

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

EPR STUDIUM RADIKÁLOVÝCH REAKCÍ, INICIOVANÝCH ROZPADEM VYBRANÝCH TYPŮ PEROXIDICKÝCH SLOUČENIN

EPR STUDY OF RADICAL REACTIONS INITIATED BY THE DECOMPOSITION
OF SELECTED TYPES OF PEROXY COMPOUNDS

DIPLOMOVÁ PRÁCE

MASTER'S THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Bc. PETRA KOČÍ

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

prof. Ing. LADISLAV OMELKA, DrSc.

BRNO 2010



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

Zadání diplomové práce

Číslo diplomové práce:	FCH-DIP0374/2009	Akademický rok: 2009/2010
Ústav:	Ústav fyzikální a spotřební chemie	
Student(ka):	Bc. Petra Kočí	
Studijní program:	Spotřební chemie (N2806)	
Studijní obor:	Spotřební chemie (2806T002)	
Vedoucí práce	prof. Ing. Ladislav Omelka, DrSc.	
Konzultanti:		

Název diplomové práce:

EPR studium radikálových reakcí, iniciovaných rozpadem
vybraných typů peroxidických sloučenin

Zadání diplomové práce:

Vybrané typy peroxy sloučenin (hydroperoxydy, diperoxydy, peroxykyseliny) budou podrobeny rozkladu účinkem záření resp. redox činidel. Reakcí vznikajících kyslíkatých radikálů s některými typy H-donorů (fenoly, amíny) budou připraveny další typy radikálů. Radikálové meziprodukty budou identifikovány metodou EPR spektroskopie přímým měřením resp. aplikací metody spin trappingu.

Termín odevzdání diplomové práce: 14.5.2010

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

Bc. Petra Kočí
Student(ka)

prof. Ing. Ladislav Omelka, DrSc.
Vedoucí práce

prof. Ing. Miloslav Pekař, CSc.
Ředitel ústavu

V Brně, dne 1.12.2009

prof. Ing. Jaromír Havlica, DrSc.
Děkan fakulty

ABSTRAKT

Metodou EPR spektroskopie byly sledovány radikálové produkty rozpadu vybraných typů peroxidických sloučenin v přítomnosti redoxních činidel na bázi sloučenin olova a kobaltu. Kromě několika komerčně dostupných peroxidů byly studiu podrobeny také peroxidické sloučeniny ze skupiny tzv. luperoxidů (Luperox 101, Luperox 256, Luperox 531). K detekci produktů rozpadu byla aplikována technika spin-trappingu, kde jako spin trap byl použit nitrosobenzen. Radikálové adukty, vznikající reakcí generovaných reaktivních kyslíkatých radikálů s nitrosobenzenem měly charakter stabilních nitroxylových radikálů. Jejich EPR parametry byly získány metodou spektrální simulace. Kromě adice na nitrosobenzen byly generované kyslíkaté radikály prokázány také na základě jejich reakce s modelovými sloučeninami na bázi fenolů (Santonox R; 2,6-ditercbutyl-4-metylphenol) a sekundárního aminu (difenylamin).

KLÍČOVÁ SLOVA

EPR spektroskopie, Spin-trapping, peroxidické sloučeniny, kyslíkaté radikály, nitroxylové radikály

ABSTRACT

The products of the decomposition of selected types of peroxy compounds in the presence of redox agents (Pb and Co compounds) were investigated by EPR method. Besides some commercial peroxides the study was performed with peroxy compounds of Luperoxide group (Luperox 101, Luperox 256, Luperox 531). For the detection of the decomposition products the technique of spin-trapping using nitrosobenzene was applied.

EPR spectra of radical adducts formed by the reaction of the reactive oxygenous radicals with nitrosobenzene having the character of stable nitroxyl radicals were analyzed. Their EPR parameters were obtained by simulation method. Besides the addition to nitrosobenzene the generated oxygen centered radicals were proved also on the basis of their reaction with model compounds (Santonox R, 2,6-ditercbutyl-4-methylphenol; diphenylamine).

KEYWORDS

EPR Spectroscopy, Spin-trapping, Peroxy Compounds, Oxygenous Radicals, Nitroxyl Radicals

KOČÍ, P. *EPR studium radikálových reakcí, iniciovaných rozpadem vybraných typů peroxidických sloučenin*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2010. 54 s. Vedoucí diplomové práce prof. Ing. Ladislav Omelka, DrSc.

PROHLÁŠENÍ

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

.....
podpis studenta

PODĚKOVÁNÍ

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

OBSAH

1. ÚVOD	6
2. CÍL PRÁCE	7
3. TEORETICKÁ ČÁST	8
3.1 EPR SPEKTROSKOPIE – ÚČINNÝ NÁSTROJ DETEKCE VOLNÝCH RADIKÁLŮ.....	8
3.1.1 Základní princip.....	8
3.1.2 Historie EPR.....	8
3.1.3 Předmět studia a využití v praxi	8
3.1.4 Fyzikální podstata EPR spektroskopie	9
3.1.5 Hyperjenná struktura EPR.....	12
3.2 SPIN-TRAPPING	15
3.3 SIMULACE.....	18
3.4 OBECNÉ VLASTNOSTI STUDOVANÝCH TYPŮ RADIKÁLŮ.....	19
3.4.1 Vlastnosti kyslíkatých radikálů	19
3.4.2 Vlastnosti nitroxylových radikálů	20
3.4.3 Vlastnosti fenoxylových radikálů.....	23
4. EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST	26
4.1 POUŽITÉ CHEMIKÁLIE	26
4.2 POUŽITÉ POSTUPY	26
4.2.1 Rozklad peroxidických sloučenin.....	26
4.2.2 Generace fenoxylů resp. nitroxylů radikálovými produkty rozpadu peroxidických sloučenin.....	26
4.3 POUŽITÉ PŘÍSTROJE.....	27
5. VÝSLEDKY A DISKUZE	28
5.1 LUPEROXIDY.....	28
5.1.1 Luperox 101.....	29
5.1.2. Luperox 256.....	32
5.1.3 Luperox 531.....	33
5.1.4 Ozařování.....	33
5.2 JINÉ TYPY PEROXIDŮ.....	34
5.2.1 Reakce s TBHP.....	35
5.2.2 Reakce s KHP.....	36
5.2.3 Reakce s DTBP.....	37
5.2.4 Reakce s TBPB.....	38
6. ZÁVĚR	39
7. SEZNAM POUŽITÝCH ZDROJŮ	40
8. SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK A SYMBOLŮ.....	41
9. SEZNAM PŘÍLOH	42
10. PŘÍLOHY.....	43

1. ÚVOD

Peroxidické sloučeniny představují významnou skupinu látek, které vstupují do celé řady významných procesů. Vystupují například jako iniciátory radikálových polymerací, vznikají rovněž v průběhu autooxidace různých typů materiálů biologické i nebiologické povahy. Příčinou jejich významné úlohy v radikálových procesech je skutečnost, že peroxidická –O–O– vazba je poměrně lehce štěpitelná, přičemž výsledkem štěpení jsou reaktivní kyslíkaté radikály. Štěpení peroxidických vazeb je možné dosáhnout účinkem tepla, světelného záření nebo přidávkem vhodných homogenních či heterogenních katalyzátorů. Generované kyslíkaté radikály se vyznačují tendencí k odštěpení vodíku z nejrůznějších H - donorů. Výsledkem této reakce je na jedné straně zánik původního kyslíkatého radikálu, který je provázen generací radikálu nového typu. Stabilita těchto sekundárních radikálů bývá někdy natolik velká, že umožňuje jejich přímou detekci metodou EPR spektroskopie. Na druhé straně samotné primárně generované kyslíkaté radikály, často však také z těchto radikálů generované sekundární radikály, se vyznačují natolik vysokou reaktivitou, že jejich stacionární koncentrace v reakčním systému je velmi nízká. V tomto případě je potřebné aplikovat některou ze speciálních měřících technik EPR spektroskopie, především tzv. metodu spin-trappingu. Problematika detekce kyslíkatých radikálů z různých typů peroxidických sloučenin stejně jako následných radikálových produktů při jejich reakci s H-donory je námětem předložené diplomové práce.

2. CÍL PRÁCE

V rámci diplomové práce budou sledovány kyslíkaté radikály vznikající v průběhu rozkladu vybraných typů peroxidických sloučenin v přítomnosti vhodně zvolených homogenních resp. heterogenních katalyzátorů v nepolárních prostředích. Z peroxidických sloučenin budou rozkladu podrobeny některé typy diperoxidů (např. tzv. luperoxidy), hydroperoxydy, peroxykyseliny a jejich estery. Jako heterogenní katalyzátory rozpadu peroxidických vazeb budou použity některé typy oxidů (PbO_2 , CoO , PbO). Ve funkci homogenního katalyzátoru bude použit acetylacetonát kobaltnatý – $\text{Co}(\text{acac})_2$.

Katalytické metody budou vhodně kombinovány s metodami fotolytické generace. Ve funkci H–donorů budou použity vybrané látky ze skupiny substituovaných fenolů a také sekundárních aminů. Nosnou metodou, která povede k identifikaci radikálových meziproductů, bude EPR spektroskopie. Vzhledem k tomu, že je možné očekávat v mnoha případech detekci EPR spekter s bohatou hyperjemnou strukturou, předpokládá se, že při jejich interpretaci bude nutné aplikovat metodu spektrální simulace experimentálních spekter.

3. TEORETICKÁ ČÁST

3.1 EPR spektroskopie – účinný nástroj detekce volných radikálů

3.1.1 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 a je nutnou podmínkou aplikace EPR spektroskopie.

EPR spektroskopii 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 výpovědi o reaktivitě a molekulové struktuře [2].

3.1.2 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.

3.1.3 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 vláknech, ve vlně, v ozářených preparátech virů, bakterií, antibiotik a steroidů [2].

3.1.4 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].

3.1.4.1 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.

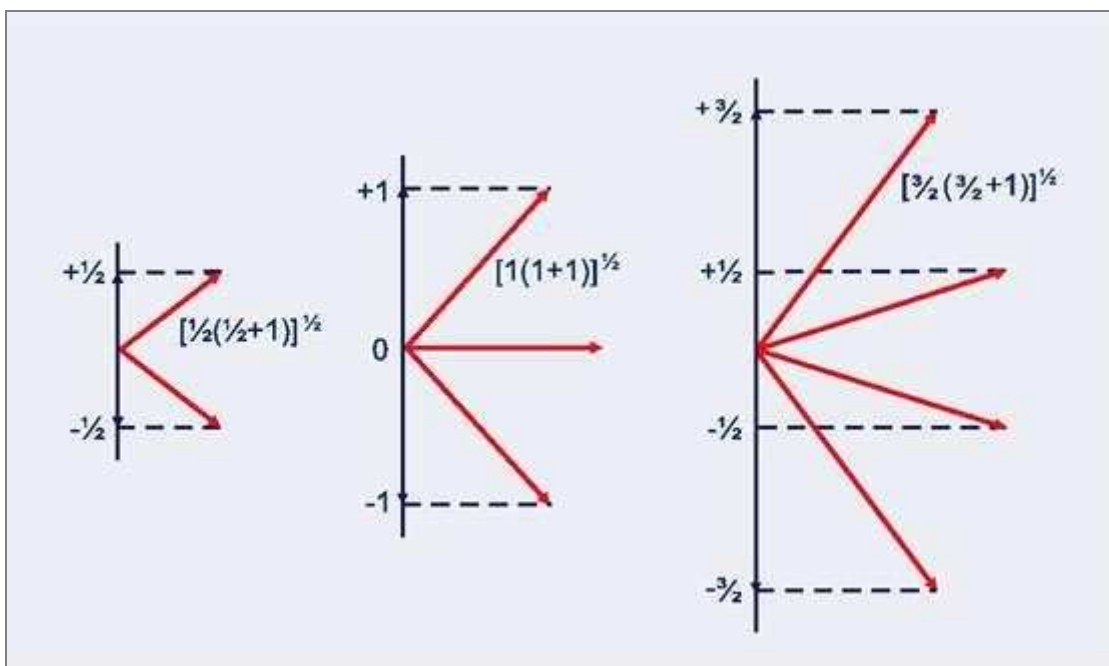
Spin (\vec{S}) je vnitřní moment hybnosti elektronu, je popsán pomocí kvantové teorie. Jeho velikost je daná vztahem:

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

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.



Obr. 1: 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].

Předpokládá se, 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 směru, 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:

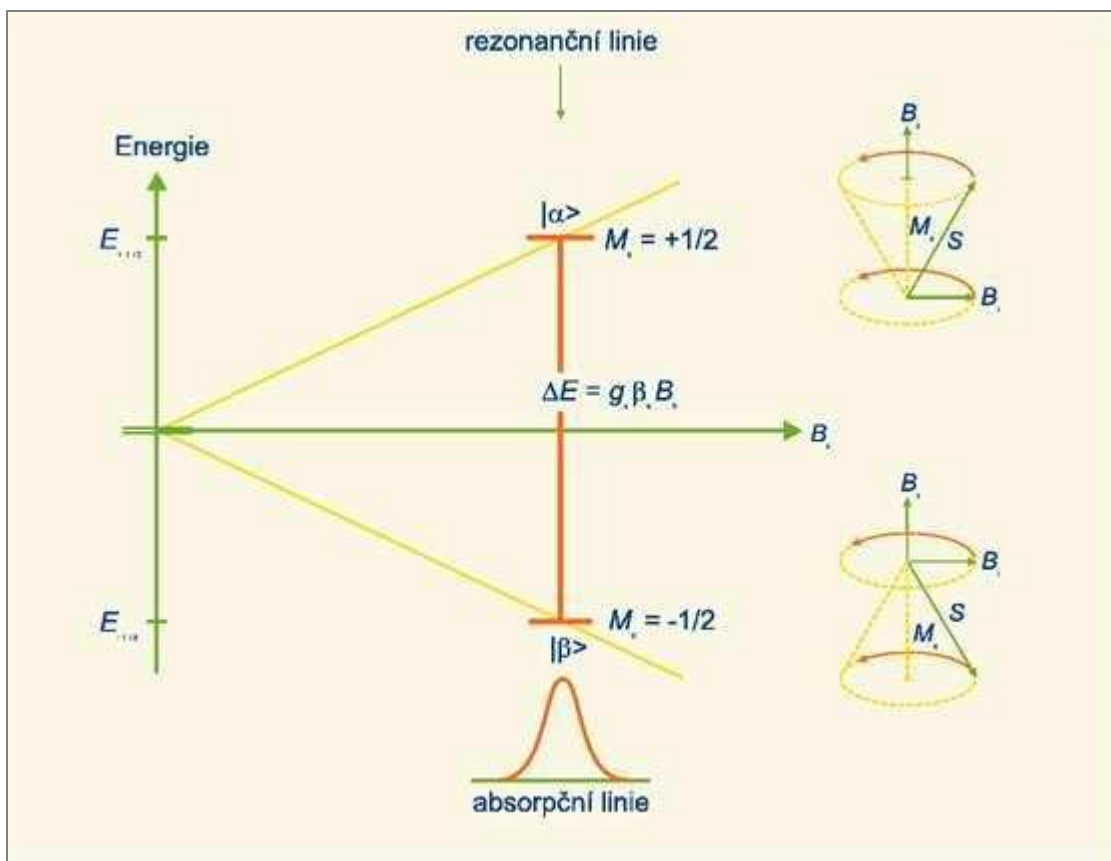
$$E_\alpha - E_\beta = \Delta E = g_e \beta_e \cdot \frac{1}{2} \cdot B - g_e \beta_e \cdot \left(-\frac{1}{2}\right) \cdot B = g_e \beta_e B = h\nu \quad (4)$$

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 ν [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**. Ta vyjadřuje, 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].



Obr. 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]

3.1.5 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 indukcí

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

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

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 setrvačnicku 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 $R-CH_2^\bullet$ 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].

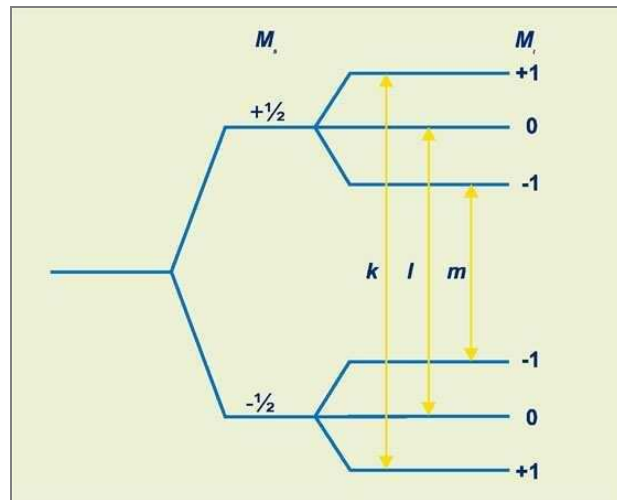
n ekvivalentních jader se spinem I dává obecně spektrum složené z $2nI + 1$ stejně vzdálených čar. Poměr intenzit čar v EPR spektru radikálu, který obsahuje n ekvivalentních jader se spinem $I = 1/2$, odpovídá koeficientům rozvoje $(1 + x)^n$ pro různá n . Pro jednodušší odvození se používá tzv. Pascalův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

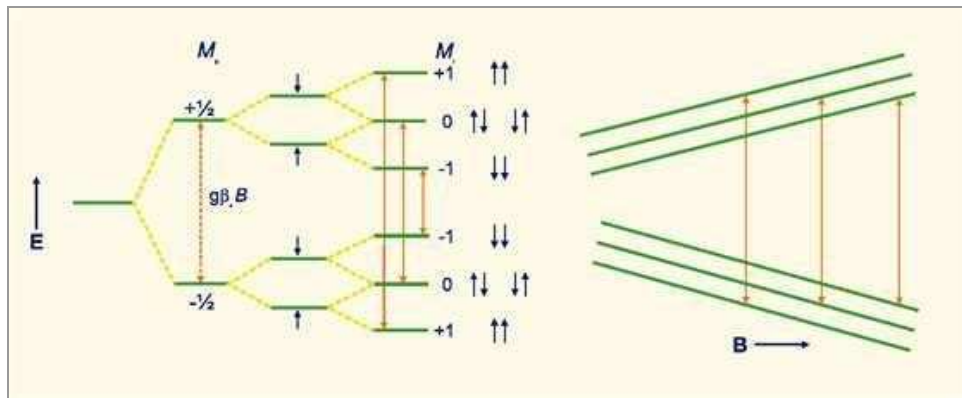
<u>Number of nuclei</u>		Spin = 1						
0							1	
1						1	1	
2					1	2	3	
3				1	3	6	7	
4			1	4	10	16	19	

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

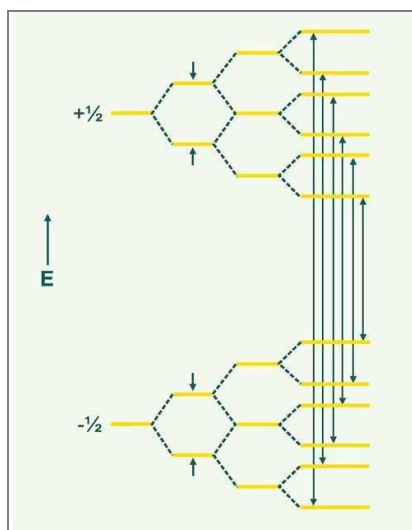
Pokud obsahuje radikál několik skupin vodíkových atomů a v každé této skupině je možné dané vodíky považovat za ekvivalentní, vede tato skutečnost ke znásobení počtu čar v EPR spektru. Složitá struktura EPR spekter se interpretuje pomocí porovnání experimentálních a simulovaných spekter [4].



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



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

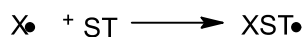


Obr. 6 - Energetické schéma vzniku tripletu dubletů [3]

3.2 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, vznikající stabilní radikál se nazývá spinový adukt. Celý proces adice je znám pod názvem spin-trapping. Spinový adukt se dále kumuluje v roztoku, až dosáhne koncentrace, při které je ho možno zaznamenat a identifikovat metodou EPR spektroskopie.

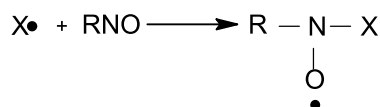
Samotný spin trap se nesmí v průběhu experimentu rozkládat. Musí být aktivní jen pro danou adici. Typickými spin trapy jsou nitrososloučeniny $R'N=O$ a nitrony $R'CH=N^+OR''$, které rychle adují nestabilní radikály za vytvoření stabilních nitroxylových radikálů. [6]

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 nebo nepolárních rozpouštědlech.

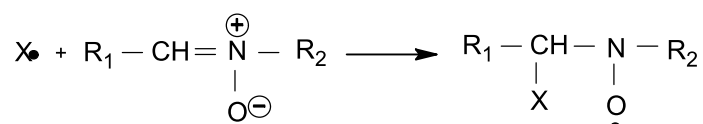
Pokud se používá spin trap na bázi nitrososloučeniny, jedná se o reakci nestabilního radikálu s NO skupinou podle Schématu 2:



(Schéma 2)

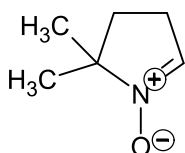
Spinový adukt RNOX• je charakteristický tím, že v jeho EPR spektru se ve velké většině případů přímo odrážejí vlastnosti radikálu X•. Ty se projevují v hyperjemné struktuře pozorovaných EPR spekter, na které se přímo podílejí atomy radikálu X•.

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 $-\text{CH}=\text{N}^+\text{O}^-\text{R}$, jejíž výsledkem je vznik stabilního nitroxylového radikálu podle Schématu 3:



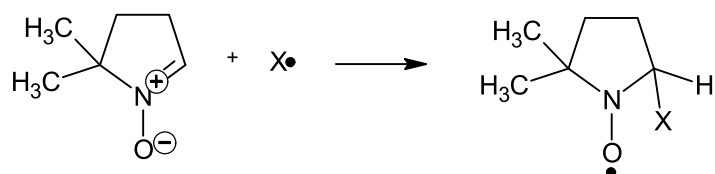
(Schéma 3)

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)

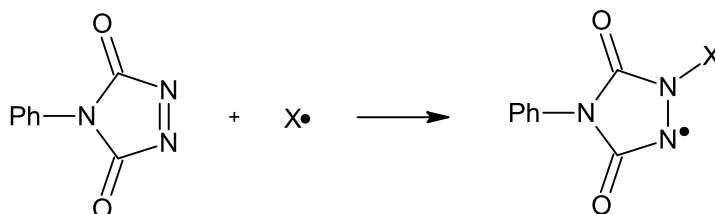
Ten reaguje s nestabilními radikály X• za tvorby stabilního aduktu (Schéma 5).



(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 $\text{HO}\cdot$, $\text{HO}_2\cdot$ radikálů a superoxidového kyslíku $\text{O}_2^{\cdot-}$.

Podstatně menší použití ve formě spin trapu nacházejí některé další skupiny látek, například cyklické diazosloučeniny. V tomto případě se jedná o adici reaktivního radikálu $\text{X}\cdot$ na dvojnou vazbu $\text{N}=\text{N}$, jejímž výsledkem je tvorba hydryzového 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 $\text{X}\cdot$.

3.3 Simulace

Experimentální EPR spektra obsahují velmi často velké množství čar, které vyplývá z jejich hyperjemné struktury. Simulace předpokládá, že experimentátor v důsledku toho, že sleduje konkrétní reakci, zhruba ví, 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 vnášejí 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:

- a) 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.
- b) 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)
- c) 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 pološířkou čáry [7]

3.4 Obecné vlastnosti studovaných typů radikálů

3.4.1 Vlastnosti kyslíkatých radikálů

Hodnota disociační energie kovalentní vazby v různých typech peroxidických sloučenin se nachází v rozsahu 30 – 40 kcal/mol, přičemž spodní hranice je typická pro diacylperoxy, zatímco horní hranice charakterizuje tuto hodnotu pro hydroperoxy a peroxykyseliny. Použitím vhodně zvolených redoxních činidel dochází k rozpadu těchto peroxidů na volné radikály. V případě iontů vyšší valence probíhá například rozpad hydroperoxidů podle rovnice (Schéma 7):



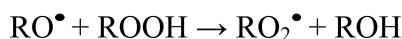
(Schéma 7)

Ionty nižší valence reagují s peroxidy podle schématu (Schéma 8):



(Schéma 8)

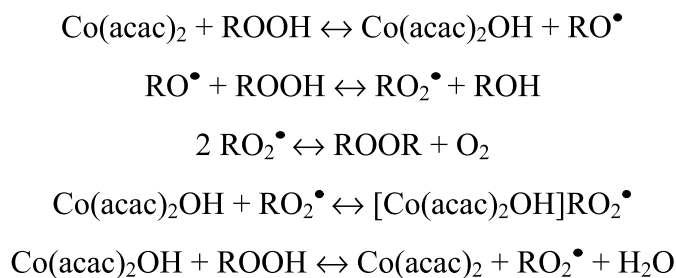
Při nadbytku ROOH v systému vznikající RO[•] radikály reagují podle rovnice (Schéma 9):



(Schéma 9)

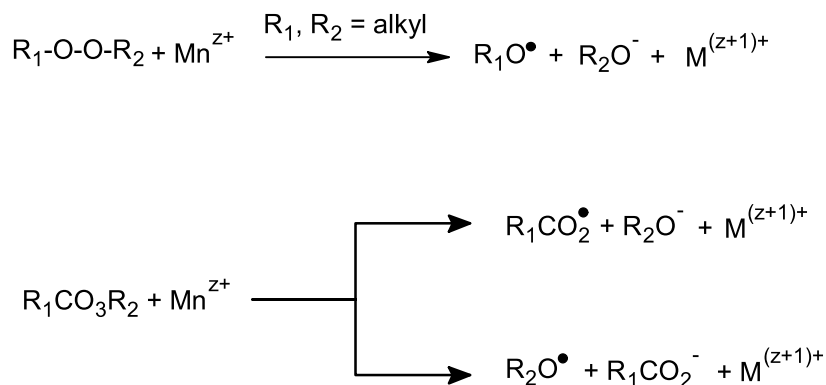
Peroxylové radikály jsou v tomto případě konečným produktem.

Přímá detekce vznikajících RO[•] resp. RO₂[•] radikálů je v důsledku jejich vysoké reaktivity prakticky nemožná. Proto jedinou cestou k jejich identifikaci je ozařování peroxidických sloučenin při nízkých teplotách. První experimenty směřující k identifikaci kyslíkatých radikálů vznikajících rozkladem peroxidů v přítomnosti kovových katalyzátorů byly realizovány tzv. průtokovou (flow) metodou ve vodním prostředí v systémech Ti³⁺ - H₂O₂, Fe²⁺ - H₂O₂, Ce⁴⁺ - H₂O₂ [8-12]. Přítomnost singletového EPR spektra ve všech studovaných systémech byla interpretována jako signál nikoliv volných, ale koordinačně vázaných HO[•] nebo také HO₂[•] radikálů. Objevuje se zde tedy myšlenka radikálových komplexů s přechodnými kovy. Tato myšlenka byla na začátku 70. let dále rozvinuta v publikacích Tkáče a spol. [13-14] V práci, jejímž námětem byl rozklad terc butyl hydroperoxidu s Co(acac)₂ byl pozorován vznik stabilního singletového EPR signálu s g = 2,0147, který je typickou hodnotou pro peroxylové RO₂[•] radikály. Vznik tohoto stabilního spektra byl opět přisouzen vzniku radikálového komplexu katalyzátoru s RO₂[•] radikálem, který se vyznačuje velmi vysokou životností v řádu několika hodin. Při zamrazení je možné tento komplex uchovávat po dobu několika týdnů. Tvorbu komplexu je možné popsat následujícím schématem (Schéma 10):



(Schéma 10)

Podobně jako probíhá rozklad hydroperoxidů s ionty přechodného mocenství, dochází ke vzniku kyslíkatých radikálů i při rozkladu diperoxidických sloučenin R_1OOR_2 (Schéma 11) [15]

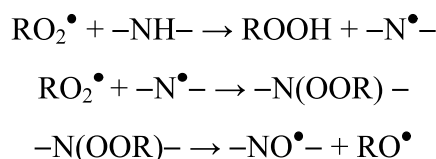


(Schéma 11)

I v tomto případě primárními produkty reakce jsou kyslíkaté radikály oxylového typu, které mohou reakcí s přebytečným peroxidem poskytovat peroxylové radikály.

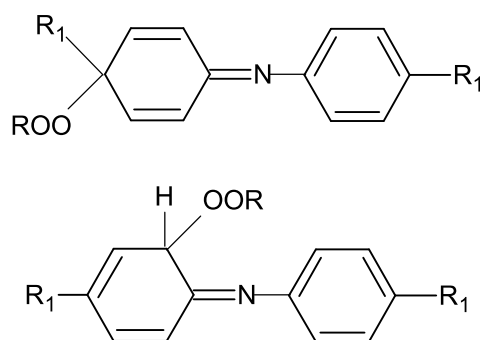
3.4.2 Vlastnosti nitroxylových radikálů

Nitroxylové radikály $\text{R}_1\text{-NO}^\bullet\text{-R}_2$ všeobecně představují jednu z nejstabilnějších skupin radikálů. Jednou z možných metod jejich přípravy je reakce nestabilních radikálů X^\bullet s nitrososloučeninami, která je základem nepřímého stanovení radikálů metodou tzv. spin-trappingu (viz. teoretická část). Jinou cestou vedoucí k nitroxylovým radikálům je oxidace sekundárních aminů peroxylovými radikály, která probíhá v souladu s obecně uznávaným mechanismem navrženým Thomasem [16] (Schéma 12):



(Schéma 12)

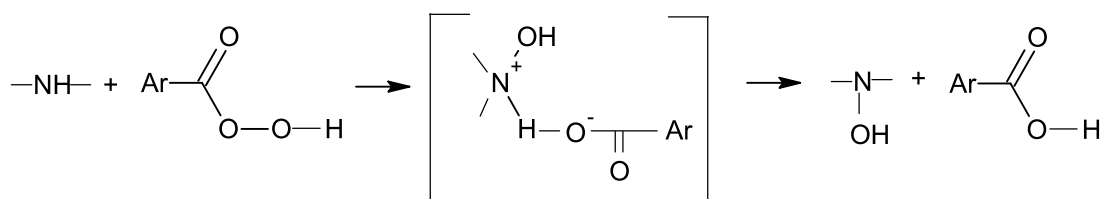
Při tomto způsobu generace nitroxylů se v první fázi reakce tvoří aminylové radikály $R_1-N^{\bullet}-R_2$, které v následujícím kroku rekombinují s další molekulou peroxy radikálu za tvorby přechodně vznikajícího peroxidu, který se velmi rychle rozkládá. Za těchto okolností jsou nitroxylové radikály jedinými stabilními radikálovými produkty pozorovanými v průběhu reakce. Paralelně vznikající alkoxylové radikály mohou následně vstupovat do radikálových reakcí, kterými může být například odštěpení H z NH skupiny sekundárního aminu nebo reakce RO^{\bullet} radikálů s hydroperoxydy za tvorby peroxylových radikálů. Uvedenému způsobu oxidace NH skupiny na NO^{\bullet} fragment nitroxylového radikálu podléhají nejen acyklické sekundární aminy, ale také aminy obsahující NH skupinu jako součást heterocyklického kruhu [17]. Pokud je některým ze substituentů R v sekundárních aminech R_1-NH-R_2 benzenové jádro, případně některý jiný aromatický kruh, mohou peroxylové radikály rekombinovat s molekulou aminylového radikálu $R_1-N^{\bullet}-R_2$ nejen přes dusík, ale také přes některou z mezomerních forem aminyly, u které se nepárový elektron nachází v para respektive ortho poloze benzenového jádra. Výslednými neradikálovými produkty jsou například při oxidaci difenylaminu s peroxylovými radikály sloučeniny typu [18] (Schéma 13):



(Schéma 13)

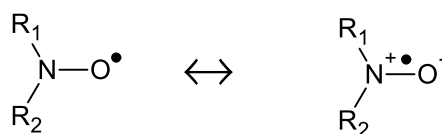
Dalšími možnými cestami přípravy nitroxylových radikálů jsou přímá oxidace příslušných hydroxyl aminů $R_1-NOH-R_2$, kdy se použijí redoxní činidla typu PbO_2 , MnO_2 a podobně. Jedná se zde o odštěpení vodíkového atomu v sérii dvou následných kroků. V prvním kroku dochází k odštěpení elektronu z volného elektronového páru na kyslíku za tvorby příslušného kation radikálu. Ve druhém kroku dochází k jeho deprotonizaci. V tomto směru se jedná o obdobnou reakci, ke které dochází při přeměně fenolů na příslušné fenoxylové radikály.

Často používaným způsobem přípravy nitroxylových radikálů je přímá reakce sekundárních aminů s peroxykyselinami [19], která probíhá přes přechodně vznikající hydroxylamin. Ten vzniká v reakčním systému podle schématu (Schéma 14):



(Schéma 14)

Již zmíněná relativně vysoká stabilita nitroxylových radikálů vyplývá ze specifického charakteru struktury nitroxylového fragmentu, kterou je možné popsat následovně (Schéma 15):



(Schéma 15)

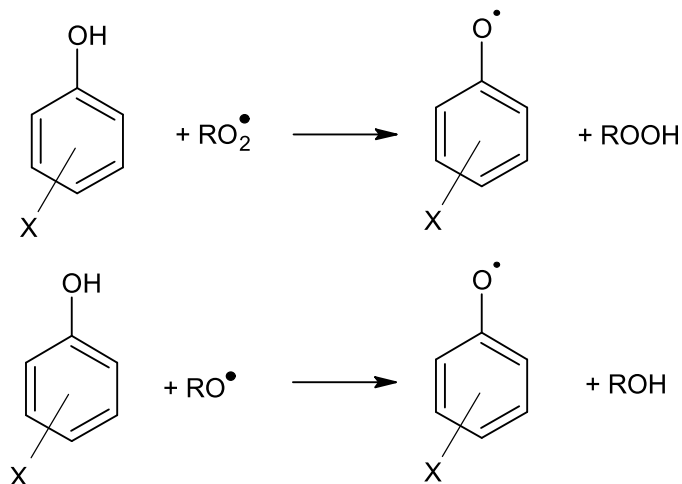
Rozdíly ve stabilitě v rámci skupiny nitroxylů vyplývají z charakteru substituentů R_1 , R_2 . Z tohoto pohledu vynikají vysokou stabilitou především dialkyl a diaryl nitroxily. Při EPR studiu vlastností diarylnitroxylů je možné prokázat také vliv substituentů na fenylových kruzích na tuto stabilitu. Stabilizující úlohu v tomto směru sehrávají především substituenty v para poloze [20]. Při substituci v ortho poloze fenylového jádra se výrazně projevují sterické efekty. Ty vedou k tomu, že zatímco v molekule nesubstituovaného difenyl nitroxylu jsou obě roviny fenylových kruhů koplanární s rovinou nitroxylového fragmentu (tedy dochází k ideální konjugaci v rámci celé molekuly radikálu), vnesením substituentů do ortho polohy dochází k vytočení roviny substituovaného fenylového kruhu. To má za následek vypojení tohoto kruhu z konjugace. Za těchto okolností se v EPR spektru prakticky nepozorují štěpení pocházející od atomů vytočeného fenylového kruhu.

Z EPR spektroskopického hlediska je důležité vzájemné porovnání EPR parametrů aminylových radikálů $R_1-N^\bullet-R_2$ a jim odpovídajících nitroxylových radikálů $R_1-NO^\bullet-R_2$. Obecnou vlastností v tomto směru je, že aminylové radikály se vyznačují při porovnání s analogickými nitroxylovými radikály nižší hodnotou základního dusíkového štěpení, která je vyvážena zvýšenými hodnotami štěpení pocházejících od substituentů R_1 , R_2 . To znamená, že v molekulách aminylových radikálů dochází k podstatně větší delokalizaci nepárového elektronu na substituenty R_1 , R_2 .

Řada nitroxylových radikálů se vyznačuje natolik zvýšenou stabilitou, že je možné tyto radikály izolovat jako čisté látky. Uvedenou vlastností se vyznačují nitroxylové radikály ze skupiny tetramethylpiperidin-N-oxylů. Jejich syntéza je založena na odštěpení vodíku z příslušných hydroxyl aminů. Radikály této struktury je možné zabudovat například do různých polymerních řetězců jako tzv. spinové značky. Na základě tvarů EPR spektra tohoto radikálu, které představuje pouze jednoduchý dusíkový triplet, je možné sledovat vlastnosti polymerních řetězců za různých podmínek. To umožňuje zejména charakterizaci intramolekulových pohybů v polymerních řetězcích (polysacharidy, bílkoviny, syntetické polymery). Kromě spinových značek na bázi tetramethylpiperidin N-oxidů se pro tyto účely používají také nitroxylové radikály odvozené od imidazolového kruhu [21]

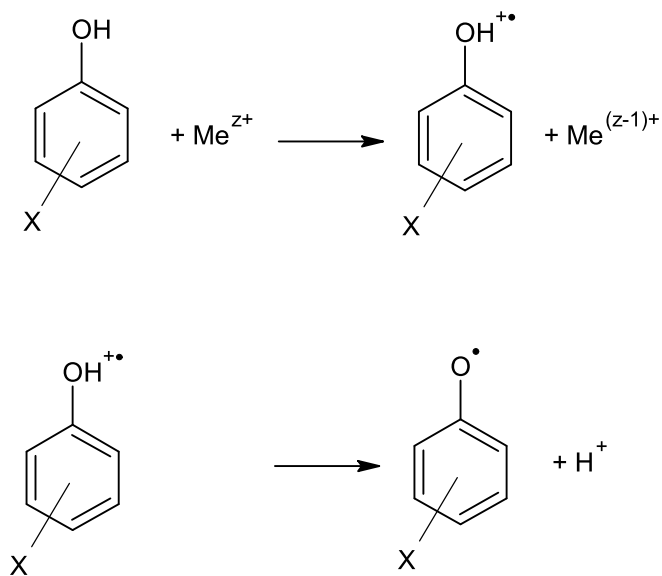
3.4.3 Vlastnosti fenoxylových radikálů

Fenoxylové radikály vznikají homolytickým štěpením OH vazby ve fenolech. Toto rozštěpení může nastat v průběhu S_{H2} reakce s některými typy radikálů (peroxy RO_2^\bullet , alkoxy RO^\bullet) podle mechanismu (Schéma 16):



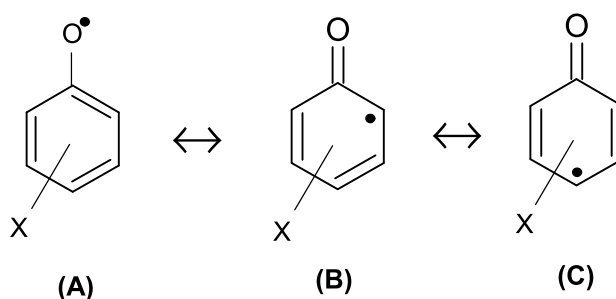
(Schéma 16)

Štěpení může nastat také v průběhu redoxního mechanismu za účasti vhodných oxidačních činidel. V tomto případě je reakčním meziproduktem kation radikál fenolu, který v následujícím kroku deprotonizuje (Schéma 17):



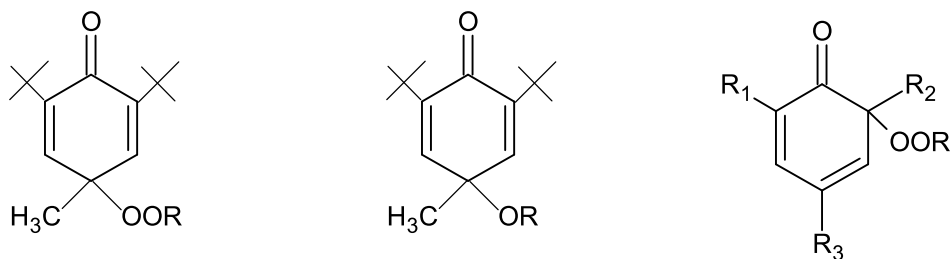
(Schéma 17)

Stabilita fenoxylových radikálů je velmi výrazně ovlivněná strukturou výchozího fenolu. Vysokou stabilitou se vyznačují fenoxylové radikály odvozené od fenolů se substituovanou ortho polohou. V tomto směru vynikají především fenoxylové radikály obsahující v ortho poloze objemné terc-butylové substituenty. Jejich efekt je natolik účinný, že 2,6–ditercbutyl-4R-fenoxylы představují jedny z nejstabilnějších radikálů v organické chemii. Podobnou úlohu stabilizačního faktoru sehrávají také další alkylové případně alkoxylové substituenty v ortho poloze. Například terc-butoxy skupina $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ [22]. I za těchto okolností je možné fenoxyl radikály považovat za podstatně stabilnější než jakékoliv kyslíkaté radikály, které obsahují na kyslík vázaný alkylový substituent (alkoxy radikály). Je to důsledek toho, že fenoxylové radikály patří do skupiny radikálů aromatických, u kterých dochází k výrazné delokalizaci nepárového elektronu, což je možné vyjádřit prostřednictvím několika mezomerních struktur (A, B, C) (Schéma 18):



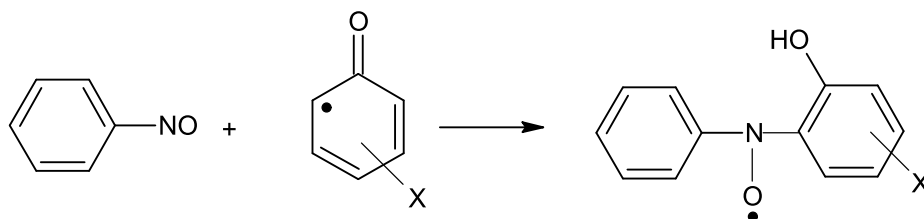
(Schéma 18)

Existence mezomerních struktur u fenoxylových radikálů je příčinou toho, že při oxidaci fenolů na fenoxylový radikál dochází ke vzniku velkého množství reakčních produktů, které jsou výsledkem vzájemné rekombinace fenoxylů v různých mezomerních formách. Tyto rekombinační reakce jsou v literatuře uváděny pod pojmy C-O a C-C coupling [23-24]. Existence mezomerních forem je rovněž příčinou toho, že například při oxidaci fenolů alkylperoxylovými nebo alkoxylovými radikály vzniká v prvním kroku fenoxylový radikál, který je schopen v následných stupních reakce reagovat s dalšími molekulami těchto radikálů ve své mezomerní formě. Tím dochází ke vzniku konečných neradikálových produktů chinoidního typu (Schéma 19):



(Schéma 19)

Právě tato schopnost fenolů vázat na sebe několik reaktivních kyslíkatých radikálů je příčinou jejich využití ve formě antioxidantů [25]. Schopnost fenoxylových radikálů vstupovat do následných reakcí v různých mezomerních formách byla dokázána také při jejich adici na nitroso skupinu, která je základem jejich nepřímé detekce metodou spin-trappingu. Bylo dokázáno [26], že tato adice u fenoxylových radikálů s volnou nebo částečně substituovanou polohou částečně probíhá v ortho poloze fenoxylu (mezomerní forma B) (Schéma 20).



(Schéma 20)

Vznikající adukt mající charakter derivátu difenylnitroxylu může v následných krocích podléhat vnitřní cyklizaci tehdy, jestliže ortho poloha nitroso sloučeniny neobsahuje žádný substituent. Výslednými produkty jsou v tomto případě fenoxyzín-10-oxylové radikály.

4. EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

4.1 Použité chemikálie

Použité peroxidické sloučeniny

Terbutylhydroperoxid (TBHP), diterbutylperoxid (DTBP), kumenhydroperoxid (KHP), terbutylperoxybenzoát (TBPB) byly komerčními produkty firmy Fluka. Použité Luperoxy 101, 256 a 531 byly komerčními produkty firmy Arhema Inc. Pro účely měření nebyly tyto chemikálie dodatečně čištěny.

Spin trapy

Pro nepřímou detekci radikálových meziproduktů byl použit nitrosobenzen p.a. (NB) firmy Aldrich

Iniciátory rozkladu peroxidů

Byla použita následující činidla: PbO₂ p.a. (Aldrich), CoO p.a. (Aldrich), PbO p.a. (Aldrich).

Rozpouštědla

EPR experimenty byly realizovány v organických rozpouštědlech čistoty p.a.. Byla použita tato rozpouštědla: toluen (Fluka), chloroform (Fluka), cyklohexan (Fluka).

Na testování oxidační schopnosti generovaných kyslíkatých radikálů z peroxidu byly použity vybrané typy fenolů a sekundárního aminu. Komerčními produkty byly 2,6–diterbutyl–4–metylfenol (2,6DTB4MF) od firmy Aldrich, difenylamin od firmy Lachema. Parabisfenol (Santnox R) byl syntetizován na Ústavu makromolekulární chemie AVČR.

4.2 Použité postupy

4.2.1 Rozklad peroxidických sloučenin

K 10⁻² M roztoku spin trapy (NB) byla přidána peroxidická sloučenina tak, aby molární poměr spin trap : peroxid \cong 1 : 1. 0,4 ml vzniklého roztoku byly přeneseny do EPR kyvety. K roztoku binární směsi bylo přímo v EPR kyvetě přidáno cca 10 mg iniciátoru rozkladu. Vzniklá suspenze (složky se nerozpouští – CoO, PbO₂) byla probublána dusíkem po dobu cca 10 s. Následně byl roztok v kyvetě přenesen do EPR spektrometru a odměřen za laboratorní teploty.

4.2.2 Generace fenoxylů resp. nitroxylů radikálovými produkty rozpadu peroxidických sloučenin

K 10⁻² M roztoku příslušného fenolu nebo sekundárního aminu byla přidána peroxidická sloučenina tak, aby molární poměr fenol nebo sekundární amin : peroxid \cong 1 : 1. 0,4 ml vzniklého roztoku byly přeneseny do EPR kyvety. K roztoku binární směsi bylo přímo v EPR kyvetě přidáno cca 10 mg iniciátoru rozkladu. Vzniklá suspenze byla probublána dusíkem po dobu cca 10 s. Následně byl roztok v kyvetě přenesen do EPR spektrometru a odměřen za laboratorní teploty.

4.3 Použité přístroje

EPR spektra byla měřena na přístroji Mini Scope MS 300 od firmy Magnetech (Německo). Simulace experimentálních spekter byla prováděna pomocí simulačního programu SimFonia.

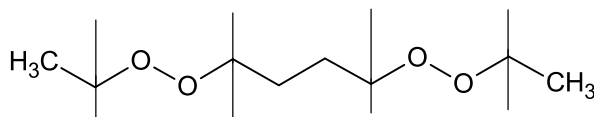
5. VÝSLEDKY A DISKUZE

Rozklad peroxidických sloučenin, ke kterému dochází pod vlivem účinků nejrůznějších faktorů (záření, teplo, přítomnost katalyzátorů) představuje jeden z významných typů radikálových reakcí. Výsledkem tohoto rozkladu jsou totiž reaktivní kyslíkaté radikály, které mohou iniciovat celou řadu následných reakcí. Z těchto reakcí nejvýznamnější úlohu sehrávají ty reakce, při kterých tyto kyslíkaté radikály reagují s různými typy H-donorů tedy látek schopných uvolňovat vodíkový atom. Tento přenos vodíku z H-donorů na kyslíkaté RO_2^\bullet nebo RO^\bullet radikály ($\text{R} = \text{H}$, alkyl) je základem mnoha významných procesů probíhajících v přírodě. U látek obsahujících CH vazby (např. různé typy polymerů) vyvolává tento typ reakce řetězové reakční mechanismy, kterých konečným výsledkem je destrukce materiálu a tím ztráta jeho původních vlastností. Kyslíkaté radikály mají významnou úlohu také v procesu stárnutí živých organismů, které je z velké míry založeno na odštěpení vodíkových atomů z lipidů jako součástí buněčných membrán. Na principu odštěpení vodíku z H-donorů je rovněž založeno působení fenolických a aminických antioxidantů. V tomto případě však dochází v důsledku abstrakce H z OH nebo NH vazeb k eliminaci těchto kyslíkatých radikálů, jelikož tímto způsobem generované fenoxylové případně dusíkaté radikály představují relativně nereaktivní částice.

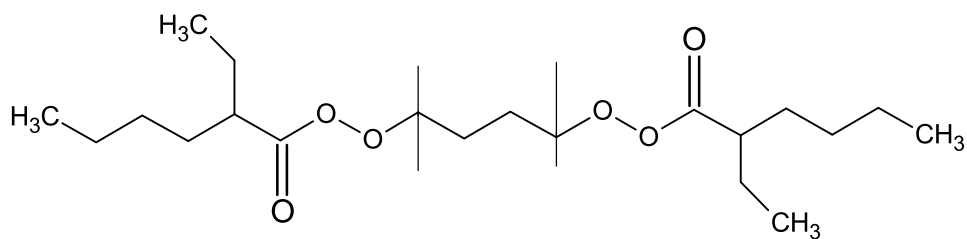
V rámci diplomové práce byl sledován rozklad několika typů peroxidických sloučenin s cílem identifikovat generované kyslíkaté radikály metodou EPR spektroskopie za použití techniky spin-trappingu. V důsledku vysoké reaktivity studovaných radikálů se totiž nedá očekávat jejich detekce přímou metodou. Následně byly prováděny experimenty, ve kterých byly peroxidické sloučeniny rozkládány za přítomnosti vybraných typů H donorů (fenoly, sek. amin) za účelem prošetření možnosti přenosu vodíku na generované radikály, jehož výsledkem je vznik stabilních sekundárních radikálů.

5.1 Luperoxidy

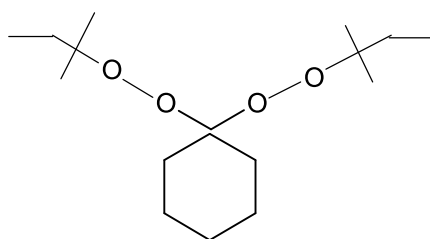
V rámci diplomové práce byly studovány tři typy tzv. luperoxidů, které jsou známy jako tepelné iniciátory polymerací. Vyskytují se pod obchodními názvy Luperox 101 (**1a**), Luperox 256 (**1b**) a Luperox 531 (**1c**)



(Luperox 101- **1a**)



(Luperox 256 – **1b**)



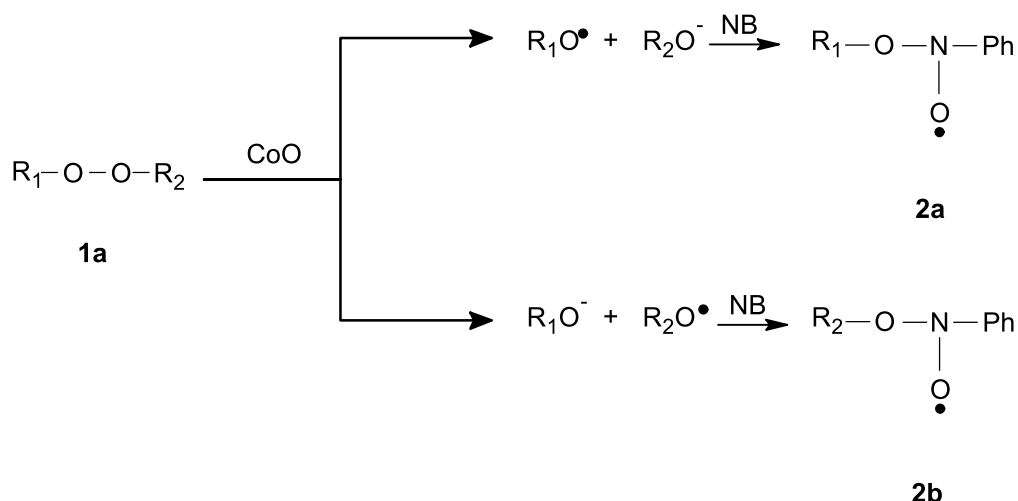
(Luperox 531 – **1c**)

Studium rozkladu těchto luperoxidů bylo v první fázi experimentální práce provedeno v přítomnosti některých typů kovových sloučenin na bázi Pb^{4+} , Pb^{2+} a Co^{2+} .

5.1.1 Luperox 101

System s CoO

Při rozkladu Luperoxu 101 (**1a**) ($\text{R}_1\text{-O-O-R}_2$) na povrchu oxidu kobaltnatého se pozoruje EPR spektrum uvedené na Obr. 1. Toto EPR spektrum se sice vyznačuje silnou absorpcí na širokém poli (Obr. 2), nicméně v oblasti typické pro rezonanci volných radikálů je možné identifikovat signál aduktu s následujícími parametry: $1 \times a_{\text{N}}(\text{NO}) = 1,459 \text{ mT}$; $3 \times a_{\text{H}}(\text{o, p}) = 0,300 \text{ mT}$; $2 \times a_{\text{H}}(\text{m}) = 0,098 \text{ mT}$. Tyto EPR parametry zejména však vysoká hodnota dusíkového štěpení jednoznačně dokumentují, že na povrchu CoO dochází k rozpadu peroxidické vazby luperoxidu, vzniku RO^\bullet radikálu a jeho následné adici na NB (nitrosobenzen) za tvorby aduktu tohoto typu radikálu. Vzhledem k obecné struktuře Luperoxu 101 $\text{R}_1\text{-O-O-R}_2$ přicházejí do úvahy dva možné mechanismy adice alkoxylových radikálů na NO skupinu spin trapu (Schéma 21), vedoucí k aduktům **2a**, **2b**.

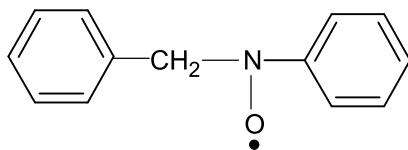


(Schéma 21)

Na základě toho, že substituenty R_1 a R_2 mají charakter alkyly, není možné očekávat odlišnost parametrů v radikálových aduktech **2a** a **2b**. Znamená to tedy, že tyto dva adukty jsou z EPR hlediska nerozlišitelné. EPR spektrum radikálového aduktu je možné detekovat i po čase 1 hodiny od jeho přípravy, i když s narůstajícím časem je toto spektrum kombinováno s EPR spektry radikálů pocházejících z následných reakcí.

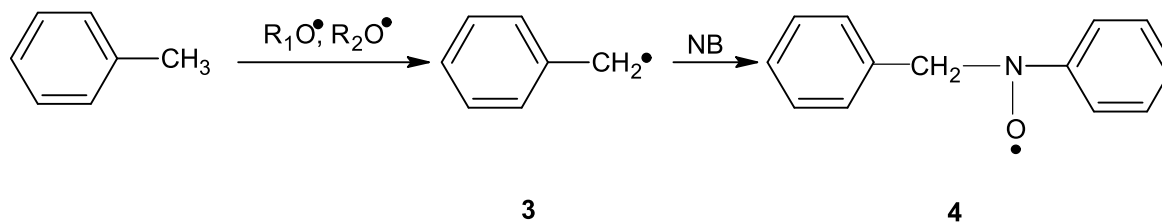
System s PbO_2

Pokud byl jako katalyzátor rozkladu použit PbO_2 , bylo bezprostředně po jeho přidavku k toluenovému roztoku peroxidu a NB pozorováno EPR spektrum uvedené na Obr. 3a. Analýza tohoto EPR spektra prokázala, že adovanou částicí je benzylový radikál (**3**) pocházející z rozpouštědla, tedy že se jedná o radikálový adukt (**4**). Spektrum bylo simulováno (Obr. 3b) s následujícími parametry: $1 \times a_N(\text{NO}) = 1,023 \text{ mT}$; $2 \times a_H(\text{CH}_2) = 0,550 \text{ mT}$; $3 \times a_H(\text{o, p}) = 0,263 \text{ mT}$; $2 \times a_H(\text{m}) = 0,092 \text{ mT}$.



(radikálový adukt **4**)

Jelikož se při porovnávacích EPR měřeních v systému bez peroxidu pozoruje jenom velmi malá koncentrace tohoto typu radikálu, což znamená, že PbO_2 neinicuje v pozorovatelné míře rozpad CH_3 vazby v toluenu, je možné vznik benzylových radikálů interpretovat jako důsledek působení kyslíkatých radikálů na rozpouštědlo, tedy že ke vzniku benzylových radikálů dochází v převážné míře v důsledku reakce R_1O^\bullet resp. R_2O^\bullet s rozpouštědlem (Schéma 22).



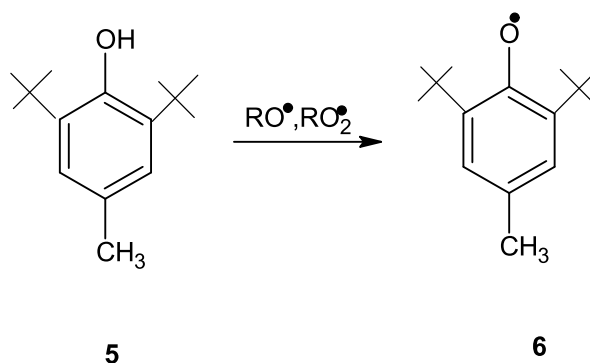
(Schéma 22)

System s PbO

Při rozkladu peroxidické sloučeniny **1a** v přítomnosti PbO nebylo bezprostředně po smíchání reakčních komponent pozorováno EPR spektrum radikálového aduktu.

System s 2,6DTB4MF + CoO

Důkaz tvorby kyslíkatých radikálů byl potvrzen také v experimentech, při kterých byl do toluenového roztoku Luperoxu 101 přidán 2,6DTB4MF (**5**). Po přidavku CoO k tomuto roztoku bylo pozorováno bezprostředně po smíchání EPR spektrum volného fenoxylového radikálu (**6**) (viz. Obr.10a, 10b), které je důkazem odštěpení protonu z fenolické OH skupiny v souladu s mechanismem (Schéma 23):



(Schéma 23)

Tento signál s časem klesá, což může být důsledek rekombinace primárního fenoxylu s dalšími kontinuálně generovanými RO• resp. RO₂• radikály [25]

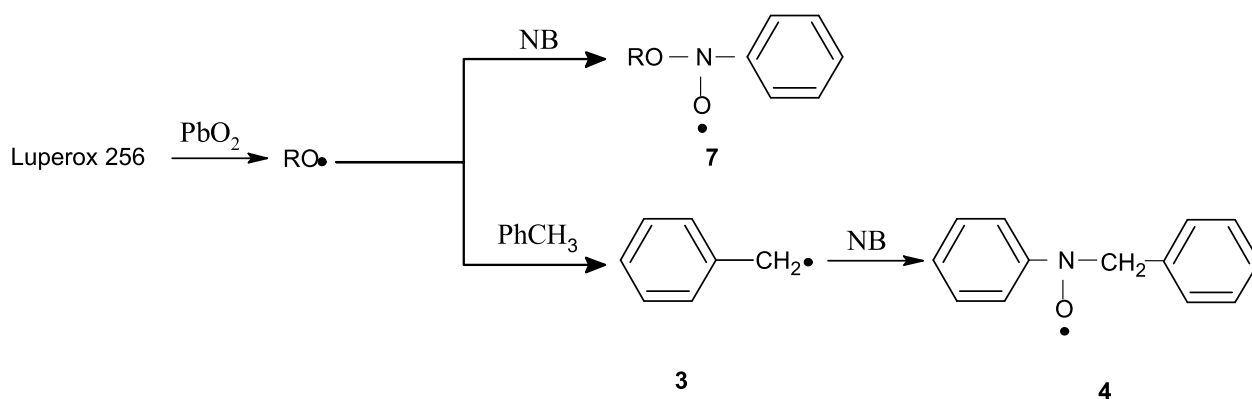
5.1.2. Luperox 256

System s CoO

Při rozkladu Luperoxu 256 s CoO v přítomnosti NB se sice pozoruje EPR spektrum, ve kterém je zastoupeno více složek, nicméně je jasné, že v tomto spektru je výrazně zastoupen signál pocházející od aduktu kyslíkatých radikálů s NB (7) s vysokou dusíkovou štěpící konstantou. Byly zjištěny tyto parametry: $1 \times a_N(\text{NO}) = 1,452 \text{ mT}$; $3 \times a_H(\text{o, p}) = 0,289 \text{ mT}$; $2 \times a_H(\text{m}) = 0,091 \text{ mT}$ (Obr. 4). Tento signál lze pozorovat v relativně vysoké koncentraci několik hodin. Po čase 24 hodin je však úplně nahrazen novým EPR signálem nitroxylového radikálu, který v důsledku podstatně nižší hodnoty dusíkového štěpení nemá charakter aduktu s kyslíkatými radikály. Jeho interpretace zůstává otevřeným problémem.

System s PbO₂

Při rozkladu Luperox 256 s PbO₂ v přítomnosti NB se bezprostředně po přípravě pozoruje EPR spektrum (uvedené na Obr. 5), ve kterém jsou vedle sebe zastoupeny EPR signály aduktu kyslíkatých radikálů (7) a aduktu benzylových radikálů (4), což znázorňuje Schéma 4:



(Schéma 24)

To představuje rozdíl proti experimentům s Luperoxidem 101, kdy jediným pozorovaným produktem bezprostředně po generaci byl adukt radikálů benzylových. I v tomto případě je však možné předpokládat, že benzylové radikály nejsou v systému vzniklé odštěpením vodíku z methylu účinkem PbO₂, ale v důsledku ataku methylové skupiny kyslíkatými radikály.

System s PbO

Reakce Luperoxidu 256 v přítomnosti PbO a NB vede k detekci relativně malé koncentrace aduktů kyslíkatých radikálů s typickou hodnotou dusíkového štěpení $1 \times a_N(\text{NO}) = 1,445 \text{ mT}$.

System s 2,6DTB4MF

Experimenty, při kterých byl rozklad Luperoxu 256 proveden v přítomnosti 2,6DTB4MF za použití CoO, prokázaly, na rozdíl od Luperox 101, podstatně nižší koncentraci

generovaných fenoxylových radikálů. To může být způsobeno tím, že kyslíkaté radikály vznikající rozkladem Luperoxu 256 v prvním kroku sice generují reakci s 2,6DTB4MF příslušný fenoxylový radikál, v následných krocích však tento radikál zřejmě reaguje s dalšími kyslíkatými radikály rekombinací, čímž se jeho koncentrace v systému snižuje.

5.1.3 Luperox 531

Obecným znakem experimentů, při kterých byl rozkládán Luperox 531 je, že v porovnání s předtím studovanými Luperoxy 101 a 256 rozklad této peroxidické sloučeniny v přítomnosti NB za použití různých činidel nevede k registraci EPR spekter, ve kterých by evidentně byly přítomny signály aduktů kyslíkatých radikálů. Tato skutečnost je demonstrována na Obr. 6. Z tohoto EPR spektra se dá pouze usuzovat ze vzdálenosti mezi první a poslední linií ve spektru tzn. z celkové šířky spektra, že jedním z aduktů přítomným ve spektru je adukt benzylových radikálů od rozpouštědla (toluenu) (sloučenina **4** v předchozím textu). Celková šířka je zde totiž 4,2 mT, což je typická hodnota pro tento typ aduktu. Tato situace je typická nejen pro rozklad Luperoxu 531 s CoO ale i s PbO₂ (Obr.7). EPR signály s PbO jsou velmi slabé a neumožňují žádné úvahy o struktuře.

Generaci kyslíkatých radikálů se nicméně podařilo prokázat při rozkladu Luperoxidu 531 v přítomnosti 2,6DTB4MF, kdy v průběhu několika minut dochází k zřetelnému nárůstu EPR signálu 2,6DTB4M fenoxylu.

5.1.4 Ozařování

Systémy Luperox 101 + NB, Luperox 256 + NB, Luperox 531 + NB

V rámci studia vlastností luperoxidů byly rovněž provedeny experimenty, při kterých byly tyto látky ozařovány v toluenových roztocích v přítomnosti NB. Při těchto experimentech se pouze v přítomnosti Luperoxu 101 podařilo prokázat vznik aduktů kyslíkatých radikálů s NB s typickým základním dusíkovým štěpením $a_N(\text{NO}) = 1,4 \text{ mT}$. Signál aduktu je zřetelný až po několika minutách ozařování (Obr. 9). Jeho další štěpící konstanty jsou následující: $a_H(\text{CH}_3) = 1,07 \text{ mT}$; $a_H(\text{m}) = 0,18 \text{ mT}$. Zatímco bezprostředně po zahájení ozařování pozorovaný EPR signál (Obr. 8) v důsledku nízké hodnoty základního dusíkového štěpení není možné v žádném případě přisoudit aduktům kyslíkatých radikálů.

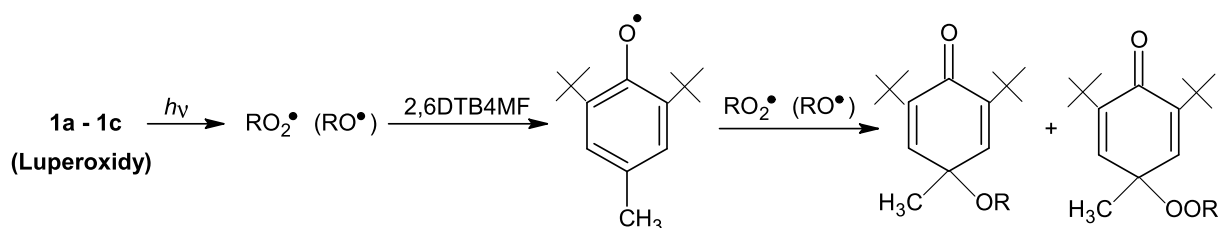
Ve zbývajících případech (Luperox 256, Luperox 531) ozařovací experimenty vedly pouze ke směsným EPR spektrům, kterých interpretace zůstává otevřeným problémem.

Systémy Luperox 101 + 2,6DTB4MF v toluenu, Luperox 101 + 2,6DTB4MF + NB v toluenu

Nejdříve byly provedeny experimenty, při kterých bylo prokázáno, že čistý fenol neposkytuje při svém ozařování v toluenovém roztoku žádný EPR signál. Při ozařování toluenového roztoku Luperoxu 101 v přítomnosti 2,6DTB4MF se pozoruje výrazný signál příslušného fenoxylového radikálu **6** (10a, 10b), kterého koncentrace se však s délkou ozařování snižuje. Pokud však bylo ozařování v systému 2,6DTB4MF + Luperox 101 provedeno v přítomnosti NB, evidentně dochází k tomu, že generované kyslíkaté radikály přednostně reagují s NB na úkor reakce s fenolickou OH skupinou. Výsledkem je potom skutečnost, že v EPR spektru výrazně dominuje signál aduktu kyslíkatých radikálů (Obr. 11)

Systémy Luperox 256 + 2,6DTB4MF v toluenu, Luperox 531 + 2,6DTB4MF v toluenu

Ozařování Luperoxů 256 a 531 vedlo v přítomnosti fenolu k podobným výsledkům, jaké byly pozorovány u Luperoxu 101. To znamená, že bezprostředně v prvních okamžicích po ozáření dochází k nárůstu EPR signálu fenoxylových radikálů (6), jejichž koncentrace však v následujících minutách (5 – 10 min) ozařování klesá až na nulovou hodnotu. Tento trend prokázaný u všech studovaných luperoxidů je možné vysvětlit na základě toho, že ihned po zapojení ozařovací aparatury kyslíkaté radikály jako produkty rozkladu peroxidické vazby atakují OH skupinu fenolu, v následujících fázích reakce však primárně generované fenoxylové radikály podléhají rekombinaci s kyslíkatými radikály za vzniku neradikálových produktů (Schéma 25).

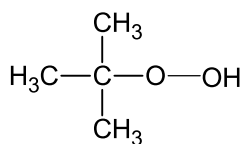


(Schéma 25)

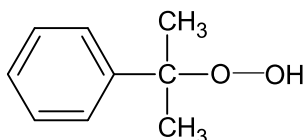
Ozařovací experimenty byly také provedeny za stejných experimentálních podmínek v přítomnosti chloroformu jako rozpouštědla. Zde se však ukázalo, že tento přístup není z pohledu cíle experimentu (tzn. prokázání schopnosti fotolyticky generovaných kyslíkatých radikálů generovat radikály fenoxylového typu) velmi výhodným. Ukazuje se, že v tomto případě pravděpodobně dochází ke generaci trichlormethylových radikálů z chloroformu, které podobně jako kyslíkaté radikály mohou odštěpovat vodík z fenolické OH vazby. Z uvedeného důvodu se např. pozoruje vysoký nárůst fenoxylových radikálů již při pouhém ozařování 2,6DTB4MF v chloroformovém roztoku.

5.2 Jiné typy peroxidů

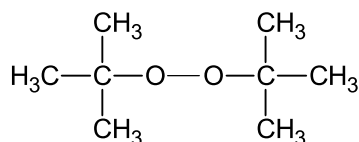
V rámci diplomové práce byly kromě peroxidických sloučenin ze skupiny luperoxidů sledovány rovněž radikálové produkty vznikající rozpadem jiných typů peroxidických sloučenin. Byly použity následující typy peroxidů (8): Tercbutylhydroperoxid (TBHP), ditercbutylperoxid (DTBP), kumenhydroperoxid (KHP), tercbutylperoxybenzoát (TBPB). Uvedené peroxidy byly rozkládány na povrchu CoO.



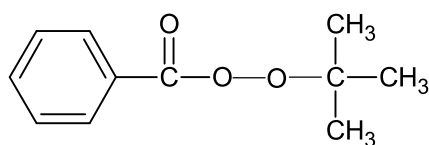
(TBHP – 8a)



(KHP – 8b)



(DTBP – 8c)



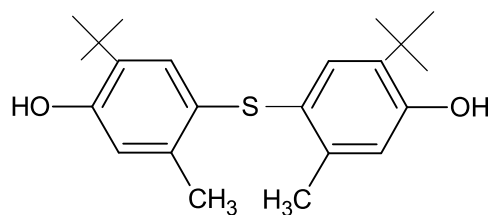
(TBPB – 8d)

5.2.1 Reakce s TBHP

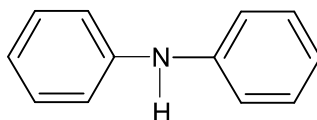
Při rozkladu TBHP s CoO v toluenovém roztoku se pozoruje EPR spektrum uvedené na Obr. 12a. Toto spektrum bylo simulováno (Obr. 12b) s následujícími parametry: $a_N(\text{NO}) = 1,452 \text{ mT}$; $a_H(\text{o,p}) = 0,281 \text{ mT}$; $a_H(\text{m}) = 0,11 \text{ mT}$. Tyto parametry jednoznačně dokumentují, že v průběhu rozkladu TBHP se tvoří peroxylové resp. alkoxylové radikály v souladu s mechanismem uvedeným v rámci teoretické části (Schéma 8) resp. ((Schéma 9). V těchto schématech jsou produkty rozpadu hydroperoxidů uvedeny jako alkoxylové radikály v prvním kroku resp. peroxylové radikály ve druhém kroku. EPR spektrum však poskytuje pouze jeden typ aduktu, což je možné vysvětlit identickými štěpicími konstantami pro peroxylový stejně jako alkoxylový radikál.

Systemy s difenylaminem a parabisfenolem (Santonox R)

Generace kyslíkatých radikálů byla sledována také při použití některých typů H donorů ze skupiny fenolu (parabisfenol Santonox R - 9) nebo sekundárních aminů (difenylamin – 10).

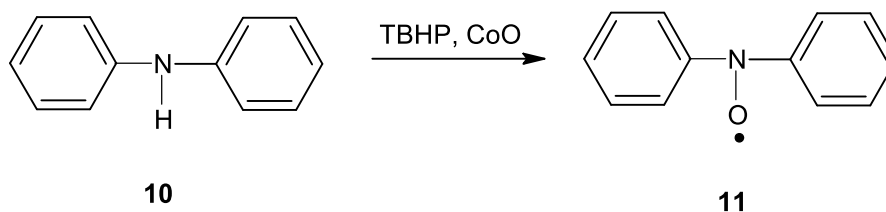


(parabisfenol Santonox R – 9)



(difenylamin – 10)

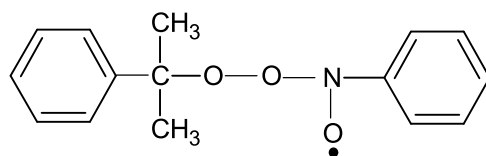
Zatímco při přidavku CoO do systému obsahujícího peroxid a fenol se nepozoroval žádný EPR signál, přidavek k systému TBHP + difenylamin vedl k několikanásobnému nárůstu koncentrace difenylnitroxylu v souladu se schématem (Schéma 26). Charakter tohoto radikálu byl potvrzen jeho simulací se štěpícími konstantami: a_N (NO) = 0,988 mT; $6 \times a_H$ (o, p) = 0,18 mT; $4 \times a_H$ (m) = 0,09 mT. (Obr. 13)



(Schéma 26)

5.2.2 Reakce s KHP

Rozklad KHP s CoO probíhá podle analogického mechanismu jako u TBHP. I v tomto případě se u přidavku NB tvoří adukt kumenperoxylových radikálů (**12**), který kromě základního dusíkového štěpení a štěpení od protonů fenylového kruhu neobsahuje žádná dodatečná štěpení. V porovnání s EPR parametry aduktu tercbutylperoxylových radikálů se pozoruje nižší konstanta základního dusíkového štěpení a_N (NO) = 1,174 mT (a_H (o,p) = 0,240 mT; a_H (m) = 0,090 mT - Obr. 14) Tuto skutečnost je možné objasnit tím, že součástí adovaného kyslíkatého radikálu je fenylový kruh, který může odčerpávat značnou část elektronové hustoty z dusíku.



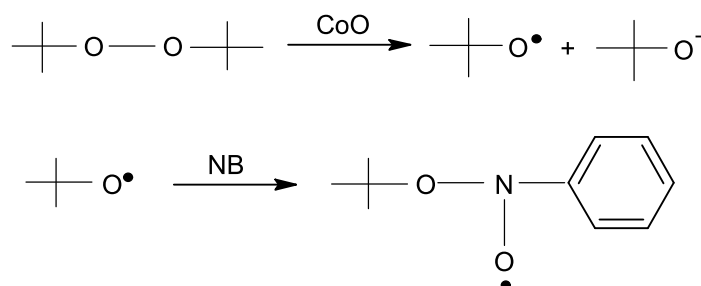
(adukt kumenperoxylových radikálů **12**)

Při rozkladu KHP s CoO v přítomnosti parabifenolu Santonoxu R nebo difenylaminu dochází ke stejnému efektu jako v případě TBHP. Zatímco v případě s bisfenolsantonoxem R se nepodařilo prokázat vznik příslušných fenoxylových radikálů, v případě difenylaminu byla generována vysoká koncentrace difenylnitroxylu (**11**).

5.2.3 Reakce s DTBP

Systém DTBP + NB + CoO

Při rozkladu DTBP s CoO v cyklohexanu byl za použití NB jako spin trappu jednoznačně prokázán vznik aduktů kyslíkatých radikálů **13** (Schéma 27) s charakteristickou dusíkovou štěpící konstantou $a_N(\text{NO}) = 1,423 \text{ mT}$.

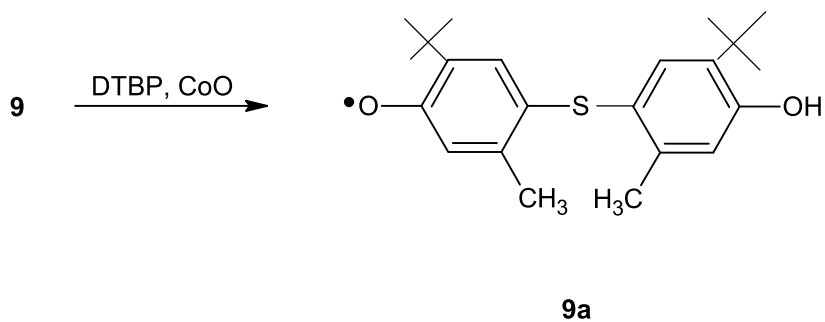


(Schéma 27 – adukt **13**)

Uvedený experiment provedený v toluenovém roztoku sice vedl ke stejnému typu spektra (triplet–kvartet–triplet), avšak s nižší konstantou dusíkového štěpení $a_N(\text{NO}) = 1,1 \text{ mT}$. Za těchto okolností není při reakci v toluenu možné generovaný radikál přisoudit aduktu kyslíkatých radikálů, ale pouze aduktu některého z následných radikálů jako produktů reakce kyslíkatých radikálů s rozpouštědlem.

Systém se Santonoxem R

V přítomnosti Santonoxu R byl po přidavku CoO pozorován slabý nárůst v koncentraci odpovídajícího fenoxylového radikálu v porovnání se slepým pokusem provedeným v systému DTBP – Santonox R. Znamená to, že kyslíkaté radikály oxidují Santonox na fenoxylový radikál (**9a**) (Schéma 28)



(Schéma 28)

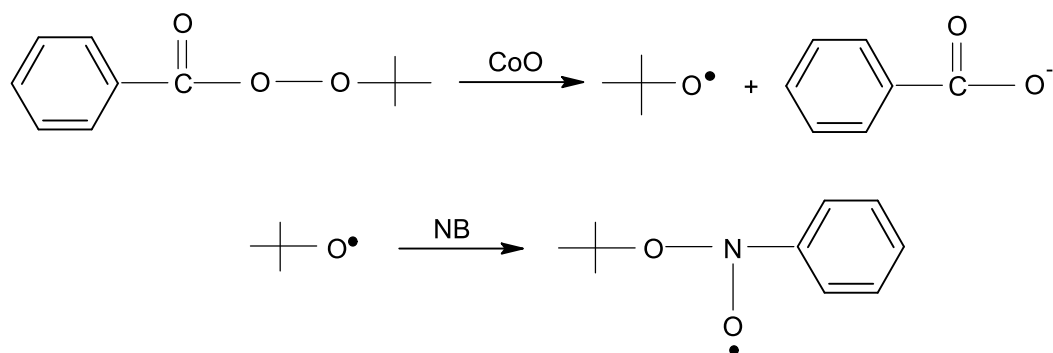
System s difenylaminem

Podstatně výraznější byla generace kyslíkatých radikálů při rozkladu DTBP s CoO při oxidaci difenylaminu, kdy docházelo k mnohonásobnému nárůstu koncentrace difenylnitroxylových radikálů.

5.2.4 Reakce s TBPB

System TBPB + NB + CoO

TBPB v přítomnosti CoO a NB poskytuje EPR spektrum radikálového aduktu se štěpícími konstantami: $a_N(\text{NO}) = 1,466 \text{ mT}$; $a_H(\text{o, p}) = 0,295 \text{ mT}$; $a_H(\text{m}) = 0,95 \text{ mT}$. (Obr. 15), což potvrzuje i v tomto případě generaci kyslíkatých radikálů (Schéma 29).



(Schéma 29)

System s parabisfenolem Santonoxem R

Při testování generace kyslíkatých radikálů prostřednictvím Santonoxu R bylo konstatováno, že přidavek CoO k systému TBPB – Santonox R vyvolal nepatrné zvýšení koncentrace od příslušného fenoxylového radikálu **7a** ($a_H = 0,455 \text{ mT}$, $a_H(\text{m}) = 0,108 \text{ mT}$, $a_H(\text{CH}_3) = 0,108 \text{ mT}$) v průběhu několika minut (Obr. 16).

6. ZÁVĚR

Použitím EPR spektroskopie byl sledován rozpad –O–O– vazeb v řadě peroxidických sloučenin. Jako iniciátor rozpadu byly použity vybrané typy redoxních činidel (PbO_2 , PbO , CoO). Při některých experimentech bylo na rozklad peroxidické vazby použito světelné záření. Existence radikálových produktů rozpadu, které mají charakter kyslíkatých radikálů, byla dokázána aplikací metody spin-trappingu za použití nitrosobenzenu jako spin trapu. Využití této techniky je nevyhnutelnou podmínkou vzhledem k obecně vysoké reaktivitě kyslíkatých radikálů. Metodou spin-trappingu byly tyto radikály reakcí se spin trapem převedeny na vysoce stabilní nitroxylové radikály, z jejichž EPR parametrů bylo možné zjistit jejich strukturu. Charakteristickým znakem potvrzujícím existenci kyslíkatých radikálů je hodnota základního dusíkového štěpení v molekule nitroxylu, která u aduktů kyslíkatých radikálů mívá hodnotu a_N (NO) větší než 1,4 mT. V rámci diplomové práce byly studiu rozpadu peroxidické vazby podrobeny komerčně dostupné peroxidy (tercetylhydroperoxid, ditercetylperoxid, kumenhydroperoxid, tercetylperoxybenzoát) a také průmyslově vyráběné iniciátory polymerací ze skupiny tzv. luperoxidů (Luperox 101, Luperox 256, Luperox 531). Za účelem přesné interpretace charakteru studovaných radikálů byla experimentální EPR spektra analyzována pomocí spektrální simulace pomocí programu SimFonia. Kromě potvrzení charakteru radikálových produktů rozpadu –O–O– vazeb spin-trapping metodou byla jejich existence dokumentována také experimenty, při kterých byl rozpad peroxidických sloučenin proveden v přítomnosti fenolických a aminických sloučenin (bisfenol Santonox R; 2,6DTB4MF; difenylamin). V tomto případě kyslíkatý radikál reaguje s fenolickou –OH vazbou nebo aminickou –NH– vazbou uvedených látek, přičemž se v tomto směru jako indikátor existence kyslíkatých radikálů výrazněji projevil difenylamin. U fenolických sloučenin nebyl nárůst koncentrace velmi výrazný, což je možné vysvětlit sekundárními rekombinačními reakcemi mezi molekulami fenoxylů navzájem. Ozařovací experimenty, při kterých byly peroxidické sloučeniny ze skupiny luperoxidů ozařovány v přítomnosti spin trapu, prokázaly vznik kyslíkatých radikálů pouze u sloučeniny Luperoxid 101. Tvorba kyslíkatých radikálů byla v tomto případě potvrzena jak experimenty s nitrosobenzenem, tak experimenty v přítomnosti fenolu.

7. 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] 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.
- [8] Czapski, G.; Samuni, A.: *Israel J. Chem.*, 7, 361 (1969)
- [9] Czapski, G.: *J. Phys. Chem.*, 75, 2957 (1971)
- [10] Fischer, H.: *Ber. Bunsen Gesellschaft*, 71, 687 (1967)
- [11] Chiang, Y. S.; Craddock, J.; Mikewich, D.; Turkewich, J.: *J. Phys. Chem.*, 70, 3509 (1966)
- [12] Sicilio, F.; Florin, R. E.; Wall, L. A.: *J. Phys. Chem.*, 72, 3154 (1968)
- [13] Tkáč, A.; Veselý K.; Omelka L.: *J. Phys. Chem.*, 75, 2575 (1971)
- [14] Tkáč, A.; Veselý K.; Omelka L.: *J. Phys. Chem.*, 75, 2580 (1971)
- [15] Fossey, J.; Lefort, D.; Sorba, J.: *Free radicals in organic chemistry*, Willey and Sons, New York (1995)
- [16] Thomas, J.: *J. Am. Chem. Soc.*, 82, 5955 (1960)
- [17] Omelka, L.; Meske, M.; Cholvad, V.; Světlík, J.; Schulz, M.: *Collect. Czech Chem. Commun.*, 57, 1065 (1992)
- [18] Pospíšil, J.: *Aromatic and Heterocyclic Amines in Polymer Stabilization in Advances in Polymer Science, Vol 124*, 89 (1995)
- [19] Toda, T.; Mori, E.; Murayama, K.: *Bull. Chem. Soc., Japan*, 45, 1904 (1972)
- [20] Yamauchi, J.; Nishiguchi, H.; Mukai, K.; Deguchi, Y. and Takaki, H.: *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 40, 2512 (1967)
- [21] Berliner, L. J.: *Spin Labeling*, Academic Press, 592, New York (1975)
- [22] Brodskij, A. I.; Pochodenko, V. D.; Gaňuk, L. N.: *Ž. Strukt. Chim.*, 4, 216 (1963)
- [23] Petránek, J.; Pilař, J.: *Coll. Czech. Chem. Commun.*, 34, 79 (1969)
- [24] Williams, D. J.; Kreilick R.: *J. Amer. Chem. Soc.*, 90, 2475 (1968)
- [25] Pospíšil, J.: *Pure Appl. Chem.*, 36, 207 (1973)
- [26] Omelka, L.; Kováčová, J.: *Magn. Reson. Chem.*, 32, 525 (1994)

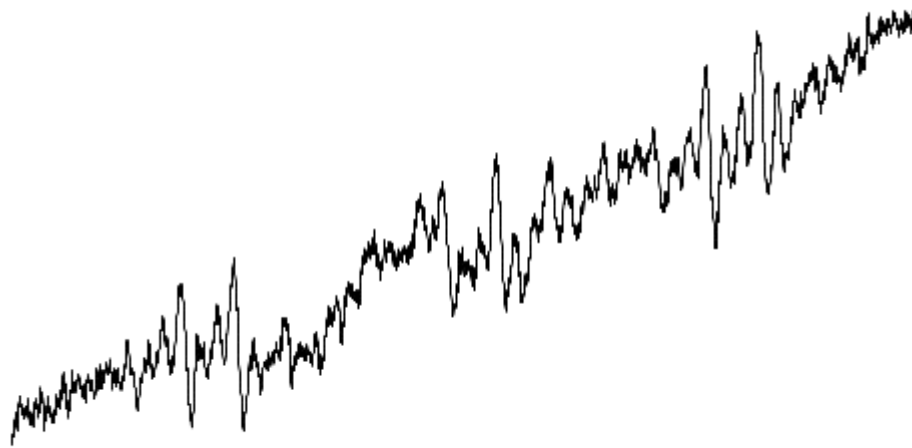
8. SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK A SYMBOLŮ

NB	nitrosobenzen
TBHP	tercetylhydroperoxid
DTBP	ditercetylperoxid
KHP	kumenhydroperoxid
TBPB	tercetylperoxybenzoát
2,6DTB4MF	2,6–ditercetyl–4–metylfenol

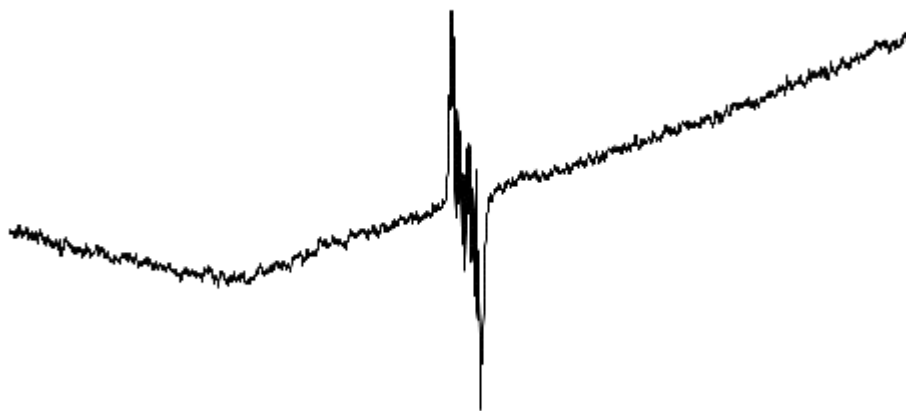
9. SEZNAM PŘÍLOH

- Obr. 1 – Experimentální EPR spektrum pozorované v systému Luperox 101 + NB + CoO v toluenu (sweep width = 5 mT)
- Obr. 2 – Experimentální EPR spektrum pozorované v systému Luperox 101 + NB + CoO v toluenu (sweep width = 100 mT)
- Obr. 3 – Experimentální (a) a simulované (b) EPR spektrum radikálového aduktu 4 pozorované v systému Luperox 101 + NB + PbO₂ v toluenu
- Obr. 4 – Experimentální EPR spektrum pozorované v systému Luperox 256 + NB + CoO v toluenu
- Obr. 5 – Experimentální EPR spektrum pozorované v systému Luperox 256 + NB + PbO₂ v toluenu
- Obr. 6 – Experimentální EPR spektrum pozorované v systému Luperox 531 + NB + CoO v toluenu po čase 10 minut
- Obr. 7 – Experimentální EPR spektrum pozorované v systému Luperox 531 + NB + PbO₂ v toluenu
- Obr. 8 – Experimentální EPR spektrum pozorované v systému Luperox 101 + NB v toluenu bezprostředně po ozáření
- Obr. 9 – Experimentální EPR spektrum pozorované v systému Luperox 101 + NB v toluenu po 5 minutách ozařování
- Obr. 10 – Experimentální (a) a simulované (b) EPR spektrum systému Luperox 101 + + 2,6DTB4MF + CoO v toluenu bezprostředně po ozařování
- Obr. 11 – Experimentální EPR spektrum pozorované v systému Luperox 101 + + 2,6DTB4MF + NB v toluenu po 10 minutách ozařování
- Obr. 12 – Experimentální (a) a simulované (b) EPR spektrum pozorované v systému TBHP + NB + CoO v toluenu
- Obr. 13 – Experimentální (a) a simulované (b) EPR spektrum difenylnitroxylového radikálu (11) pozorované v systému TBHP + difenylamin + CoO v toluenu
- Obr. 14 – Experimentální EPR spektrum pozorované v systému KHP + NB + CoO po čase 20 minut
- Obr. 15 – Experimentální EPR spektrum pozorované v systému TBPB + NB + CoO v toluenu
- Obr. 16 – Experimentální EPR spektrum pozorované v systému TBPB + parabisfenol Santonox R + CoO v toluenu

10. PŘÍLOHY

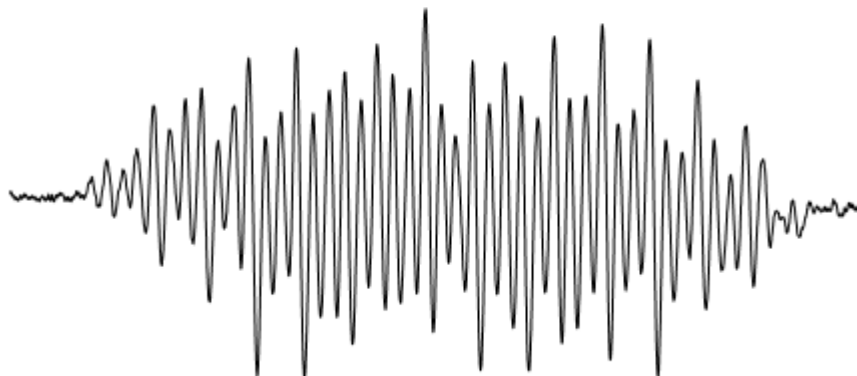


Obr. 1 – Experimentální EPR spektrum pozorované v systému Luperox 101 + NB + CoO v toluenu (sweep width = 5 mT)

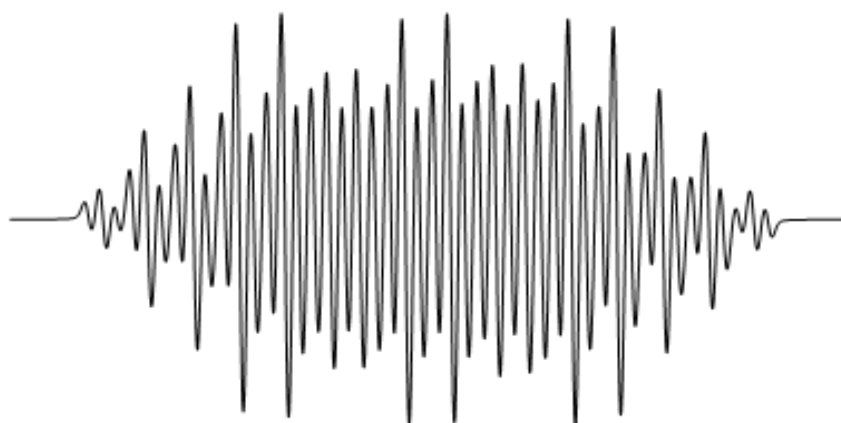


Obr. 2 – Experimentální EPR spektrum pozorované v systému Luperox 101 + NB + CoO v toluenu (sweep width = 100 mT)

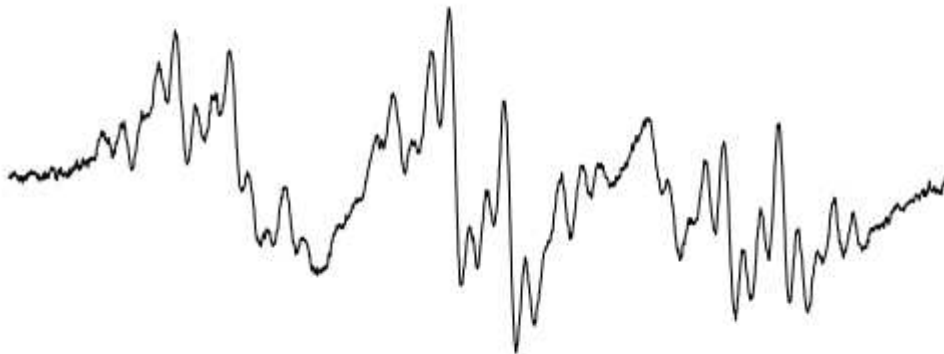
(a)



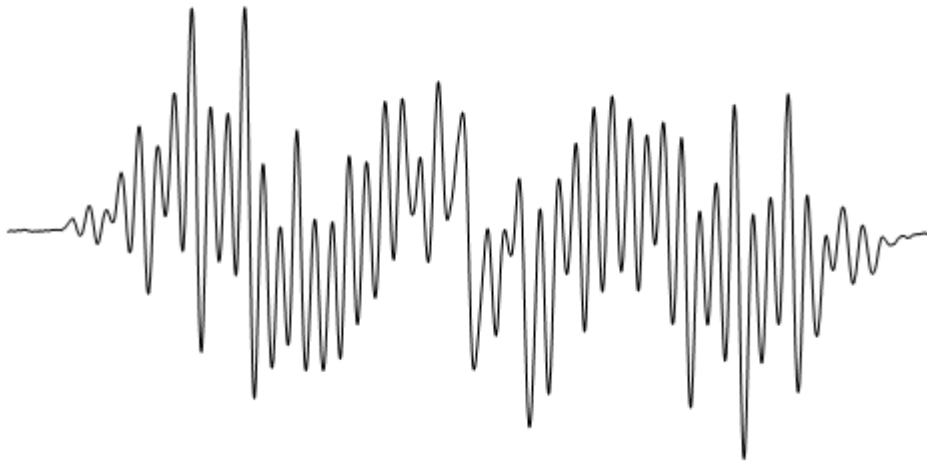
(b)



Obr. 3 - Experimentální (a) a simulované (b) EPR spektrum radikálového aduktu 4 pozorované v systému Luperox 101 + NB + PbO₂ v toluenu



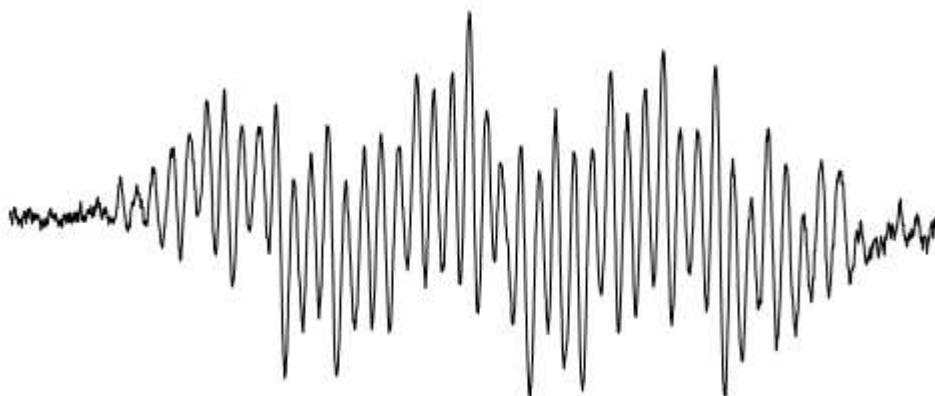
Obr. 4 – Experimentální EPR spektrum pozorované v systému Luperox 256 + NB + CoO v toluenu



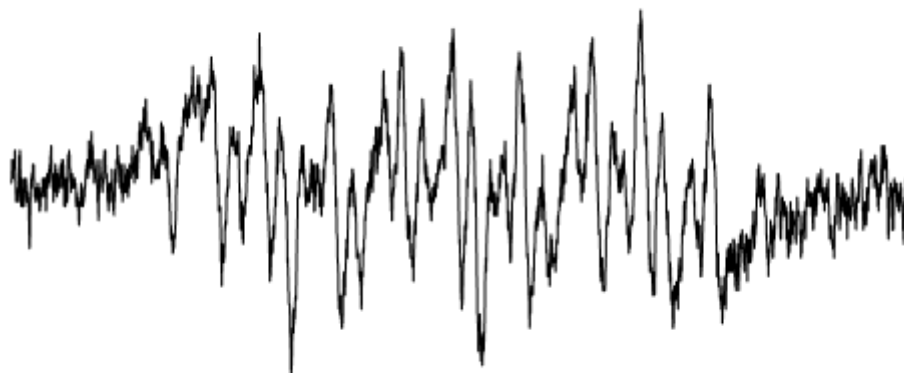
Obr. 5 – Experimentální EPR spektrum pozorované v systému Luperox 256 + NB + PbO₂ v toluenu



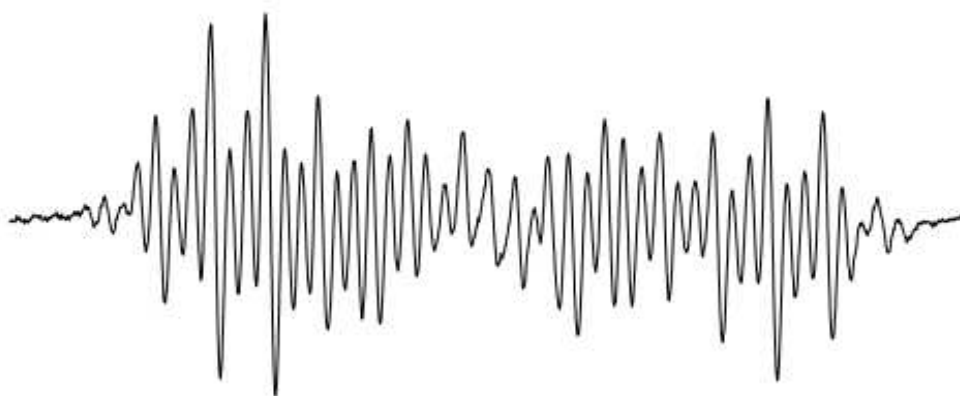
Obr. 6 – Experimentální EPR spektrum pozorované v systému Luperox 531 + NB + CoO v toluenu po čase 10 minut



Obr. 7 - Experimentální EPR spektrum pozorované v systému Luperox 531 + NB + PbO₂ v toluenu



Obr. 8 – Experimentální EPR spektrum pozorované v systému Luperox 101 + NB v toluenu bezprostředně po ozáření

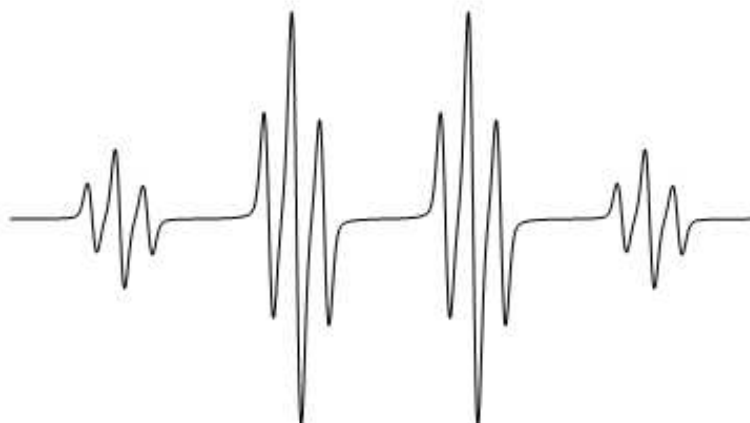


Obr. 9 - Experimentální EPR spektrum pozorované v systému Luperox 101 + NB v toluenu po 5 minutách ozařování

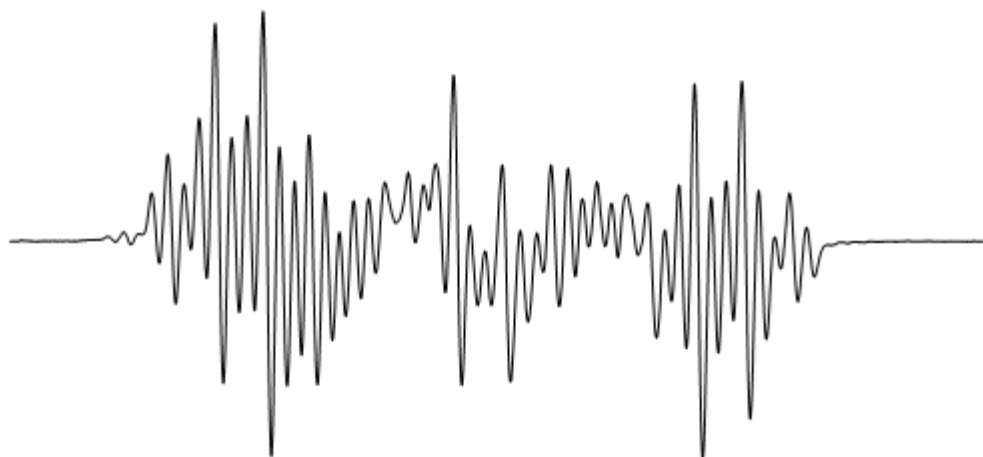
(a)



(b)

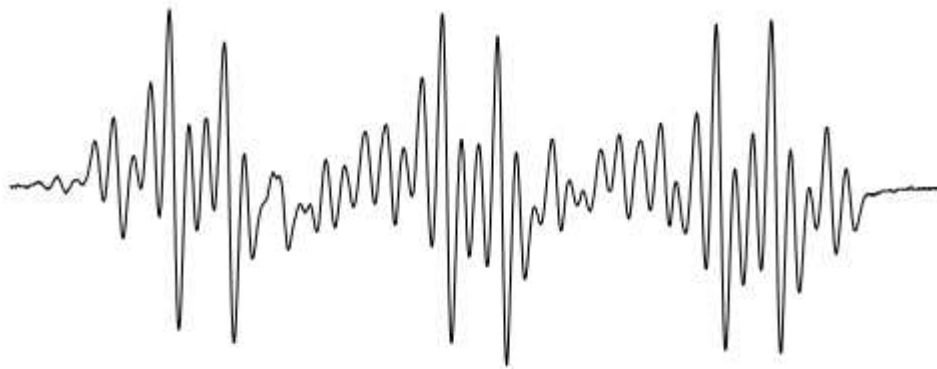


Obr. 10 – Experimentální (a) a simulované (b) EPR spektrum systému Luperox 101 + 2,6DTB4MF + CoO v toluenu bezprostředně po ozařování

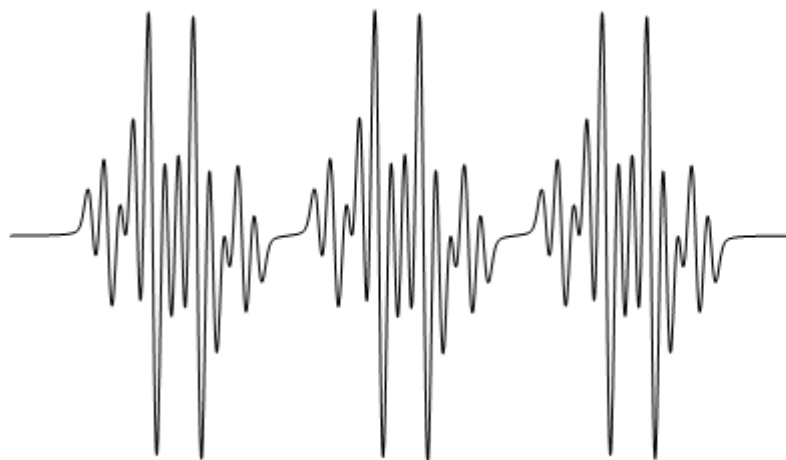


Obr. 11 – Experimentální EPR spektrum pozorované v systému Luperox 101 + 2,6DTB4MF + NB v toluenu po 10 minutách ozařování

(a)



(b)

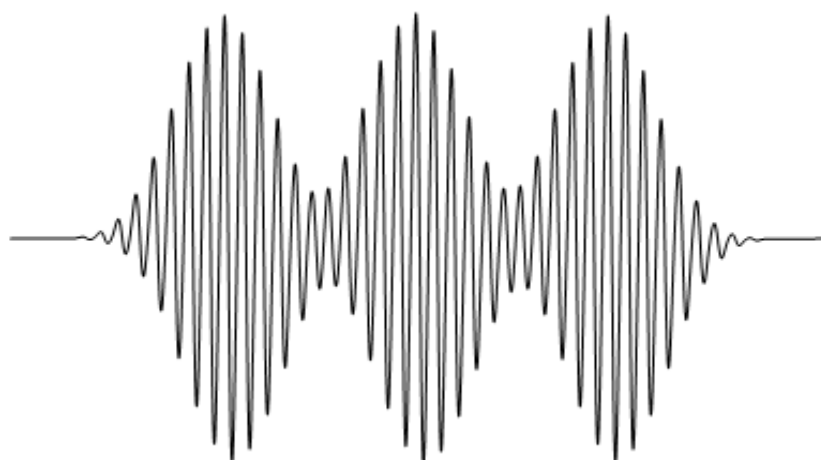


Obr. 12 – Experimentální (a) a simulované (b) EPR spektrum pozorované v systému TBHP + NB + CoO v toluenu

(a)



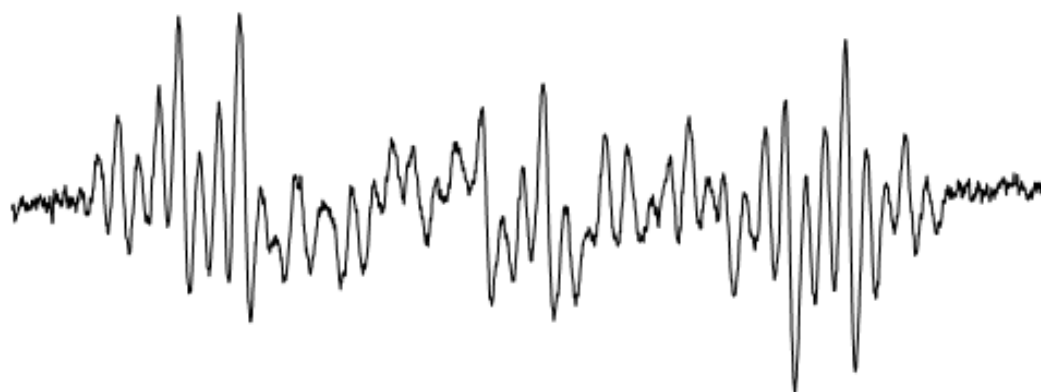
(b)



Obr. 13 - Experimentální (a) a simulované (b) EPR spektrum difenylnitroxylového radikálu (11) pozorované v systému TBHP + difenylamin + CoO v toluenu



Obr. 14 – Experimentální EPR spektrum pozorované v systému KHP + NB + CoO po čase 20 minut



Obr. 15 – Experimentální EPR spektrum pozorované v systému TBPB + NB + CoO v toluenu



Obr. 16 - Experimentální EPR spektrum pozorované v systému TBPB + parabifenol Santonox R + CoO v toluenu