

Abstrakt

Předkládaná práce je shrnutím dosud publikovaných a k publikování připravených výsledků na poli elektrochemie kalixarenů. Hlavní důraz je kladen na detailní interpretaci dat získaných při systematickém studiu elektrochemické redukce elektroaktivních derivátů na základě experimentů naměřených na rtuťových elektrodách (pomocí DC-polarografie a cyklické voltametrie) v aprotickém prostředí (DMF). Je zde demonstrováno, že elektrochemie nemusí sloužit pouze k charakterizaci studovaných sloučenin z hlediska redox potenciálů, ale že poskytuje řadu dalších cenných informací.

Předmětem studia jsou kalix[4]areny (převážně v konformaci *cone-*), které, aby je bylo možné zkoumat elektrochemicky, nesou v různých polohách jeden až čtyři redukovatelné substituenty, které slouží jako tzv. "redox sondy". Mezi nejdůležitějšími diskutovanými sériemi látek figurují nitro- a nitrososloučeniny, aldehydy, ketony, nitrily, aldoximy, karboxylové kyseliny a jejich estery, sulfony a estery sulfonových kyselin. Vzájemný vztah mezi redukční odezvou a stereochemickými vlastnostmi je prezentován v nových souvislostech ("stereochemie"), zejména s ohledem na polohu redukovatelné sondy na benzenovém jádře (*para-/meta-*), na můstcích, případně na sousedních nebo protilehlých aromatických kruzích. Dále velmi záleží na konformaci kalix[4]areny, na typu můstkujících skupin, na symetrii substituce na horním/dolním okraji a na (ne)přítomnosti kyselých ionizovatelných substituentů. Z elektrochemické odezvy lze dokonce zjistit dynamické vlastnosti kalixarenů v roztocích.

Ačkoliv byly vysledovány logické a systematické souvislosti mezi strukturními rysy kalixarenů a jejich elektrochemickými projevy, nelze z nich dosud odvodit či předpovědět údaje o rigiditě / flexibilitě libovolného jiného hypotetického derivátu, poněvadž jednotlivé faktory se navzájem silně ovlivňují. Na druhé straně stereochemická ekvivalence protilehlých dvou aromatických jader a neekvivalence jader sousedních se ukázala být společným rysem napříč většinou *cone*-kalix[4]arenů.

Řada prezentovaných sloučenin obsahuje více než jednu redoxně aktivní skupinu, a tedy interpretace jejich mechanismu redukce se neobejde bez analýzy vzájemné komunikace mezi redoxními centry, intramolekulárních elektronových interakcí a delokalizace. Kromě toho lze voltametricky odhalit také intermolekulární interakce, reprezentované zejména tvorbou komplexů, iontových párů nebo jiných asociátů ("host-guest" interakce). Navržené hypotézy pro vysvětlení složitějších dějů pozorovaných nejprve čistě elektrochemickými metodami jsou následně konfrontovány s nezávislými výsledky získanými pomocí *in-situ* kombinace UV-Vis / EPR spektroskopie a elektrochemie (spektroelektrochemie) a korelovány s kvantově chemickými výpočty.