NO}) = 1,032 \text{ mT}$, $2 \times a_H(\text{m}) = 0,08 \text{ mT}$, $3 \times a_H(\text{o, p}) = 0,26 \text{ mT}$, $1 \times a_H(\text{CH}) = 0,45 \text{ mT}$. Simulace experimentálního spektra potvrdila, že i v tomto případě je nutné do simulování zahrnout také jeden dodatečný vodíkový atom. Z toho vyplývá, že k abstrakci vodíkového atomu může dojít i v případě struktury s několika methylenovými skupinami. Otevřenou otázkou však zůstává, která z těchto skupin je atakována. Reakční schéma, kdy dochází k tvorbě radikálu (**14**), by mohlo vypadat například takto (Schéma 18):



(Schéma 18)

Objasnění tohoto problému by vyžadovalo další experimenty za použití například deuterovaných sloučenin.

5. ZÁVĚR

V rámci předložené bakalářské práce byla pozornost soustředěna na zhodnocení experimentálních výsledků, které byly v poslední době získány v oblasti EPR studia uhlíkatých radikálů generovaných z některých vybraných typů sloučenin. Získané poznatky mohou být vyjádřeny následovně:

- Charakteristickým znakem kumarínů, které v bočním řetězci obsahují methylenovou skupinu mezi dvěma karbonylovými skupinami, respektive mezi karbonylovou a imino skupinou, je jejich velká ochota odštěpit jeden vodíkový atom CH_2 skupiny v přítomnosti PbO_2 . Vznikající uhlíkaté radikály je možné detekovat metodou EPR spektroskopie za použití techniky spin-trappingu.
- Tendence k odštěpení vodíku z methylenové skupiny byla prokázána i na několika dalších vhodně zvolených sloučeninách.
- Experimentální výsledky nasvědčují tomu, že k odštěpení vodíku v methylenové skupiny dochází i u struktur, ve kterých se mezi dvěma karbonylovými skupinami nachází více CH_2 skupin.

6. SEZNAM POUŽITÝCH ZDROJŮ

- [1] Wertz, J.E., Bolton, J.R.: *Electron Spin Resonance Elementary Theory and Practical Applications*, New York, McGraw-Hill Book Company 1972
- [2] Kello, V.; Tkáč, A.: *Fyzikálná chémia*, 3. vyd. Bratislava, Alfa 1977.
- [3] Kubáček, P.; Michaličková, Z.: Hypertext o EPR [online], 2002 Masarykova univerzita v Brně, verze 1.0 [cit. 13. dubna 2008].
Dostupné z: <<http://cheminfo.chemi.muni.cz/ianua/epr/index.htm>>
- [4] Stará, Z.: *Studium chemických procesů v elektrických výbojích v kapalinách*, Pojednání k disertační práci, Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, Brno 2004
- [5] IUPAC Compendium of Chemical Terminology [online], 2nd Edition (1997)
[cit. 10. dubna 2008] Dostupné z: <<http://www.iupac.org/goldbook/S05878.pdf>>
- [6] Gerson, F.; Huber, W.: *Elektron Spin Resonance Spectroscopy of Organic Radicals*. WILEY VCH 2003
- [7] Norman R. O. C., Pritchett R. J., *J. Chem. Soc.B*, 926 (1967)
- [8] Dalton D. R., Liebman S. A., *Tetrahedron*, 26, 3265 (1970)
- [9] Griller D., Barclay L. R. C., Ingold K. U., *J. Am. Chem. Soc.*, 97, 6151 (1975)
- [10] Omelka, L.; Superatová, A.; Vlčková, Z.; Světlík, J.: *Monatsh. Chem.*, 139, 101(2008)

7. SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK A SYMBOLŮ

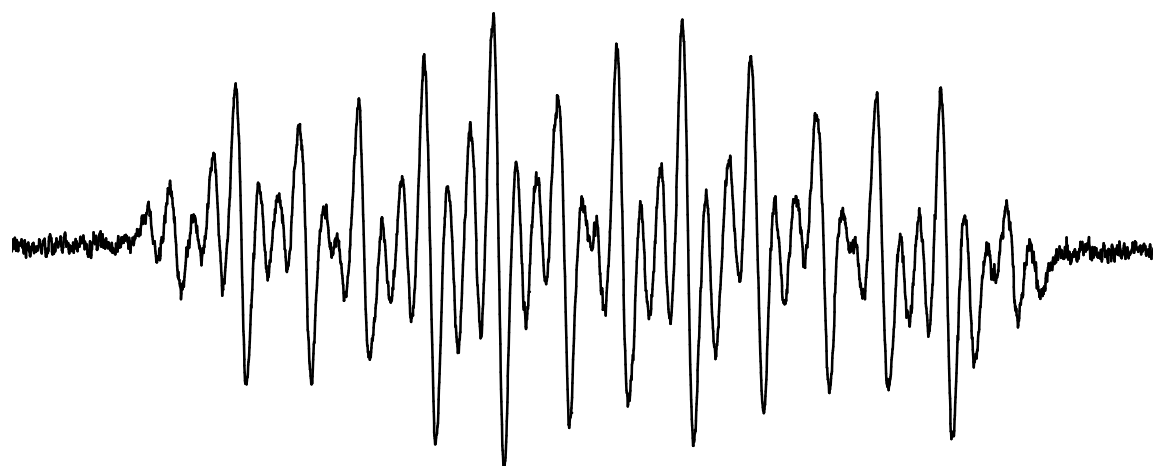
NB	nitrosobenzen
NT	nitrosotoluen
CINB	2,4,6-trichloronitrosobenzen
AcOEt	acetyloctan ethylnatý
DBM	dibenzoylmethan
DEPM	diethylisopropylmalonát
DBProp	dibenzoylpropan

8. SEZNAM PŘÍLOH

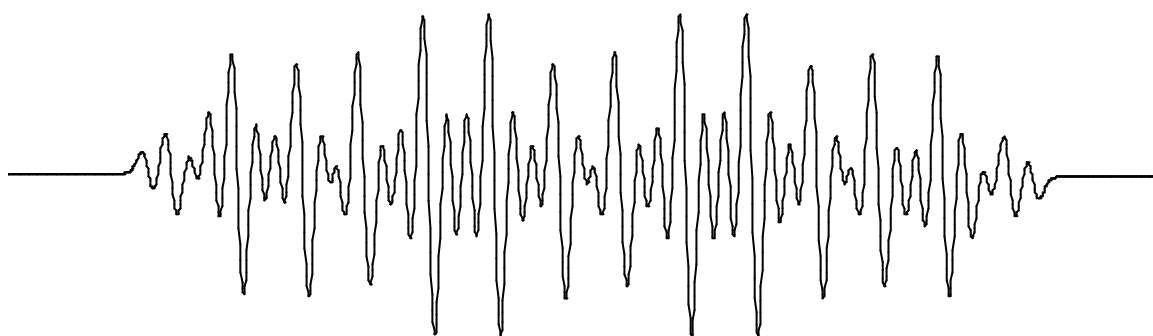
- Obrázek 1 – Experimentální a simulované EPR spektrum aduktu **4a**
- Obrázek 2 – Experimentální a simulované EPR spektrum aduktu **5a**
- Obrázek 3 – Experimentální a simulované EPR spektrum aduktu **4b**
- Obrázek 4 – Experimentální a simulované EPR spektrum aduktu **6b**
- Obrázek 5 – Experimentální a simulované EPR spektrum aduktu **8**
- Obrázek 6 – Experimentální a simulované EPR spektrum aduktu **10**
- Obrázek 7 – Experimentální EPR spektrum aduktu **12**
- Obrázek 8 – Experimentální a simulované EPR spektrum aduktu **14**

9. PŘÍLOHY

Experiment

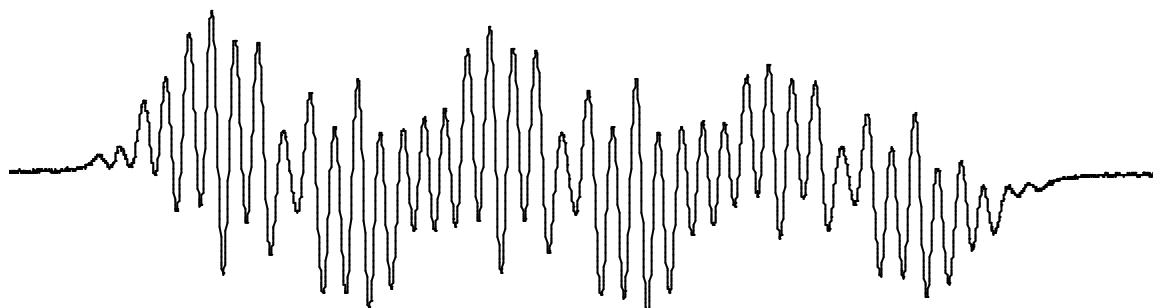


Simulace

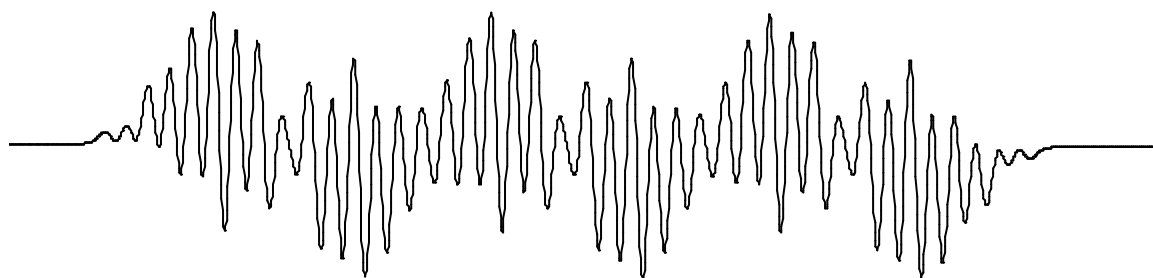


Obrázek 1 – Experimentální a simulované EPR spektrum aduktu 4a

Experiment

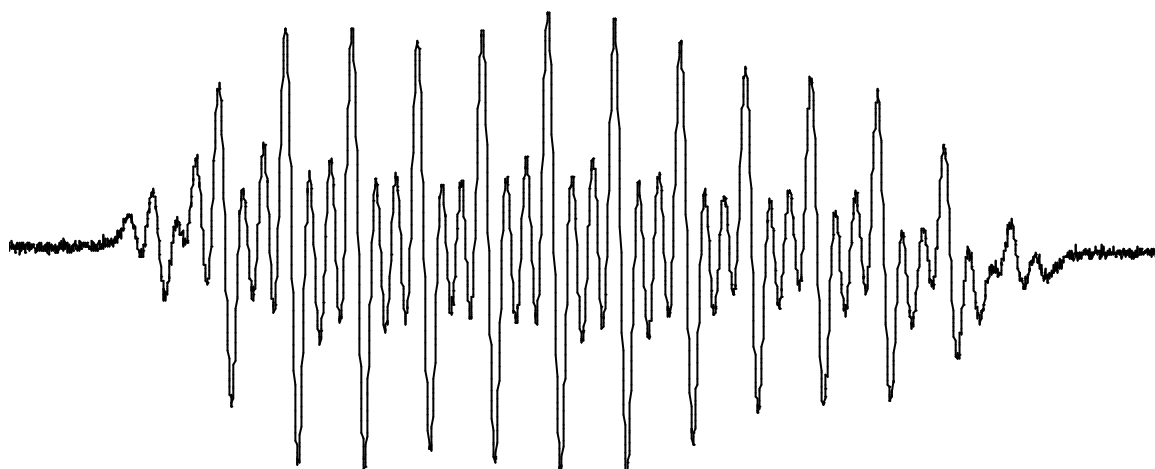


Simulace

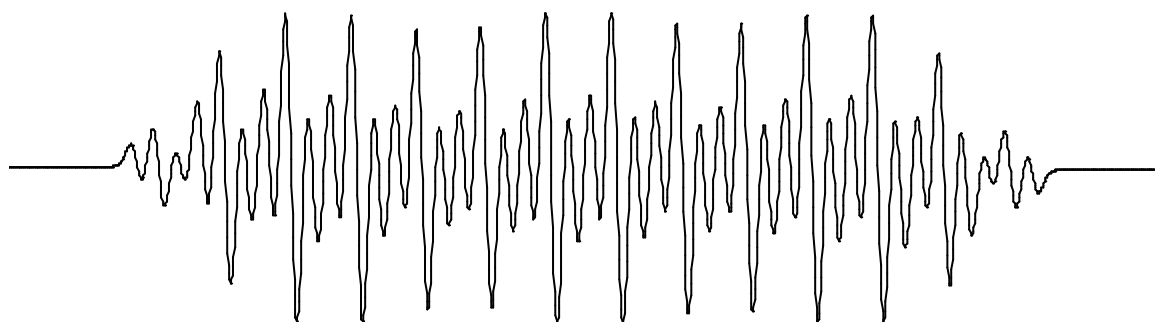


Obrázek 2 – Experimentální a simulované EPR spektrum aduktu 5a

Experiment

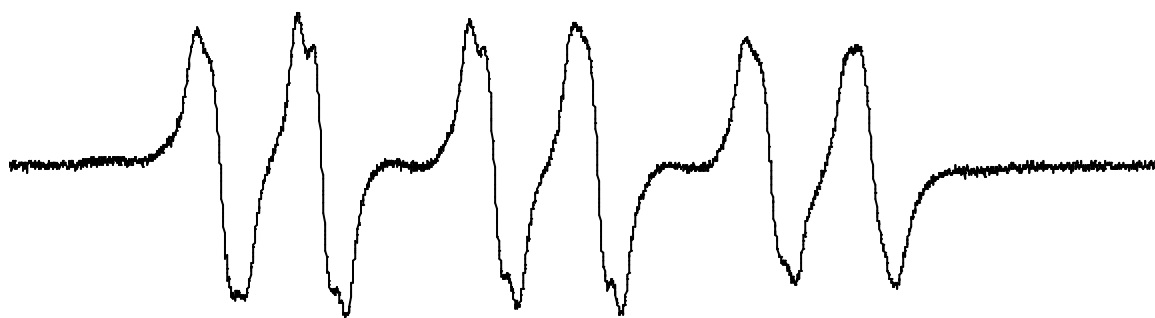


Simulace

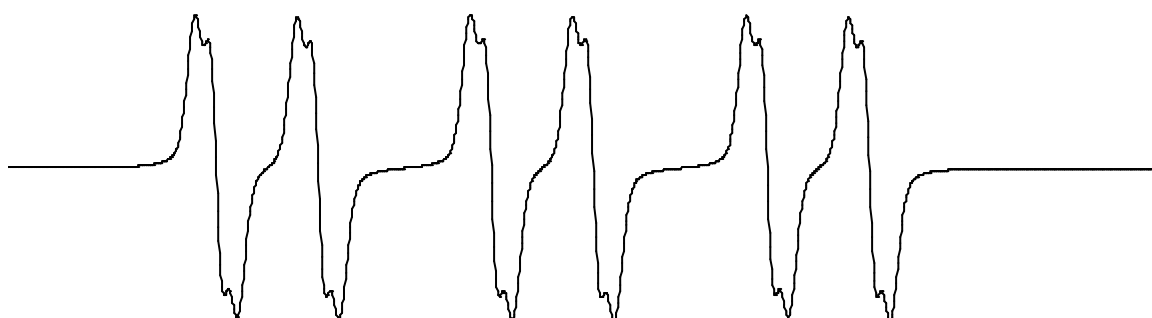


Obrázek 3 – Experimentální a simulované EPR spektrum aduktu **4b**

Experiment

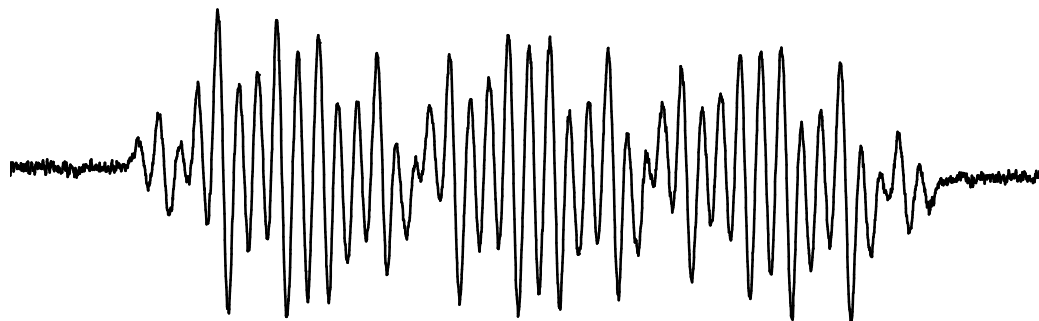


Simulace

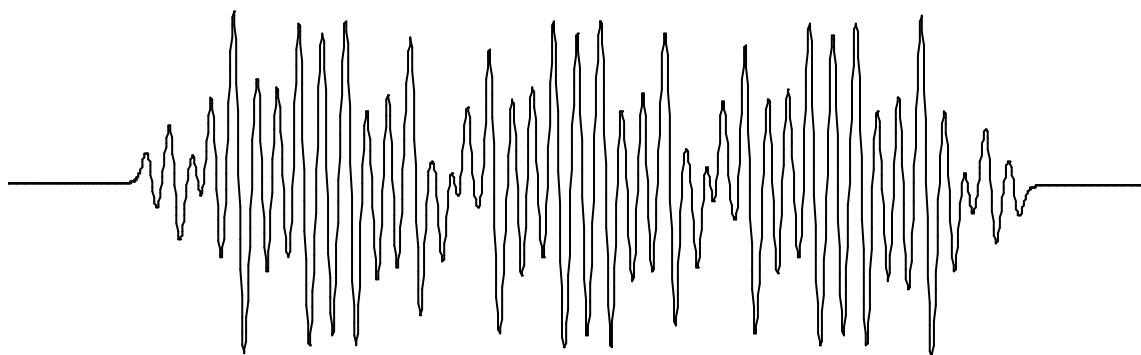


Obrázek 4 – Experimentální a simulované EPR spektrum aduktu **6b**

Experiment



Simulace

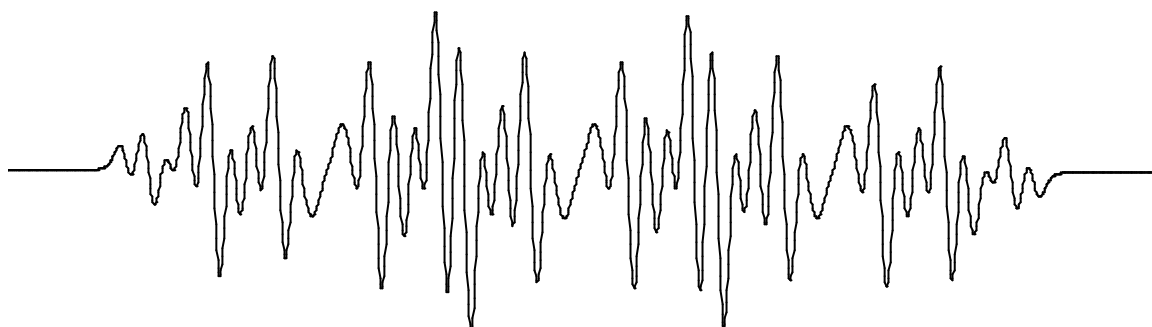


Obrázek 5 – Experimentální a simulované EPR spektrum aduktu 8

Experiment

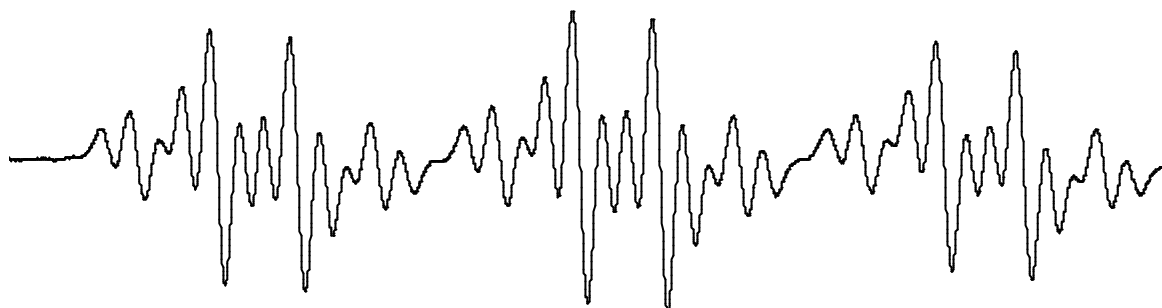


Simulace



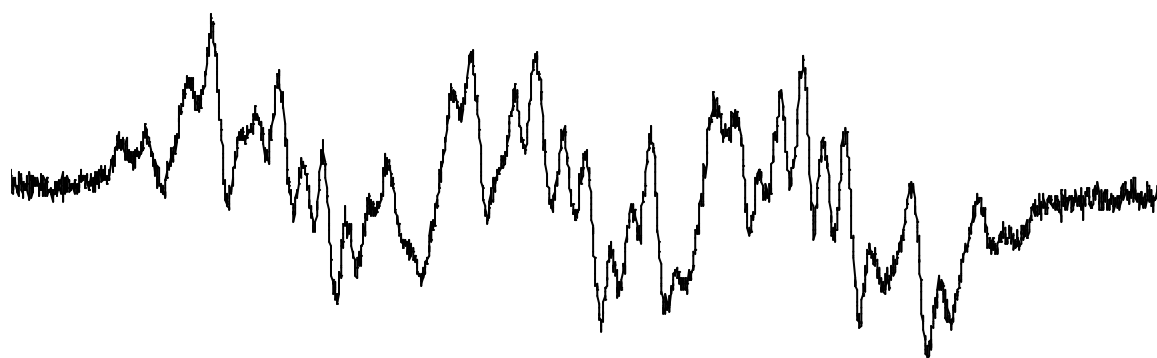
Obrázek 6 – Experimentální a simulované EPR spektrum aduktu **10**

Experiment

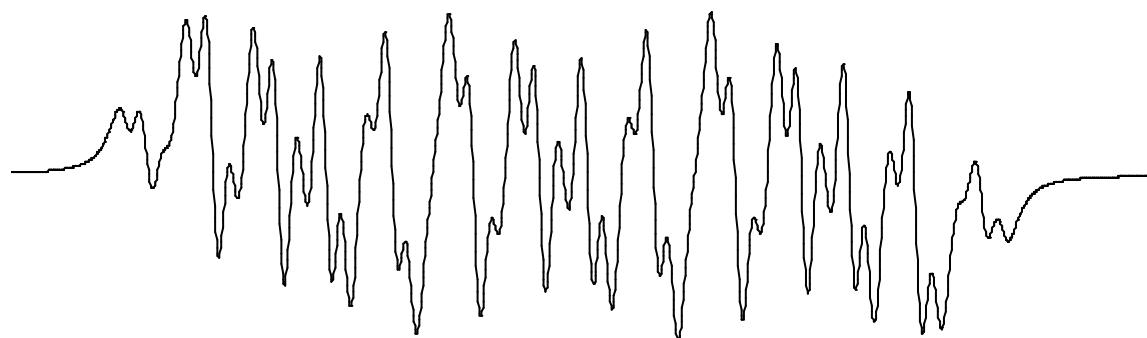


Obrázek 7 – Experimentální EPR spektrum aduktu 12

Experiment



Simulace



Obrázek 8 – Experimentální a simulované EPR spektrum aduktu 14