

UNIVERZITA KARLOVA V PRAZE

Přírodovědecká fakulta

Katedra anorganické chemie

ELEKTROCHEMIE JAKO METODA STUDIA SLOŽITÝCH MAKROCYKlickÝCH MOLEKUL

Electrochemistry as a method for studying of complicated
macrocyclic molecules

Bakalářská práce
studijního oboru Chemie v přírodních vědách

Obsah

Obsah	2
Abstrakt	4
Prohlášení o autorství	5
Seznam zkratk	6
1 Teoretický úvod	8
1.1 Kalixareny.....	8
1.2 Elektrochemie.....	10
1.2.1 Elektrochemické metody.....	10
1.2.2 Přehled základních pojmů a konceptů v elektrochemii.....	10
1.2.3 Voltametrie a polarografie.....	12
1.2.4 Hammettova korelace, identifikace mechanismů.....	14
1.3 Elektrochemická redukce aromatických nitrosloučenin.....	16
2 Motivace a cíle	17
3 Experimentální část	19
3.1 Použité chemikálie.....	19
3.1.1 Rozpouštědla, základní elektrolyty a ostatní.....	19
3.1.2 Studované nitroaromáty.....	19
3.1.3 Studované deriváty nitrokalix[4]arenů.....	20
3.2 Použité přístroje.....	20
3.3 Experimentální postupy a podmínky.....	21
4 Výsledky	22
4.1 Jednoduché modelové nitrobenzeny.....	22
4.1.1 Nitrosloučeniny s „klasickým“ redukčním mechanismem.....	22
4.1.2 Nitrosloučeniny s odlišným mechanismem katodické redukce.....	25
4.2 Kalixareny.....	28
4.2.1 Mononitrokalix[4]areny.....	29
4.2.2 Dinitrokalix[4]areny.....	29
4.2.3 Trinitrokalix[4]areny.....	30
4.2.4 cone-Tetranitrokalix[4]areny.....	30
4.2.5 Konformace <i>paco</i> , tetranitrokalix[4]areny s disociovatelným vodíkovým atomem.....	31

4.3 Kvantově chemické výpočty.....	32
4.4 Interpretace mechanismu redukce <i>cone</i> -tetranitrokalix[4]arenů.....	33
5 Závěr.....	34
Literatura.....	35
Poděkování.....	37

Abstrakt

Pomocí elektrochemických technik byla prostudována a popsána elektrochemická redukce série polynitrovaných kalix[4]arenových derivátů jakožto molekul s více redoxními centry a na základě interpretace experimentálních výsledků a jejich korelace s kvantově chemickými výpočty byl diskutován vztah mezi strukturou molekuly a jejími elektronovými vlastnostmi. Ukázalo se, že tetranitrokalix[4]areny v sobě obsahují dva rozdílné páry ekvivalentních nitroskupin, což experimentálně dokazuje zploštělý tvar molekuly i v roztoku. Bylo určeno pořadí redukcí jednotlivých nitroskupin a popsán příslušný mechanismus. V první části práce byly na modelových *para*-substituovaných nitroaromátech prokázány různé redukční mechanismy v závislosti na substituci, což ukazuje na důležitý vliv substituentů na dolním kruhu kalix[4]arenů na redox vlastnosti celé molekuly.

By means of electrochemical techniques, the electroreduction of polynitrocalix[4]arenes – molecules with multiple redox centers - was investigated and described. Based on interpretation of experimental data and on their correlation with quantum chemical calculations the relationship between structure and redox properties of the title molecules was revealed and discussed. It was shown that the tetranitrocalix[4]arenes involve two different couples of equivalent nitrogroups, what confirms experimentally the pinched shape of the molecule even in solution. The sequence of reduction steps was determined and the corresponding mechanism described. In the first part of the thesis different reduction mechanisms of *p*-substituted nitroaromates were found in dependence on substitution. It points to an important influence of lower ring substitution on the redox properties of the whole tetranitrocalix[4]arene.

Prohlášení o autorství

Prohlašuji, že jsem závěrečnou práci zpracoval samostatně a že jsem uvedl všechny použité informační zdroje a literaturu. Tato práce ani její podstatná část nebyla předložena k získání jiného nebo stejného akademického titulu.

V Praze, 03.06.2011

.....
Alan Liška

Seznam zkratek

Zkratka	Význam
<i>a</i>	aktivita []
A	pomocná elektroda
AdSV	adsorptivní rozpouštěcí voltametrie
ASV	anodická rozpouštěcí voltametrie
CV	cyklická voltametrie
DME	kapající rtuťová elektroda, jejíž povrch je neustále obnovován
DMF	<i>N,N</i> -dimethylformamid
DPP	diferenční pulsní polarografie
<i>E</i>	elektrodotový potenciál [V]
<i>E</i> _{1/2}	půlvlnový potenciál [V]
<i>E</i> ^o	standardní redoxní potenciál [V]
<i>E</i> _A	aktivační energie [J.mol ⁻¹]
<i>E</i> _Z	potenciál elektrokapiální nuly [V]
<i>E</i> _{pa}	potenciál anodického píku [V]
<i>E</i> _{pc}	potenciál katodického píku [V]
<i>h</i>	výška rezervoáru se rtutí [m]
HMDE	visící rtuťová kapková elektroda
HOMO	nejvyšší obsazený molekulový orbital (H ighest O ccupied M olecular O rbital)
<i>I</i> _d	limitní difuzní proud [A]
<i>I</i> _{pa}	proud anodického píku [A]
<i>I</i> _{pc}	proud katodického píku [A]
<i>k</i>	rychlostní konstanta [s ⁻¹] ¹
<i>K</i>	rovnovážná konstanta []
<i>K</i> _a	disociační konstanta kyseliny []
LUMO	nejnižší neobsazený molekulový orbital (L owest U noccupied M olecular O rbital)
NPP	normální pulsní polarografie
<i>Q</i>	reakční kvocient []
R	referentní elektroda
RDE	rotující disková elektroda
SCE	nasyčená kalomelová elektroda (S aturated C alomel E lectrode)
TBAHFP	tetrabutylammoniumhexafluorofosfát
TBATFB	tetrabutylammoniumtetrafluoroborát
TLC	tenkovrstvá chromatografie (T hin L ayer C hromatography)
W	pracovní elektroda
<i>v</i>	rychlost polarizace [mV.s ⁻¹]
<i>α</i>	koeficient přenosu náboje []
<i>ν</i>	řád reakce []
<i>ν</i>	stechiometrický koeficient []

¹ Jednotka platí pro rychlostní konstantu reakce 1. řádu. Obecně mají rychlostní konstanty jednotky dm^{3(v-1)}mol^{1-v}s⁻¹, kde *v* je řád reakce.

ρ	Hammettova reakční konstanta [²]
σ	Hammettova konstanta pro různé substituenty [různé typy]
ω	rychlost otáčení rotující diskové elektrody [rad.s ⁻¹]

² Rozměr závisí na řádu reakce.

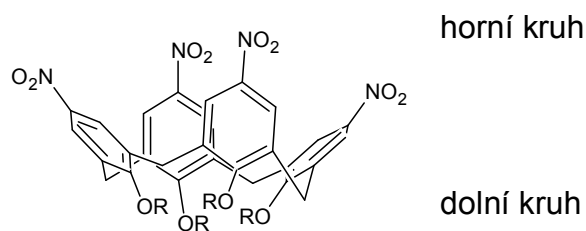
1 Teoretický úvod

1.1 Kalixareny

Zkráceným názvem kalixareny se souhrnně označují organické molekuly skládající se z několika aromatických jednotek vzájemně propojených obvykle methylenovými můstky do tvaru kalichu (Obr. 1). Běžný způsob jejich přípravy spočívá v kondenzaci fenolu a formaldehydu v bazickém prostředí a v přítomnosti iontu alkalického kovu (podle velikosti konkrétního kationtu vznikají kalixareny s různým počtem arenových bloků [1], [2], [3]). V této práci jsou studovány pouze deriváty se čtyřmi jednotkami, tedy kalix[4]areny. Kromě tohoto typu byly již připraveny i thialkalixareny, které obsahují místo můstkujících skupin $-\text{CH}_2-$ atomy síry [4a, b], dále např. kalixareny resorcinolové [5] a další.

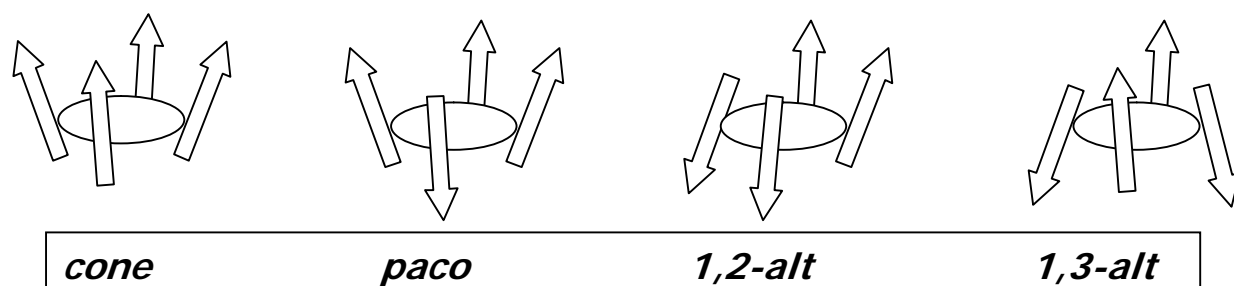
Obecně v molekule kalix[4]arenu rozeznáváme dolní a horní kruh. Dolní kruh bývá užší a bývá substituován přes atom kyslíku. Nejčastěji bývají na dolním kruhu substituenty OH, OR, kde R = alkyl nebo dále substituovaný alifatický řetězec [6], dále OSO_2CH_3 [7], ale i např. $(\text{CH}_2)_x\text{PO}_3\text{H}_2$ [8] atp. Analogické látky, které by obsahovaly na dolním kruhu místo atomů kyslíku atomy síry jsou stále jen předmětem teoretických úvah a kvantově-chemických výpočtů [9], stejně jako jejich methylmerkuriové deriváty [10], případně sloučeniny nesoucí na dolním kruhu aminoskupinu [11]. Povaha substituentů na dolním kruhu, zejména jejich polarita, má významný vliv na rozpustnost daného derivátu v různých rozpouštědlech.

Na opačné straně molekuly je pak širší horní kruh, který může být libovolně substituován. V případě kalix[4]arenů, které byly v rámci této práce studovány z elektrochemického hlediska, byl horní kruh substituován různým počtem nitroskupin (1 až 4), neboť samotný uhlíkatý skelet není elektroaktivní.



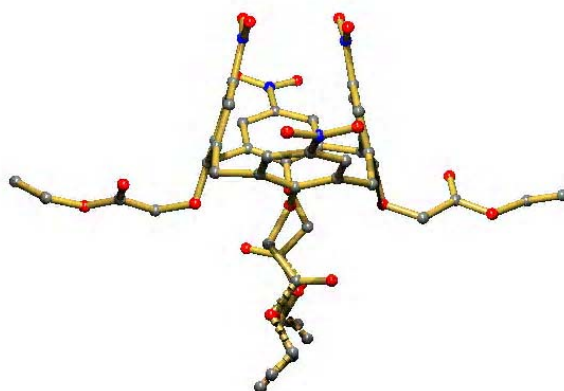
Obr. 1: Obecné znázornění tetranitrokalix[4]arenového derivátu.

Z hlediska stereochemie kalix[4]arenů rozlišujeme v zásadě čtyři mezní konformace skeletu lišící se vzájemnou orientací, resp. protočením jednotlivých aromatických jednotek (Obr. 2): kónickou (*cone*), částečně kónickou (*paco*) a dvě střídavé konformace (*1,2-alt* a *1,3-alt*).



Obr. 2: Konformery kalix[4]arenů.

O stereochemické stabilitě těchto konformerů rozhoduje zejména velikost substituentu na dolním kruhu, který buďto umožní protáčení jednotlivých kruhů, nebo je blokuje. Nutno ale zdůraznit, že ani jedna konformace není zdaleka tak symetrická, jak se při pohledu na obrázku může zdát. Z rentgenových struktur kalix[4]arenů (např. Obr. 3, [1]) je známo, že v krystalu je tvar celé molekuly spíše zploštělý. O situaci v roztocích nejsou v tomto směru však v literatuře žádné informace.



Obr. 3: Krystalová struktura *cone*-5,11,17,23-tetranitro-25,26,27,28-tetrakis(ethoxykarbonyl-methoxy)kalix[4]arenu – látka **K7**.

1.2 Elektrochemie

1.2.1 Elektrochemické metody

Elektrochemické metody hrají významnou roli nejen při zjišťování termodynamických údajů u elektroaktivních látek, ale mají velký význam i při studiu chemických reakcí, objasňování jejich mechanismů a v neposlední řadě také v analytické chemii, kde spolu s metodami spektrometrickými a separačními tvoří základ současné instrumentální analýzy [12], [13], [14]. Na rozdíl od metod elektrometrických (konduktometrie, dielektrimetrie), které jsou založeny na měření elektrických vlastností roztoku nesespecifických pro konkrétní přítomné částice, se v principu elektrochemických metod uplatňuje článková redoxní reakce, respektive rovnováha. Z hlediska obecného dělení elektroanalytických přístupů dále rozeznáváme metody podle různých kritérií. Jedno z nich je, jaká veličina se vkládá a jaká se měří. Základní dva typy experimentů jsou: potenciostatické (ovládá se potenciál a měří se proud, např. při voltametrii) a galvanostatické (ovládá se proud a měří se potenciál v závislosti na čase, např. při potenciometrii). Dalším kritériem může být, zda se sledují faradaické proudy, při nichž elektrochemickým článkem prochází proud, který odpovídá oxidaci, resp. redukcí analytu (podle Faradayova zákona), nebo zda se měří tzv. nabíjecí proudy, které odrážejí změny v elektrodové dvojrůstvě (studium adsorpce, kapacitních proudů, elektrokapilarity). Dalším aspektem může být, zda je analyt elektrodovou reakcí přeměněn kvantitativně v celém objemu roztoku (elektrogravimetrie, coulometrie, preparativní elektrolyzy, rozpouštěcí voltametrie), nebo je celkový stupeň konverze studované látky nepatrný (zanedbatelný), protože se sledují faradaické děje pouze v difusní vrstvě kolem elektrody (což je typické pro voltametrické a ampérometrické techniky).

1.2.2 Přehled základních pojmů a konceptů v elektrochemii

Než bude soustředěna pozornost na popis zde použitých metod, je třeba ještě krátce vysvětlit některé důležité pojmy používané v elektrochemické praxi. Protože elektrochemické děje jsou heterogenní, musí se v úvahách o proudech tekoucích v dané soustavě zohlednit nenulová kapacita fázového rozhraní elektroda-roztok. Proud, který nabíjí zmíněnou dvojrůstvu, se nazývá nabíjecí (někdy též kapacitní nebo kondenzátorový), zatímco proud spojený s přenosem náboje přes toto rozhraní se označuje jako proud faradaický [12], [14].

Primární význam v elektrochemických soustavách má otázka látkového transportu. Univerzální a všudypřítomný transportní děj je difuze, tedy pohyb částic ve směru daném gradientem aktivit složek. Jestliže je dominantním transportním dějem difuze, hovoříme pak o procesu řízeném difusí a pro faradaický proud při polarografii platí, že závisí na \sqrt{t} , při

cyklické voltametree je funkcí \sqrt{v} a při voltametree na rotující diskové elektrodě (RDE) je úměrný $\sqrt{\omega}$. Ve všech uvedených případech je difusí řízený proud lineárně závislý na koncentraci analytu. Jako limitní difusní proud se označuje maximální faradaický proud řízený difusí v oblasti depolarizované elektrody vlivem daného analytu a je přímým důsledkem omezení přísunu elektroaktivní složky k elektrodě konečnou hodnotou rychlosti difuze (koncentrace analytu na povrchu elektrody je za takových podmínek nulová).

Další transportní děj je migrace, tedy pohyb elektricky nabitých částic v elektrickém poli. Migrace je tak funkcí vloženého potenciálu a má opačný vliv na pohyb kationtů a aniontů a žádný vliv na pohyb nenabitých (byť polarizovaných) částic. Z uvedeného vyplývá, že migrační proud není lineární funkcí koncentrace analytu, proto je snaha jej při měření eliminovat. Z tohoto důvodu se pracuje v roztocích základního (nosného, indiferentního) elektrolytu, který migraci zprostředkovává a navíc zajišťuje dobrou vodivost roztoku (k potlačení vlivu migrace na analyt by měla jeho koncentrace být minimálně stonásobná oproti koncentraci analytu). Poslední významný transportní děj je konvekce, tedy mechanický pohyb (např. míchání) roztoku vzhledem k elektrodě. Již zmíněná voltametrie na RDE je příkladem experimentálního uspořádání, v němž je transport látky k povrchu elektrody realizován konvektivní difusí, tedy konvekcí v hloubi roztoku a difusí v těsné blízkosti elektrody.

Jestliže dochází ke vzniku elektroaktivní částice až chemickou reakcí (v roztoku), a jestliže tato reakce je pomalejší než transport, pozorovaný proud se nazývá kinetický (je kontrolován kinetikou předřazené chemické reakce). Pokud je analyt v roztoku regenerován jiným přítomným činidlem, hovoříme o proudu katalytickém, stejně tak jako o proudu adsorpčním v případě, když dochází k adsorpci eduktu, meziprojektu či projektu na povrch elektrody.

Z pohledu elektrodové kinetiky rozeznáváme děje reverzibilní (rychlé), kdy se v každém okamžiku ustavuje na povrchu elektrody rovnováha mezi redukovanou a oxidovanou formou látky daná Nernstovou rovnicí, a procesy ireverzibilní (pomalé) [12]. Rozdíl mezi termodynamickým a skutečným naměřeným potenciálem daného děje se označuje jako přepětí, kdy je třeba vyšším potenciálem urychlit pomalý elektrodový proces. Ten může být zapříčiněn buď pomalým přenosem náboje přes rozhraní (aktivační přepětí), nebo nedostatečnou rychlostí transportu analytu z vnitřku roztoku k elektrodě (koncentrační přepětí u velmi zředěných roztoků). Obecně přepětí je ale spojováno pouze s pomalou kinetikou elektrodového děje. Existence záporného přepětí např. při elektrochemické redukci vody na plynný vodík nebo kladného při oxidaci na kyslík umožňuje vytvoření tzv. potenciálového okna, ve kterém lze uskutečňovat elektrochemická měření ve vodných roztocích. Konkrétní

hodnota přepětí závisí na elektrodovém materiálu, velikost potenciálového okna pak je ovlivněna rozpouštědlem (zejména jeho čistotou) i použitým základním elektrolytem.

1.2.3 Voltametrie a polarografie

Z výčtu elektroanalytických metod uvedených výše bude nyní blíže pojednáno o voltametrických technikách, neboť právě tyto byly pro získání nezbytných experimentálních dat používány nejčastěji [12]. Jako voltametrie se označuje metoda, kdy se na pracovní elektrodu vkládá časově proměnný potenciál (dán zvoleným potenciálovým programem) a sleduje se proudová odezva. Zaznamenaná závislost proudu na potenciálu se v grafickém znázornění označuje jako voltametrická, resp. polarografická křivka a její konkrétní tvar a parametry závisejí na použité elektrodě, potenciálovém programu, rozpouštědle, základním elektrolytu, přítomnosti redukovatelných nebo oxidovatelných látek v roztoku, pH apod. Nejčastěji se pro fyzikálně-chemické i analytické studie využívá tříelektrodové zapojení, kdy elektrický proud protéká mezi pracovní (W) a pomocnou (A) elektrodou, zatímco referenční elektroda (R) je potenciostatem udržována v bezproudovém stavu. [15] V principu je možné použít pracovní elektrodu z jakéhokoliv materiálu, který splňuje požadavky na stálost vzhledem k prováděnému redoxnímu procesu. V praxi se běžně používají elektrody platinové, zlaté, stříbrné, ze skelného uhlíku, z diamantu dopovaného borem, dále různé typy uhlíkových pastových elektrod, polovodičové elektrody apod. Zvláštní postavení mezi všemi elektrodovými materiály zaujímá rtuť, jejíž dokonalá reprodukovatelnost, isotropie, hladkost povrchu a nejvyšší přepětí na redukci vodíku je nepřekonatelná. Hovoříme-li o voltametrii na rtuťové kapající elektrodě (DME), můžeme užívat tradiční název polarografie [14]. Všechny výhod rtuti můžeme využít i u tzv. stacionárních rtuťových kapkových elektrod (jak odklepávaných, tak i visících, tzv. HMDE) a dále u rtuťové filmové elektrody a u amalgamových pevných elektrod.

Pomocná elektroda plní funkci druhé redoxní elektrody (na které probíhá opačný děj než na pracovní elektrodě) a obvykle je realizována v podobě Pt-drátku o ploše větší než má pracovní elektroda. Referenční elektroda je jakákoliv elektroda II. druhu – např. kalomelová, argentchloridová, merkurosulfátová nebo merkuroxidová.

Vlastní voltametrické měření může probíhat ve stacionárním režimu, kdy je pracovní elektroda i roztok v klidu, nebo jej lze realizovat také v dynamickém provedení. Takový případ reprezentují zejména rotující (diskové – RDE, prstencové) elektrody a voltametrické detekce v průtočných systémech. Voltametrické techniky lze rozdělit dle užitého potenciálového programu na několik metod: kromě polarografie (podrobněji níže) a

voltametrie na RDE je to cyklická voltametrie (CV; na pracovní elektrodu je vkládána „potenciálová rampa“, tzn. s časem lineárně po určitou definovanou dobu např. klesající a od potenciálu obratu rostoucí potenciál) a řada pulzních metod.

Významné analytické využití má anodická rozpouštěcí voltametrie (ASV), kdy potenciál pracovní rtuťové visící kapkové elektrody je po dobu předběžné elektrolýzy konstantní a takový, aby při něm docházelo k redukci kationtů přechodného kovu za vzniku elementárního kovu, který je akumulován v Hg-kapce ve formě amalgámu. Následně je potenciál lineárně měněn ve směru, kdy dochází k reoxidaci nahromaděného kovu a jeho uvolnění zpět do roztoku a z pozorovaného proudu lze zjistit původní koncentraci kationtů. Obdobná je adsorpční rozpouštěcí voltametrie (AdSV), kdy při potenciálu elektrokapilární nuly dochází v polárním prostředí k adsorpci hydrofobních látek na povrch Hg-kapky, a tedy k nárůstu jejich povrchové koncentrace [12].

Podle zvoleného potenciálového programu se pochopitelně liší pozorovaná proudová odezva. Pro cyklickou voltametrii je charakteristickou odezvou elektroaktivní látky pík, přičemž pokud se jedná o děj reverzibilní, pak je výška anodického i katodického píku shodná ($I_{pa} = I_{pc}$) a standardní redoxní potenciál E° lze vypočítat jako průměr potenciálů obou píků E_{pa} , E_{pc} . Ireverzibilní proces se na redukčně-oxidačním cyklickém voltamogramu projeví tak, že je anodický pík menší než katodický ($I_{pa} < I_{pc}$) nebo jeho úplnou absencí ($I_{pa} = 0$) ve zvoleném potenciálovém rozsahu.

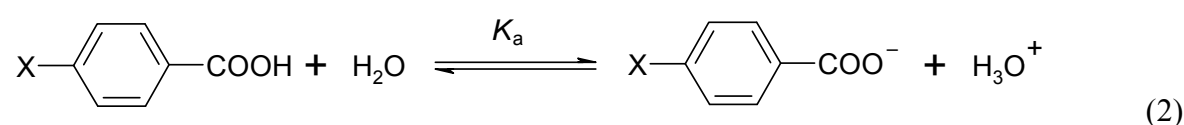
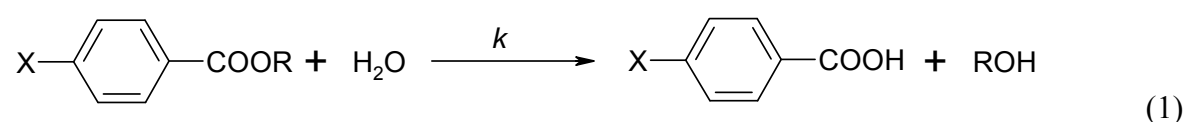
Speciální případ voltametrie, kdy se jako pracovní elektroda využívá rtuťová kapající elektroda, se nazývá polarografie [14]. Tato metoda byla vyvinuta prof. Jaroslavem Heyrovským ve dvacátých letech minulého století (a 10. prosince 1959 mu ve Stockholmu byla za její zásadní přínos pro analytickou chemii udělena Nobelova cena). I přesto, že stejnosměrná polarografie (DCP) v podobě, jak byla tehdy světové odborné veřejnosti představena, se dnes již v kvantitativní analýze nepoužívá (protože na jejím základě byly později vyvinuty daleko citlivější metody jako DPP – viz níže, ASV či AdsSV), je DCP trvale nenahraditelným nástrojem při studiu elektrochemických rovnováh, kinetiky a při objasňování mechanismů chemických dějů. Je tomu jednak proto, že k ní byl vypracován podrobný matematický aparát, který umožňuje výpočty rovnovážných a rychlostních konstant ze změřených experimentálních dat, ale i z toho důvodu, že se rtuť jako materiálem pracovní elektrody lze dosáhnout vysoké reprodukovatelnosti měření, neboť její povrch je periodicky a definovaně obnovován, a tak se nemusí zohledňovat historie elektrody a řešit její čištění. Rtuť má navíc ze všech používaných kovových elektrodových materiálů největší vodíkové přepětí, což se projevuje v širokém potenciálovém okně pro katodické redukce (v bezvodém DMF až

k $-3,0$ V vs. SCE). Omezení při využití rtuti jako elektrodového materiálu spočívá v její snadné oxidovatelnosti, proto není vhodná pro anodické oxidace, když příslušný oxidační potenciál není dostatečně záporný. Pro polarografickou polarizační křivku je příznačná přítomnost oscilací daná odkapáváním rtuti. Dle tvaru oscilací je možné snadno rozhodnout o převažující povaze proudu (nabíjecího nebo faradaického). Bod, v němž nedochází k žádným oscilacím, přímo označuje potenciál elektrokapilární nuly E_Z , kdy jsou potenciály elektrody a okolního roztoku vyrovnány.

Přítomnost elektroaktivní látky se na polarografickém záznamu projeví v podobě vlny, jejíž poloha (charakterizovaná potenciálem poloviny vlny $E_{1/2}$) je údajem kvalitativním (specifickým pro danou částici), zatímco její výška (popsána limitním proudem I_d) je dána koncentrací analytu (kvantitativní údaj). Pro dosažení nižších mezí detekce byla později vyvinuta řada modifikací DCP: TAST-polarografie (polarizační křivka složena z diskretních hodnot proudu vzorkovaných v definovaném časovém intervalu před utržením kapky, kdy převládá faradaická složka proudu nad nabíjecí), normální pulsní polarografie (NPP; vzorkování proudu jako u TAST, místo potenciálové rampy jsou však použity obdélníkové napěťové pulsy) a diferenční pulsní polarografie (DPP; prováděno dvojí vzorkování proudu před začátkem a před koncem obdélníkového pulsu a graficky je vynášen rozdíl obou hodnot proti potenciálu). Výsledná křivka má tvar připomínající derivaci běžné polarografické křivky, odečítání parametrů je však daleko citlivější.

1.2.4 Hammettova korelace, identifikace mechanismů

Hammettova závislost je empirický popis vztahu struktury látek a jejich reaktivity. [16], [17], [18], [19]. Poprvé byla studována na sérii různě substituovaných benzoových kyselin a jejich esterů. Když byla graficky v logaritmické formě vynesena závislost rychlostních konstant k hydrolýzy esteru (1) na disociačních konstantách K_a , vyšla přímka s obecně nenulovým úsekem A a směrnici ρ . Matematicky lze uvedené tvrzení zapsat jako (3). Zavedeme-li substituci (4) a provedeme-li jednoduché úpravy, získáme vztah (5).



$$\log k = A + \rho \log K_a \quad (3)$$

$$\log K_a - \log K_{a,0} = \sigma \quad (4)$$

$$\log k - \log k_0 = \rho \sigma \quad (5)$$

Rovnice (5) separuje vliv typu reakce, který je reprezentován reakční konstantou ρ , od elektronového vlivu substituentu v dané poloze na velikost příslušné disociační konstanty K_a nebo rychlostní konstanty k (za předpokladu znalosti referenční hodnoty $K_{a,0}$, případně k_0). Tento vliv - charakteristický pro každý substituent - vyjadřuje příslušná konstanta σ (dále se upřesňuje dolními indexy σ_o v *ortho*-, σ_m v *meta*-, resp. σ_p v *para*-poloze). Hammettova závislost (5) tedy umožňuje dopočet, resp. odhad některých neznámých (nezměřených či nezměřitelných) termodynamických nebo kinetických konstant v rámci jedné série látek, které reagují z hlediska mechanismu stejným způsobem. Provede-li se pro danou sérii u všech sloučenin úplná Hammettova korelace, lze potvrdit jednotnost mechanismu (leží-li všechny body na jedné přímce) či identifikovat odchylky a těm pak věnovat pozornost.

V případě reverzibilních redoxních dějů lze systém popsat pomocí standardního redoxního (případně půlvlnového) potenciálu E° ($E_{1/2}$), který souvisí se standardní změnou Gibbsovy energie dle rovnice (6). Mezi změnou reakční Gibbsovy energie ΔG a standardní změnou ΔG° platí známý vztah (7), kde Q je tzv. reakční kvocient, definovaný na základě aktuálních aktivit jednotlivých složek a_i a jejich stechiometrických koeficientů ν jako (9). V rovnováze je $\Delta G = 0$, takže rovnici (7) lze přepsat na vztah (8), kde K je rovnovážná konstanta (10).

$$\Delta G^\circ = -nFE^\circ \quad (6)$$

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln Q \quad (7)$$

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K \quad (8)$$

$$Q = \prod_i a_i^{\nu_i} \quad (9)$$

$$K = \prod_i a_i^{\nu_i} \quad (\text{v rovnováze}) \quad (10)$$

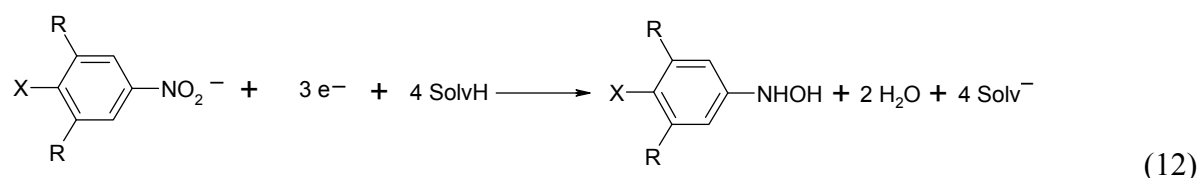
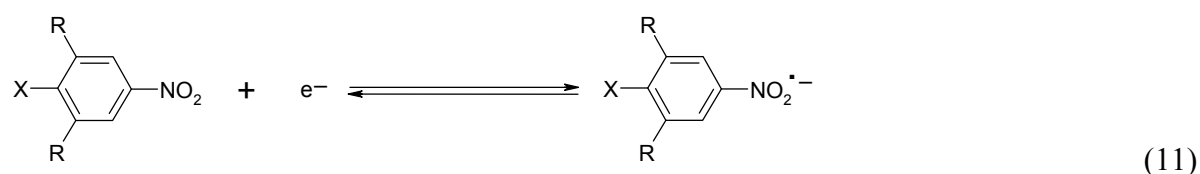
Jelikož disociační konstanta K_a je jen speciální případ rovnovážné konstanty K , kterou je možné popsat protolytickou rovnováhu, je na základě rovností (6) a (8) zřejmé, že $\log K_a \sim E^\circ$, což opravňuje k provedení Hammettovy korelace mezi elektrodovými potenciály E a příslušnými substituentovými konstantami σ (4).

U ireverzibilních procesů je soustava charakterizována kinetickými parametry, tj. hodnotami rychlostních konstant k , případně aktivačních energií E_A nebo koeficienty přenosu náboje α .

Závěrem lze poznamenat, že hodnoty „substituentových“ konstant σ_p a σ_m (i dalších typů) jsou pro velké množství substituentů a chemických seskupení tabelovány a jsou běžně dostupné, zatímco udání analogických hodnot charakterizujících *ortho*-polohu vzhledem k reakčnímu centru bývá pro významný sterický vliv substituentu méně časté.

1.3 Elektrochemická redukce aromatických nitrosloúčenin

Základní mechanismus elektrochemické redukce aromatických nitrosloúčenin v bezvodém prostředí je známý z učebnic elektrochemie, např. [20], monografií [21] a z rozsáhlých kompendií elektrochemických dat [22] a zahrnuje dva kroky: v prvním jednoelektronovém reverzibilním ději (11) vzniká stabilní radikálový anion, který je následně dále redukován (ireverzibilně) třemi elektrony za vzniku konečného produktu, kterým je příslušný *N*-substituovaný hydroxylamin (12). Protony potřebné pro tuto redukci jsou získány vytržením z molekul rozpouštědla (ve schématu na Obr. 4 označeny SolvH).



Obr. 4: Základní redukční mechanismus aromatických nitrosloúčenin v bezvodém prostředí (X = substituent, R = H nebo CH₃).

Protože tento mechanismus byl prostudován na řadě sloučenin již před cca 40 lety, je stále uváděn v odborné literatuře jako hlavní a často automaticky předpokládán jako univerzální.

2 Motivace a cíle

V rámci této bakalářské práce byla pozornost soustředěna na základní elektrochemické vlastnosti nitroderivátů kalix[4]arenů. Protože nitroskupina je elektrochemicky relativně snadno redukovatelná až na amin, vhodnou následnou reakcí s karbonylovými sloučeninami by bylo možné jednoduše připravit kalixareny substituované na horním kruhu Schiffovou bází, a tím získat prekurzory pro další využití (např. pro přípravu specifických senzorů). Prvotním a dlouhodobým motivem tohoto studia je elektrosyntetické využití nitrovaných kalix[4]arenů.

V této souvislosti je třeba zdůraznit i druhou významnou roli nitroskupiny: jakožto reverzibilně elektrochemicky redukovatelná část molekuly může sloužit jako tzv. elektrochemická „sonda“. Na základě interpretace změřených redukčních potenciálů je totiž možné získat experimentální údaje o elektronových poměrech v molekule, tedy zejména o distribuci elektronů v rámci molekuly, o jejich delokalizaci, a tím i o intramolekulárních elektronových interakcích. V případě studia kalix[4]arenů je tento přístup zvláště vhodný, protože samotný jejich skelet není elektrochemicky aktivní.

Vzhledem k tomu, že ke studiu byly vybrány nejen mono-, nýbrž i di-, tri- a různé tetranitroderiváty, elektrochemická (polarografická) redukce a její vyhodnocení slibovalo odpovědět na řadu otázek:

- dochází k vzájemné elektronové interakci jednotlivých redox center (a tedy i benzenových kruhů v kalixarenu) či nikoliv?
- jsou všechny nitroskupiny redukovány najednou nebo postupně, případně v jakém pořadí k redukci dochází?
- jaký vliv mají na elektrochemickou redukci nitroskupin substituenty na dolním kruhu, tedy jak spolu komunikují substituenty na dolním a horním kruhu?
- jak je ovlivněna redukovatelnost nitroderivátu kalix[4]arenu jeho konformací?
- jaký má vliv stupeň redukce nitrokalix[4]arenu na molekulovou geometrii?
- jaké meziprodukty se objevují při elektrochemické redukci nitrokalix[4]arenů a jaký je její detailní mechanismus v prostředí bezvodého DMF?

Objasnění těchto otázek, které by mělo předcházet plánovaným elektrosyntetickým experimentům, je hlavním cílem předložené bakalářské práce. Současně by získané poznatky měly přispět k bližšímu poznání elektronických vlastností kalix[4]arenů a k obecnějšímu pochopení intramolekulárních interakcí u molekul s více redox centry.

Nejprve ale je třeba věnovat pozornost elektrochemickému chování různě substituovaných nitrobenzenů, které představují vhodné jednoduché "monomerní" modelové látky připomínající strukturní motiv jedné aromatické jednotky v tetranitrokalix[4]arenech. Zásadní je zde otázka, zda a případně jak se liší elektrochemická redukce jednoduché modelové látky a makrocyklu složeného ze čtyř takovýchto jednotek (tedy, zda " $1 \times 4 = 4 \times 1$ ").

3 Experimentální část

3.1 Použité chemikálie

3.1.1 Rozpouštědla, základní elektrolyty a ostatní

acetonitril (AN), bezvodý	99,8%, Sigma-Aldrich
benzen	p.a., Lachema
destilovaná voda	destilována v budově pracoviště
<i>N,N</i> -dimethylformamid (DMF), bezvodý	čištěn azeotropickou destilací ternární směsi DMF + voda + benzen (poměr 1,5 : 0,1 : 0,1 l) a následnou vakuovou frakcionací při 40 °C
tetrabutylammoniumhexafluorofosfát (TBAHFP)	rekrytalovaný z EtOH
tetrabutylammoniumtetrafluoroborát (TBATFB)	čistý, Fluka
argon	99,998%, Messer
rtuť	polarografická čistota, Služby výzkumu – – Bechyně

3.1.2 Studované nitroaromáty

1,4-dinitrobenzen	čistý, Fluka
1-fluor-4-nitrobenzen	čistý, Fluka
1-methoxy-2,5-dimethyl-4-nitrobenzen	čistota nespecifikována
(2,2-dimethyl-4-nitrofenoxy)octová kyselina	čistota nespecifikována
4-nitroanilin	čistý
4-nitroanisol	čistota nespecifikována, L. Light & Co., Ltd.
4-nitrobenzaldehyd	čistota nespecifikována
nitrobenzen	čistota nespecifikována, Lachema
4-nitrobenzonitril	čistota nespecifikována
2-nitrobenzoová kyselina	čistota nespecifikována, L. Light & Co., Ltd.
3-nitrobenzoová kyselina	čistota nespecifikována
4-nitrobenzoová kyselina	čistota zkontrolována pomocí TLC, L. Light & Co., Ltd.
4-nitrobenzoylchlorid	čistota nespecifikována
4-nitrobenzylchlorid	99%, Ega-Chemie

4-nitrofenol	čistota nespecifikována, L. Light & Co., Ltd.
(4-nitrofenoxy)octová kyselina	čistota nespecifikována
4-nitropyridin-1-oxid	pro syntézu, Merck

Použité chemikálie, u kterých nebyla čistota specifikována a ani původ nebyl zřejmý, pocházejí ze „sbírky“ chemikálií Ústavu fyzikální chemie J. Heyrovského. Svou čistotou však odpovídaly požadavkům provedených elektrochemických experimentů.

3.1.3 Studované deriváty nitrokalix[4]arenů

Tyto látky byly získány od RNDr. Pavla Vojtíška, CSc., doc. Ing. Pavla Lhotáka, CSc. a Dr. Jany Klimentové a použity bez dalšího čištění.

cone-5-nitro-25,26,27,28-tetrapropoxykalix[4]aren (**K1**)

cone-5,11-dinitro-25,26,27,28-tetrapropoxykalix[4]aren (**K2**)

cone-5,11,17-trinitro-25,26,27,28-tetrapropoxykalix[4]aren (**K3**)

cone-5,11,17,23-tetranitro-25,26,27,28-tetramethoxykalix[4]aren (**K4**)

cone-5,11,17,23-tetranitro-25,26,27,28-tetrapropoxykalix[4]aren (**K5**)

cone-5,11,17,23-tetranitro-25,26,27,28-tetraoktoxykalix[4]aren (**K6**)

cone-5,11,17,23-tetranitro-25,26,27,28-tetrakis(ethoxykarbonylmethoxy)kalix[4]aren (**K7**)

partial cone-5,11,17,23-tetranitro-25,26,27,28-tetrakis(karboxymethoxy)kalix[4]aren (**K8**)

cone-5,11,17,23-tetranitro-25,26,27,28-tetrahydroxykalix[4]aren (**K9**)

3.2 Použité přístroje

analogový zapisovač	XY Recorder, Laboratorní přístroje Praha
digitální multimetr	Digitalvoltmeter G-1002.500, RFT - VEB Mikroelektronik, GDR
membránová pumpa	MEZ Mohelnice
potenciostat	Polarographic analyzer PA 3, Laboratorní přístroje Praha
UV-VIS spektrofotometr	UV-1800 UV-Spectrofotometer, Shimadzu

3.3 Experimentální postupy a podmínky

Všechny nitrosloučeniny (tj. různě substituované nitroaromáty a nitroderiváty kalix[4]arenů) uvedené výše (viz 3.1.2, 3.1.3, Obr. 5, Obr. 9) byly studovány nejprve technikou DC-polarografie. Získané hodnoty půlvlnových potenciálů $E_{1/2}$, jejich reverzibilita (ověřená pomocí cyklické voltametrie) a poměry proudů odpovídajících jednotlivým polarografickým vlnám jsou shrnuty v Tab. 2 a Tab. 3. Veškeré elektrochemické experimenty byly provedeny v prostředí bezvodého DMF za použití TBAHFP a TBATFB jako základního elektrolytu, kyslík byl z roztoků odstraněn proudem argonu. Typické koncentrace jednotlivých zkoumaných látek se pohybovaly řádově od $5 \cdot 10^{-5}$ do $5 \cdot 10^{-3}$ mol.dm⁻³, koncentrace základního elektrolytu byly 0,1 mol.dm⁻³.

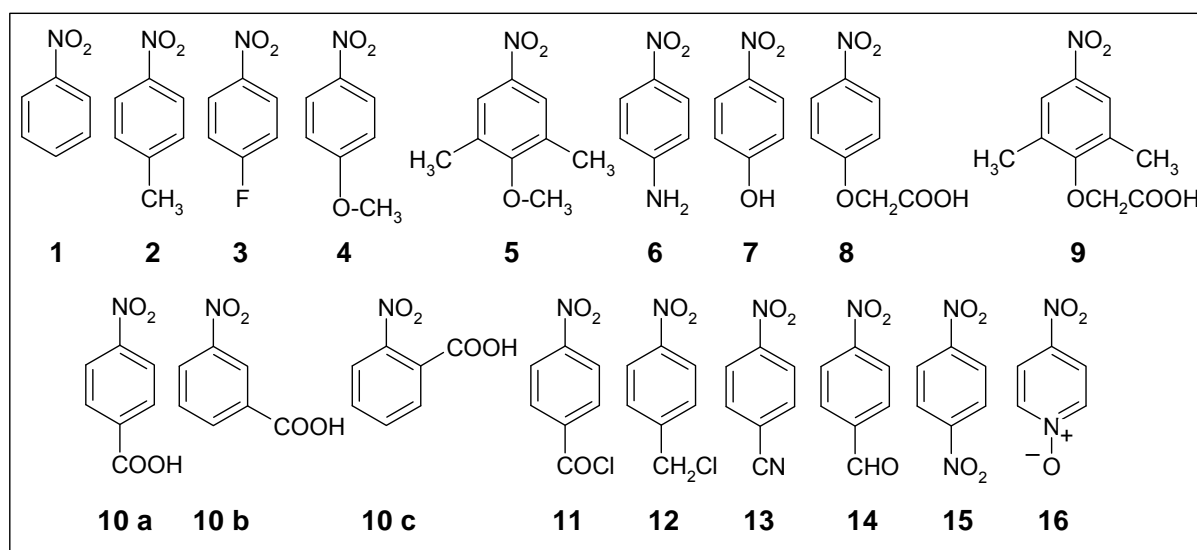
K potvrzení relevance hypotéz byly provedeny na spolupracujícím pracovišti (Wesleyan University, Middletown, Connecticut, USA, Prof. Albert J. Fry) kvantově chemické (DFT) výpočty částic zúčastněných v navrženém redukčním mechanismu a vytvořeny příslušné mapy elektrostatického potenciálu, přičemž struktury byly optimalizovány na úrovni Hartree-Fock/6-31g+(d).

4 Výsledky

4.1 Jednoduché modelové nitrobenzeny

Polynitrokalix[4]areny, které jsou ústředním tématem této práce obsahují jedno až čtyři redukovatelná centra. Proto bylo účelné (i pro interpretaci nezbytné) napřed prověřit mechanismus polarografické redukce 1-methoxy-2,5-dimethyl-4-nitrobenzenu (látka **5** na Obr. 5) v bezvodých podmínkách, neboť tato sloučenina má díky svojí struktuře velmi blízko k motivu jedné aromatické jednotky tetranitrokalix[4]arenu a může sloužit jako vhodný model.

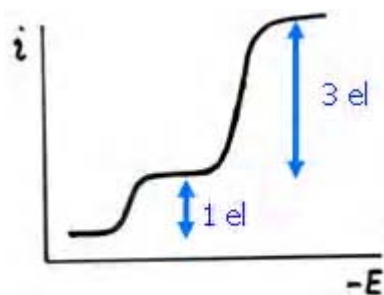
Protože substituce na dolním kruhu kalixarenů (tedy v *para*-poloze vůči nitroskupině) může redox chování nitroskupin ovlivnit, byla elektrochemická redukce prozkoumána pomocí polarografie a cyklické voltametrie i na sérii dalších 18 *p*-substituovaných nitroaromátů (Obr. 5). Takováto přehledná studie mechanismů redukce aromatických nitrosloúčenin v nevodném prostředí dosud nikdy nebyla v takovém rozsahu realizována.



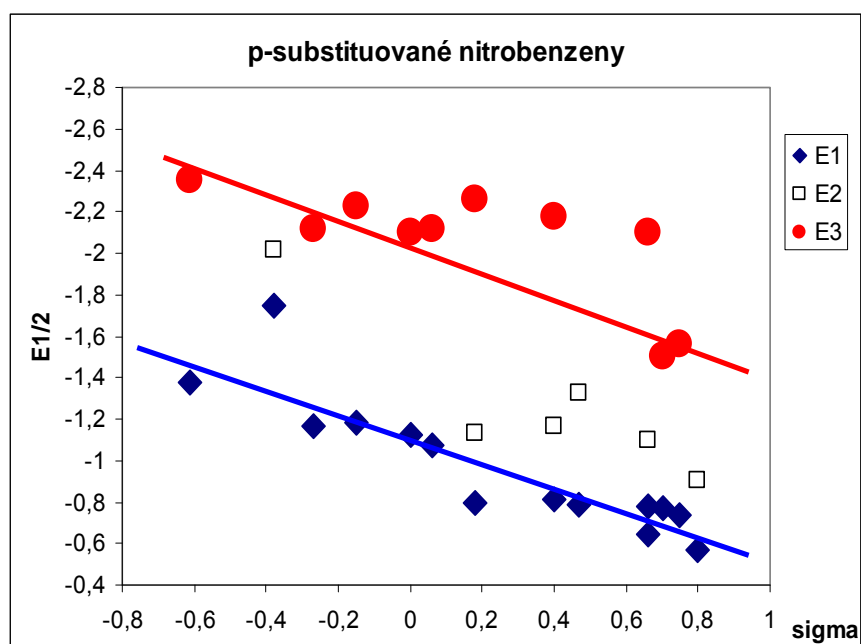
Obr. 5: Přehled měřených modelových nitrosloúčenin.

4.1.1 Nitrosloúčeniny s „klasickým“ redukčním mechanismem

„Klasický“ redukční mechanismus aromatických nitrosloúčenin se projevuje dvěma voltametrickými vlnami (Obr. 6): jednoelektronovou reverzibilní vlnou a ireverzibilní tříelektronovou vlnou. Uvedený mechanismus byl experimentálně potvrzen u modelové sloučeniny **5** a dále též u sloučenin **1**, **2**, **3**, **4**, **13** a **16**. Jednotlivé potenciály jsou uvedeny v Tab. 2 a přehledně graficky ukázány na Obr. 7.



Obr. 6: Polarografická křivka odpovídající klasickému mechanismu elektrochemické redukce aromatických nitrosloučenin.



Obr. 7: Přehled půlvlnových redukčních potenciálů všech studovaných aromatických nitroderivátů (každé hodnotě konstanty σ přísluší podle Tab. 1 jedna sloučenina).

Tab. 1: Hammettovy substituentové konstanty σ_p

Substituent	σ_p	Substituent	σ_p
NH ₂	-0,61	COOH	+0,40
OH	-0,38	CHO	+0,47
OCH ₃	-0,27	COCl	+0,66
CH ₃	-0,15	CN	+0,70
F	-0,06	pyridinoxid	+0,75
H	0,00 (definitivicky)	NO ₂	+0,80
CH ₂ Cl	+0,18		

Tab. 2: Elektrochemická data zkoumaných nitrolátek

Číslo látky	Substituenty v polohách vzhledem k nitroskupině			Půlvinové potenciály [V]					Poměry proudů
	<i>o</i> -	<i>m</i> -	<i>p</i> -	E_1	E_2	E_3	E_4	E_5	
1			H			-1,12		-2,10	$E_3:E_5$ 1:3
2			CH ₃			-1,18		-2,23	$E_3:E_5$ 1:3
3			F			-1,09		-2,24	$E_3:E_5$ 1:3
4			OCH ₃			-1,16		-2,24	$E_3:E_5$ 1:3
5		2×CH ₃	OCH ₃			-1,16		-2,13	$E_3:E_5$ 1:3
6			NH ₂			-1,38		-2,35	$E_3:E_5$ 1:5
7			OH			-1,73	-2,02		$E_3:E_4$ ½:½
8			OCH ₂ COOH		-1,06	-1,33		-2,57	*
9		2×CH ₃	OCH ₂ COOH		-1,03	-1,23	-1,87	-2,36	*
10 a			COOH		-0,81	-1,17		-2,18	$E_2:E_3:E_5$ 0,8:1:2
10 b		COOH			-0,87	-1,24		-2,42	$E_2:E_3:E_5$ 0,8:1:2
10 c	COOH				-0,81	-1,48		-2,34	$E_2:E_3:E_5$ 0,8:1:2
11			COCl	-0,64	-0,78	-1,10		-2,10	$E_1:E_2:E_3:E_5$ 1:0,8:1:2
12			CH ₂ Cl		-0,80	-1,14		-2,26	$E_2:E_3:E_5$ 0,8:1:2
13			CN			-0,77		-1,51	$E_3:E_5$ 1:3
14			CHO			-0,79	-1,33		$E_3:E_4$ 1:1
15			NO ₂			-0,55	-0,94		$E_3:E_4$ 1:1
16	4-nitropyridin-1-oxid					-0,74		-1,56	$E_3:E_5$ 1:3

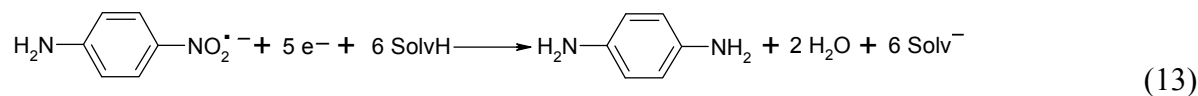
* část křivky u silně negativních potenciálů byla obtížně vyhodnotitelná

Tučně vytištěné hodnoty E označují reverzibilní děj, v ostatních případech se jedná o děje ireverzibilní.

4.1.2 Nitrosloúčeniny s odlišným mechanismem katodické redukce

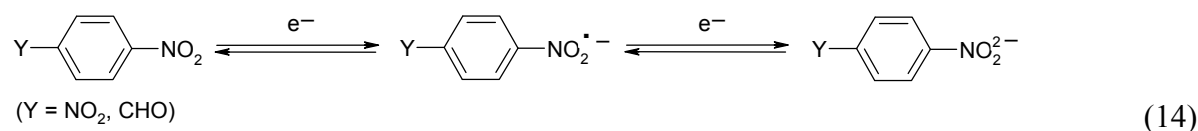
4-nitroanilin

4-nitroanilin (látka **6**) je v podmínkách bezvodého DMF redukován dvoustupňově: v prvním reverzibilním kroku dochází k přijetí jednoho elektronu za vzniku radikálového aniontu (11), který se dále ireverzibilně redukuje 5 elektrony za vzniku aminu (13).



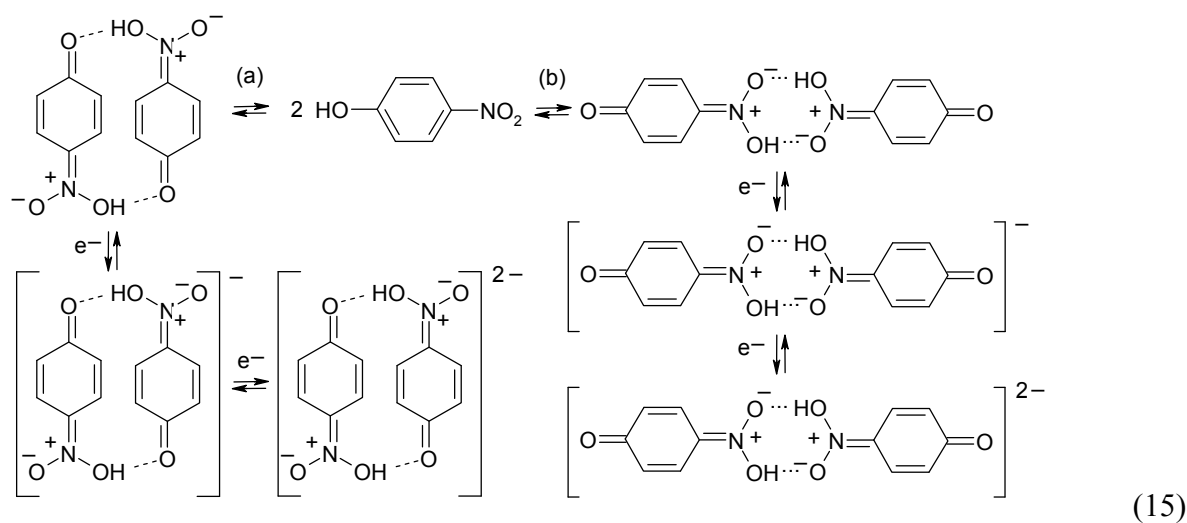
4-nitrobenzaldehyd a 1,4-dinitrobenzen

Obě sloučeniny (látky **14** a **15**) poskytují v prvním reverzibilním jednoelektronovém kroku (11) radikálový anion, který se redukuje dalším elektronem (opět reverzibilně) na dianion (14), který je výrazně π -stabilizován. Proto další případné redukční kroky by byly mimo dosažitelný potenciálový rozsah.



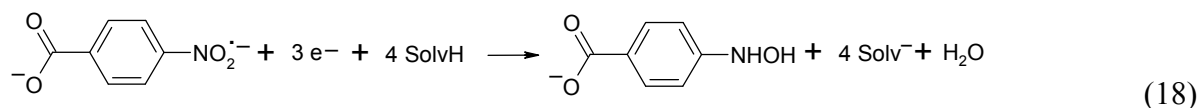
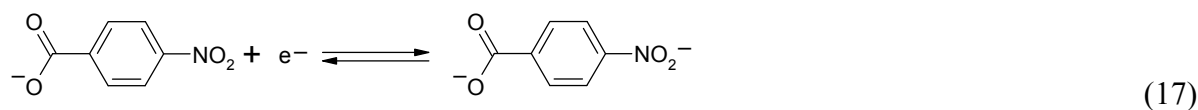
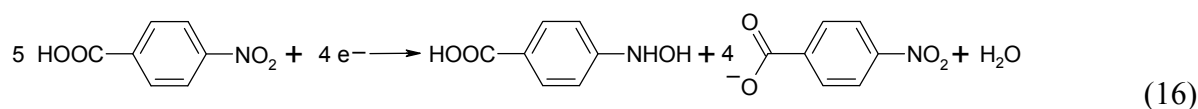
4-nitrofenol

4-nitrofenol (látka **7**) se redukuje reverzibilně ve dvou krocích, přičemž výška každé vlny odpovídá poloviční koncentraci analytu. Zřejmě tedy dochází k dimerizaci látky za vzniku meziproductu s chinoidní strukturou, který je následně redukován. Není však dosud jasné, zda je skutečný mechanismus typu „head to head“ (15a) nebo „head to tail“ (15b) (toto je předmětem dalšího studia).

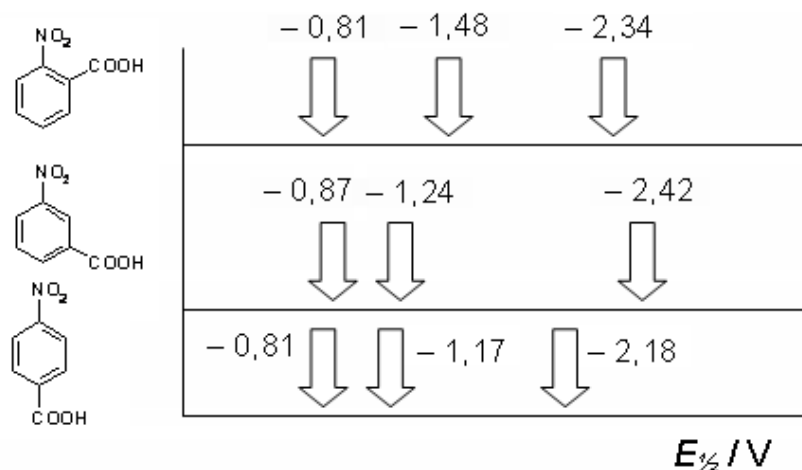


4-nitrobenzoová kyselina a její polohové isomery 2- a 3-nitrobenzoová kyselina

4-nitrobenzoová kyselina (látka **10a**) se redukuje ve třech krocích. První redukční děj probíhá autoprotónačním mechanismem [23], při kterém čtyři molekuly kyseliny 4-nitrobenzoové disociací poskytnou čtyři protony potřebné pro redukcí jedné její molekuly na příslušný derivát hydroxylaminu (16). Mechanismus tohoto prvního kroku je tak analogický reakci ve vodném – protickém – prostředí. Vlna je proto ireverzibilní a ve skutečnosti čtyřelektronová, ale protože při ní bylo spotřebováno 5 molekul 4-nitrobenzoové kyseliny, výška vlny odpovídá 0,8 elektronu. V druhém reverzibilním kroku (17) dochází ke vzniku radikálového aniontu odvozeného od benzoátového aniontu (vzniklého v prvním kroku), který je ve třetí vlně (18) dále redukovan na odpovídající hydroxylaminový derivát. Pořadí půlvolných potenciálů jmenovaných dějů je pochopitelné, uvážíme-li náboje jednotlivých částic – nejnáze se redukuje nenabitá molekula 4-nitrobenzoové kyseliny, méně snadno pak její anion a nejobtížněji dvakrát nabitý radikálový dianion.



Analogické chování bylo potvrzeno i u *m*- a *o*- izomerů (látky **10b** a **10c**). Na Obr. 8 jsou znázorněny polohy jejich půlvolných potenciálů. Jak lze očekávat, rozdíly mezi jednotlivými izomery jsou pouze kvantitativní a jsou způsobeny mírou vzájemné interakce obou skupin.



Obr. 8: Půlvolnové potenciály nitrobenzoových kyselin v bezvodém DMF.

Studium autoprotace 4-nitrobenzoové kyseliny při její redukci mělo nakonec důležitý význam pro lepší pochopení redukčního mechanismu u kalix[4]arenových derivátů, které obsahují disociovatelné atomy vodíku.

Další nitrosloučeniny s autoprotónačním krokem v redukčním mechanismu

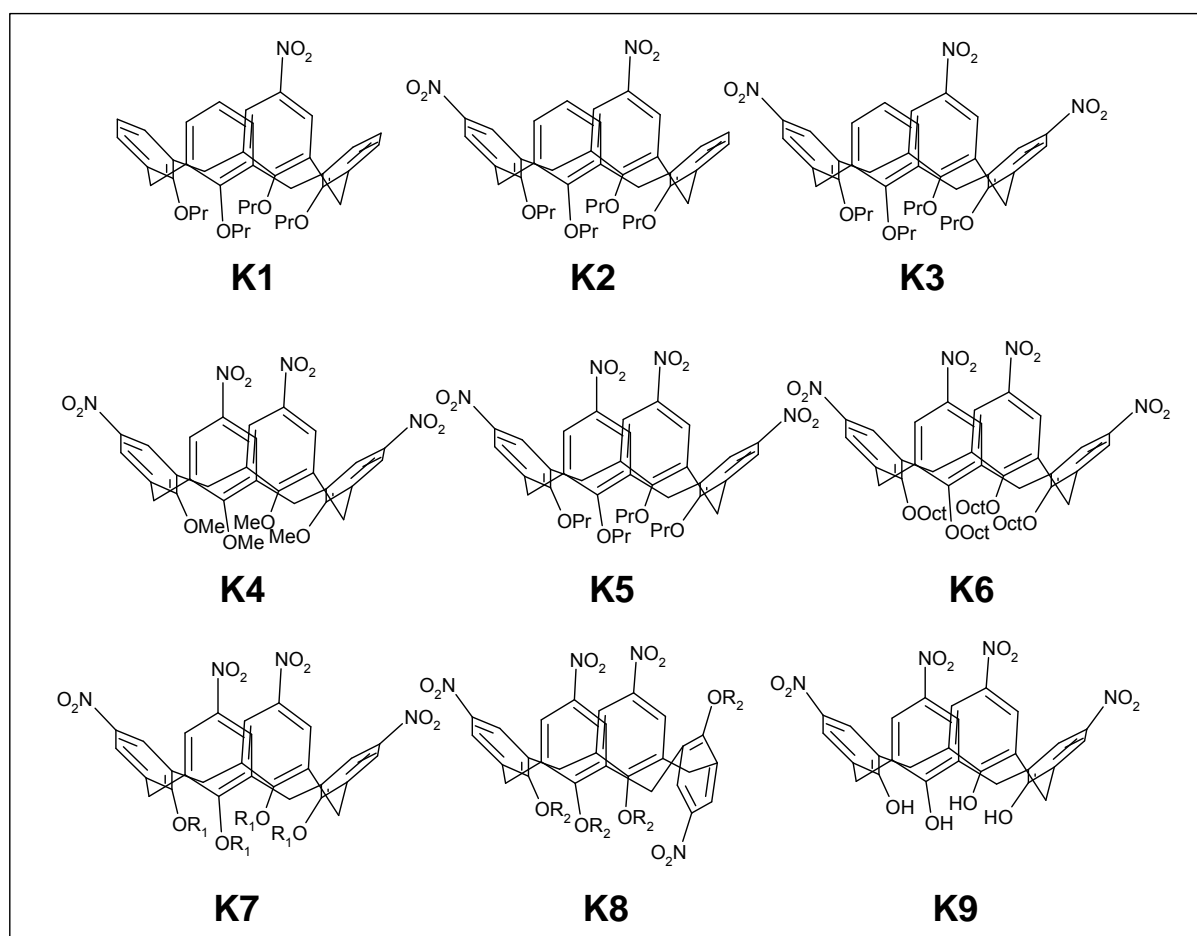
Analogické redukční mechanismy zahrnující autoprotonaci byly potvrzeny i u dalších měřených sloučenin, které nesou snadno deprotonizovatelné atomy vodíku (látky **8**, **9**) Obdobný mechanismus redukce byl pozorován i u 4-nitrobenzylchloridu (látky **12**), který při autoprotónačním ději hraje roli C-kyseliny.

4-nitrobenzoylchlorid

4-nitrobenzoylchlorid (látky **11**) vykazuje nejprve jednoelektronovou ireverzibilní vlnu, která odpovídá jeho reduktivní hydrolyze na 4-nitrobenzoovou kyselinu. Další tři děje jsou tak shodné jako v případě popsaném v odstavci o 4-nitrobenzoové kyselině.

4.2 Kalixareny

Na Obr. 9 je znázorněna série devíti kalixarenových derivátů, kterým byla v této práci věnována systematická pozornost. Sloučeniny **K1** – **K7** patří do řady *cone*-konformerů, látka **K8** má *paco*-konformaci a derivát **K9** je vzhledem k nepřítomnosti stericky objemných substituentů na dolním kruhu konformačně volný. Látky **K1**, **K2**, **K3** a všechny zbývající se navzájem liší v počtu nitroskupin na horním kruhu a po stránce acidobazických vlastností stojí za povšimnutí, že deriváty **K8** a **K9** mohou snadno disociovat vodíkový atom.



Obr. 9: Přehled měřených nitrokalix[4]arenů

($R_1 = \text{CH}_2\text{COOC}_2\text{H}_5$, $R_2 = \text{CH}_2\text{COOH}$).

Nápadným rysem elektrochemického chování struktur **K2** – **K7** je, že polohy půlvalnových potenciálů u všech látek kopírují podobné schéma: první děj nastává při $E_{1/2,1} \approx -1,15$ V, druhý okolo $E_{1/2,2} \approx -1,40$ V a třetí poblíž $E_{1/2,3} \approx -2,50$ V. Zdá se tak, že elektronová struktura nitroderivátů kalix[4]arenů není těmito konkrétními substituenty na dolním kruhu silně ovlivněna. Elektrochemické výsledky jsou uvedeny v Tab. 3.

Tab. 3: Elektrochemická data studovaných nitrokalix[4]arenů

Číslo látky	Substituenty		Konformace	Půlvinové potenciály [V]			Poměry proudů
	na horním kruhu	na dolním kruhu		E_1	E_2	E_3	
1	1×NO ₂	O(CH ₂) ₂ CH ₃	cone	-1,25		-2,27	$E_1:E_3$ 1:3
2	2×NO ₂	O(CH ₂) ₂ CH ₃	cone	-1,19	-1,38	-2,40	$E_1:E_2:E_3$ 1:1:6
3	3×NO ₂	O(CH ₂) ₂ CH ₃	cone	-1,19	-1,41	-2,38	$E_1:E_2:E_3$ 2:1:9
4	4×NO ₂	OCH ₃	cone	-1,17	-1,34	-2,44	$E_1:E_2:E_3$ 2:2:12
5	4×NO ₂	O(CH ₂) ₂ CH ₃	cone	-1,16	-1,41	-2,53	$E_1:E_2:E_3$ 2:2:12
6	4×NO ₂	O(CH ₂) ₇ CH ₃	cone	-1,15	-1,38	-2,59	$E_1:E_2:E_3$ 2:2:12
7	4×NO ₂	OCH ₂ COOC ₂ H ₅	cone	-1,14	-1,35	-2,50	$E_1:E_2:E_3$ 2:2:12
8	4×NO ₂	OCH ₂ COOH	paco	*	*	*	*
9	4×NO ₂	OH	cone	*	*	*	*

* komplikovaný mechanismus redukce, obtížně vyhodnotitelný polarografický záznam

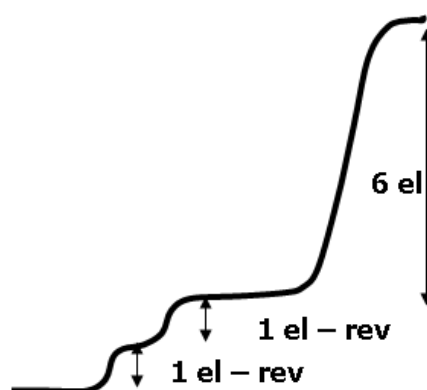
4.2.1 Mononitrokalix[4]areny

Jediným zástupcem této skupiny je v sérii znázorněné na Obr. 9 látka **K1**. Jedná se o konformačně stabilní *cone*-derivát a jeho elektrochemické chování je díky přítomnosti pouze jednoho redoxního centra v molekule zcela analogické jiným mononitroaromátům (konkrétně látce **5**), jejichž mechanismus redukce v bezvodém prostředí byl již popsán (viz Obr. 4).

4.2.2 Dinitrokalix[4]areny

Jak již bylo naznačeno v úvodní kapitole 1.1.1, vzhledem ke zploštělému tvaru molekuly kalix[4]arenového derivátu je vzdálenost každých dvou protilehlých atomů dusíku v nitroskupinách na horním kruhu různá. V případě látky **K2** jsou dvě sousední polohy na horním kruhu substituovány dvěma nitroskupinami (1,2-substituce). Při elektrochemické redukci byly u této sloučeniny pozorovány nejdřív dva potenciálově oddělené jednoelektronové reverzibilní děje (vznik radikálového aniontu a biradikálového dianiontu), třetí krok je ireverzibilní a příslušná polarografická vlna svým proudem odpovídá šestielektronové redukci (vzniká příslušný *N*-substituovaný hydroxylaminový derivát) – viz Obr. 10. Skutečnost, že přijetí prvních dvou elektronů probíhá při dvou různých potenciálech (ve dvou krocích), přímo experimentálně potvrzuje chemickou neekvivalenci nitroskupin ve

zmíněných dvou polohách a potvrzuje tedy zploštělý tvar celého kalixarenu i v roztoku (dosud byl tento tvar popsán pouze v krystalové mřížce pomocí rentgenové strukturní analýzy).



Obr. 10: Polarografická křivka dinitroderivátu **K2**.

4.2.3 *Trinitrokalix[4]areny*

Látka **K3** vykazuje při své polarografické redukci opět tři děje: v prvním dvouelektronovém reverzibilním kroku vzniká z elektroneutrální molekuly hned biradikálový dianion, přičemž dle hypotézy popsané výše nejspíš takto reagují dvě protilehlé nitroskupiny. Přijetí třetího elektronu za vzniku triradikálového třikrát nabitého aniontu probíhá znovu reverzibilně, ale při poněkud zápornějším potenciálu. Poslední krok je devítielektronový a ireverzibilní, vedoucí opět zřejmě k *N*-hydroxylaminovému derivátu.

4.2.4 *cone-Tetranitrokalix[4]areny*

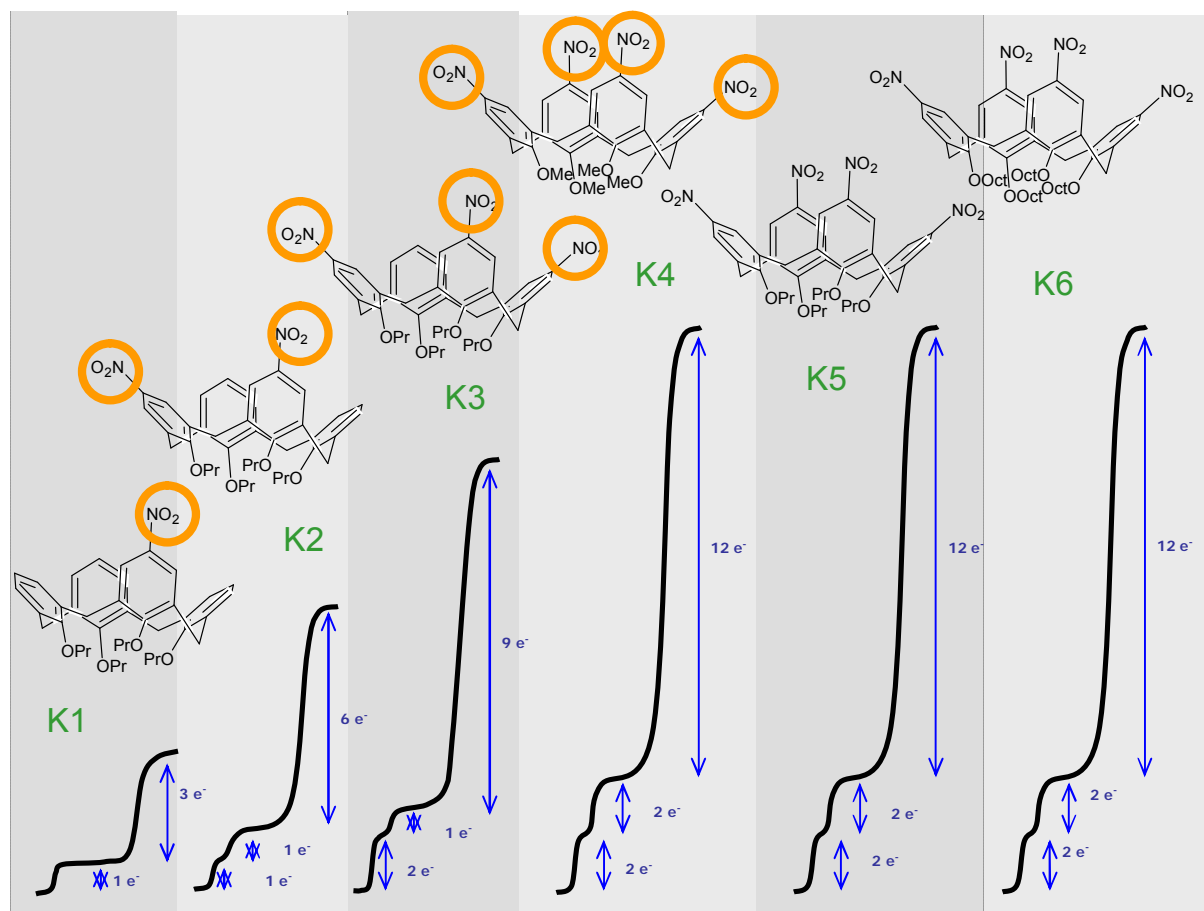
Látky **K4** – **K7** se vzájemně liší pouze substitucí na dolním kruhu. Redukují se opět ve třech krocích: první děj je dvouelektronový a reverzibilní (vznik biradikálového dianiontu), druhý děj taktéž dvouelektronový a reverzibilní (vznik tetradikálového tetraaniontu) a třetí je ireverzibilní odpovídající spotřebě dvanácti elektronů za vzniku *N*-hydroxylaminového derivátu. Oddělené první dva kroky jsou opět v souladu s dříve zmíněnou hypotézou a jsou důkazem existence dvou energeticky rozdílných párů nitroskupin, které ale spolu v rámci toho páru neinteragují. Proto každá z pozorovaných dvouelektronových reverzibilních vln je ve skutečnosti překryvem dvou jednoelektronových reverzibilních redukcí jednotlivých nitroskupin (Obr. 11). Tento výsledek opět dokazuje existenci zploštělého tvaru molekuly známého z rentgenových struktur (viz Obr. 3) i v roztoku.

Vzhledem k přítomnosti dvou jasně oddělených reverzibilních vln (odpovídajících současné redukci vždy dvojice nitroskupin) by bylo logické předpokládat, že i následující multielektronová redukce na hydroxylaminový derivát bude probíhat ve dvou oddělených

vlnách. Existence pouze jedné široké a nerozlišené dvanáctielektronové vlny proto zůstává ještě nevysvětlená. Důvodem může být, že při takto negativních potenciálech vlny opticky splynou nebo že tetraanion tetraradikál má specifické vlastnosti, o kterých ještě nevíme.

4.2.5 Konformace *paco*, tetranitrokalix[4]areny s disociovatelným vodíkovým atomem

Kalixaren **K8** (karboxylová kyselina odvozená od látky **8** a **9** na Obr. 5) a kalixaren **K9** (odvozený od 4-nitrofenolu) v konformaci *cone* se redukují složitými mechanismy, které v obou případech pravděpodobně zahrnují i řadu acidobazických rovnováh a z toho plynoucích autoprotónačních kroků. V případě kalixarenu **K9** hraje svou roli i konformační nestabilita díky málo objemnému substituentu na dolním kruhu. Výsledkem je v obou případech značně nepřehledný polarografický záznam, který nelze jednoduše vyhodnotit, a tudíž interpretace jednotlivých dějů není možná. Výhledově se uvažuje o studiu odvozených sloučenin (např. solí, esterů apod.), které by neobsahovaly snadno odštěpitelné atomy vodíku, v případě jiných konformerů než *cone* je třeba zajistit jejich konformační stabilitu a ověřit jejich konformační „čistotu“.

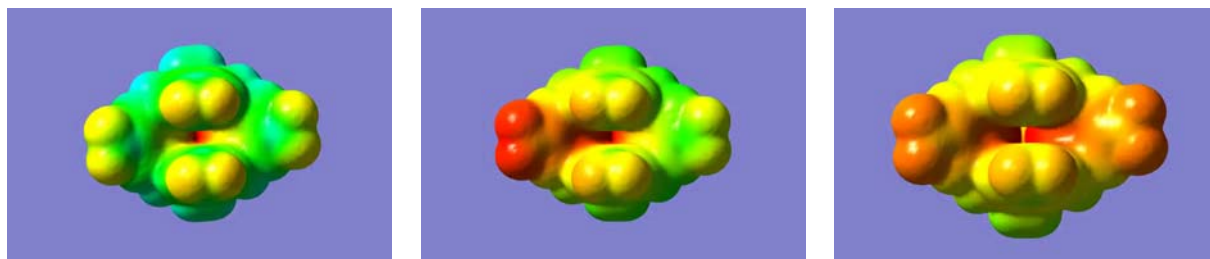


Obr. 11: Přehled elektroreduktivního chování kalix[4]arenů **K1 – K6**.

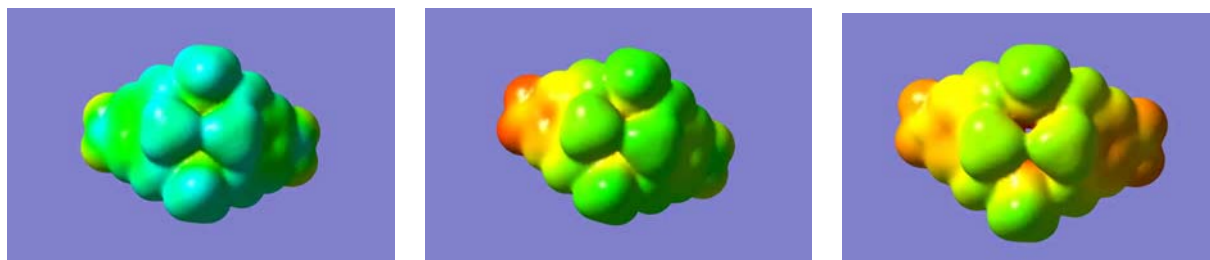
4.3 Kvantově chemické výpočty

Jak bylo již zmíněno, z interpretace experimentálních elektrochemických výsledků studia mechanismu redukce *cone*-tetranitrokalix[4]arenových derivátů (látky **K4** – **K7**) vyplývá neekvivalence dvou sousedních nitroskupin a závěr, že se dvě protilehlé nitroskupiny navzájem neovlivňují. Proto byly elektrochemické výsledky korelovány s kvantově chemickými výpočty (provedenými spolupracující laboratoří v USA).

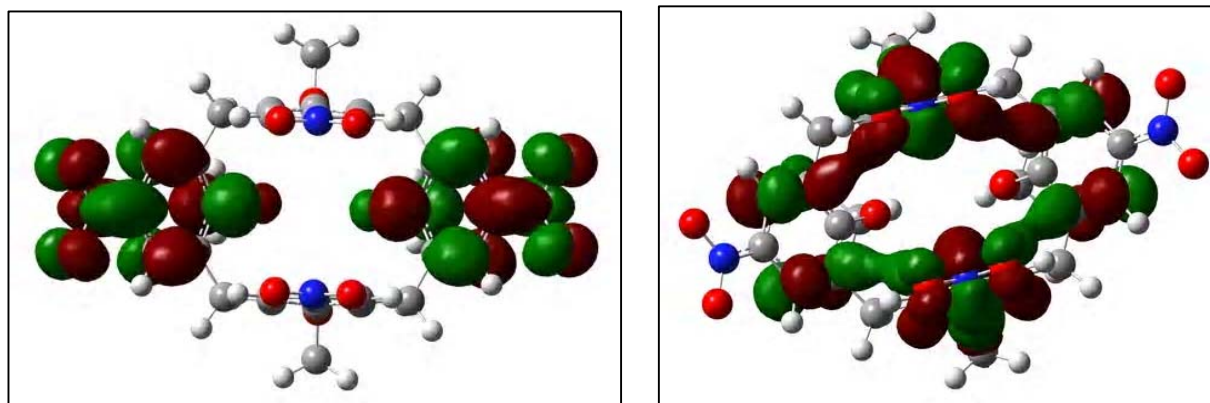
Na následujících obrázcích (Obr. 12 a 13) jsou znázorněny mapy rozložení elektrostatického potenciálu na studovaných kalix[4]arenových částicích. Oblasti s vysokým kladným nábojem jsou vyznačeny modře, místa s vysokým záporným nábojem červeně. Na Obr. 14 je ukázána lokalizace nejvyššího obsazeného (HOMO) a nejnižšího neobsazeného (LUMO) molekulového orbitalu ve struktuře biradikálového dianiontu.



Obr. 12: Mapy elektrostatického potenciálu pro neutrální tetranitrokalix[4]aren (vlevo), radikálový monoanion (uprostřed) a biradikálový dianion (vpravo); pohled shora.



Obr. 13: Mapy elektrostatického potenciálu pro neutrální tetranitrokalix[4]aren (vlevo), radikálový monoanion (uprostřed) a biradikálový dianion (vpravo); pohled zdola.



Obr. 14: Lokalizace HOMO (vlevo) a LUMO (vpravo) ve struktuře biradikálového dianiontu.

4.4 Interpretace mechanismu redukce *cone*-tetranitrokalix[4]arenů

Z Obr. 12 je patrné, že při čtyřstupňové redukci tetranitrokalixarenů první elektron redukuje nitroskupinu, která je na jednom ze „vzdálených“ benzenových jader (v rámci zploštělé struktury), za vzniku radikálového monoaniontu. Druhý elektron jde na druhou nitroskupinu téže dvojice vzdálených benzenových kruhů, čímž vzniká biradikálový dianion. Obě nitroskupiny jsou z hlediska pravděpodobnosti přijetí elektronu rovnocenné, vzájemně se neovlivňují, a proto dochází k jejich redukci najednou při stejném potenciálu. Lokalizace zvýšené elektronové hustoty ve struktuře biradikálového dianiontu na vzdálených nitroskupinách je patrná i z Obr. 14, zatímco rozložení LUMO na bližších nitroskupinách je příznačné pro přijetí dalších dvou elektronů do těchto zbývajících poloh za vzniku tetraradikálového tetraaniontu v druhém dvouelektronovém ději. Je tedy zřejmé, že dvojice sobě bližších nitroskupin má vyšší energii než dvojice vzdálenějších nitroskupin.

Třetí redukční děj je ireverzibilní, multielektronový a pozorovaná široká redukční vlna svým proudem odpovídá 12-elektronovému procesu. Zde se naskýtá myšlenka, že by mohl tetraradikálový tetraanion nesoucí 4 záporné náboje lokalizované na všech 4 nitroskupinách v důsledku odpuzování mít symetrickou geometrii podél čtyřčetné osy, jinými slovy řečeno by v této částici existovaly čtyři ekvivalentní redoxní centra bez interakcí, které by se mohly redukovat najednou 12 elektrony až na výsledný *N*-hydroxylaminový derivát. Provedené kvantově chemické výpočty však ukázaly, že optimalizovaná struktura zmíněného čtyřkrát nabitého radikálového intermediátu je sice méně zploštělá než výchozí elektroneutrální molekula, ale nikoliv zcela symetrická dle osy C_4 , což s předchozí hypotézou není v souladu. Prozatímní vysvětlení spočívá v existenci více postupných redukčních kroků, které vzhledem k příliš blízkým půlvalnovým potenciálům nelze pomocí DC-polarografie rozlišit.

5 Závěr

Ústřední záměr celé práce bylo prostudovat a detailně popsat elektrochemickou redukci polynitrokalix[4]arenových derivátů jakožto molekul s více redoxními centry a pokusit se odpovědět na zadané otázky týkající se vztahu struktura molekuly a její elektronové (redox) vlastnosti.

V první části práce byla prostudována elektrochemická redukce 18 „monomérních“ modelových aromatických nitroderivátů v bezvodém prostředí. U sedmi sloučenin byl pomocí experimentů zahrnujících DC-polarografii a cyklickou voltametrii v prostředí bezvodého DMF potvrzen standardní mechanismus elektrodové redukce aromatických nitrolátek známý z literatury (1 + 3 elektrony). Ukázalo se ale překvapivě, že u ostatních látek se uplatňuje poměrně pestrá škála odlišných mechanismů redukce nitroskupiny, a to v závislosti na substituci v *para*-poloze. Při práci s nitrovanými kalix[4]areny je tedy třeba brát v úvahu jejich substituci na dolním kruhu.

Elektrochemická redukce tetranitrokalix[4]arenů za shora uvedených podmínek (studovaná ve druhé části práce) probíhá ve třech krocích: v prvním reverzibilním ději dochází k současné jednoelektronové redukci dvou nitroskupin ve vzdálenějších, protilehlých polohách, ve druhém kroku se opět současně a reverzibilně redukuje zbývající dvě nitroskupiny a vzniklý tetraradikálový tetraanion konečně podléhá ireverzibilní redukci 12 elektrony na příslušný derivát *N*-hydroxylaminu. Výsledky mono-, di- a trinitroderivátu jsou s tímto zcela konzistentní. Tyto výsledky vedou k závěru, že jednotlivé nitroskupiny spolu elektronově neinteragují, že ale díky zploštělé geometrii základního skeletu existují dva typy nitroskupin, lišící se potenciálem redukce. Z kvantově chemických výpočtů bylo pak potvrzeno, že první redukční kroky probíhají na vzdálenějších nitroskupinách.

Na případě kalix[4]arenových nitroderivátů se ukázalo, že pro studium intramolekulárních elektronových interakcí v organických či komplexních sloučeninách s více redox centry, a tedy i pro interpretaci jejich redox reakcí, je elektrochemický přístup velmi výhodný, neboť poskytuje experimentální data, jež přímo s elektronovou strukturou molekuly souvisejí. Pro zjištění relevance takto získaných závěrů je nezbytná jejich konfrontace s kvantově chemickými výpočty.

Literatura

- [1] J. Klimentová, P. Vojtíšek, M. Sklenářová, *Journal of Molecular Structure* 871 (2007) 33-41.
- [2] W. Verboom, A. Durie, R.J.M. Egberink, Z. Asfari, D.N. Reinhoudt, *J. Org. Chem.* 57 (1992) 1313.
- [3] W.C. Zhang, Y.S. Zheng, Z.T. Haung, *Synth. Commun.* 27 (1997) 3763.
- [4] a) P. Lhoták, J. Svoboda, I. Stibor, J. Sykora, *Tetrahedron Letters* 43 (2002) 7413-7417. b) O. Kunderat, H. Dvořáková, I. Císařová, M. Pojarová, P. Lhoták, *Organic Letters* 11 (2009) 4188-4191.
- [5] A.R. Burilov, I.R. Knyazeva, Y.M. Sadykova, M.A. Pudovik, W.. Habicher, I. Baier, A.I. Konovalov, *Russian Chemical Bulletin* 56 (2007) 1144-1148.
- [6] J. Klimentová, P. Vojtíšek, *Journal of Molecular Structure* 826 (2007) 48-63.
- [7] Z. Csok, G. Szalontai, G. Czira, L. Kollar, *Supramolecular Chemistry* 10 (1998) 69-77.
- [8] P. Jurečka, P. Vojtíšek, K. Novotný, J. Rohovec, I. Lukeš, *Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 2* (2002), 1370-1377.
- [9] A. Suwattanamala, A.L. Magalhaes, J.A.N.F. Gomes, *Journal of Molecular Structure* 729 (2005) 83-90.
- [10] S. Knoblauch, H.F. Koch, C. Polydore, D.M. Roundhill, *Canadian Journal of Chemistry* 79 (2001) 977-982.
- [11] V. Ruangpornvisuti, B. Wannu, *Journal of Molecular Modeling* 13 (2007) 65-77.
- [12] Allen J. Bard and Larry R. Faulkner, *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications*, New York: Wiley, 2001, 2nd ed.
- [13] P. Zuman, *The Elucidation of Organic Electrode Processes*, Academic Press, New York 1969.
- [14] J. Heyrovský, J. Kůta, *Základy polarografie*, ČSAV Praha 1962.
- [15] Sawyer, Donald T. and Roberts, Julian L. *Experimental electrochemistry for chemists*, Wiley, New York, 1974.
- [16] L.P. Hammett, „*Physical Organic Chemistry*“, str. 184, McGraw-Hill Book Co., New York 1940.
- [17] R.W. Taft Jr., „Separation of Polar, Steric and Resonance Effects in Reactivity,“ in *Steric Effects in Organic Chemistry*, edited by M.S. Newman, John Wiley & Sons Inc., New York 1956.

- [18] O. Exner, *Collection Czech. Chem. Commun.* 29 (1964) 1094.
- [19] P. Zuman, *Substituent Effects in Organic Polarography*, Plenum Press, New York 1967.
- [20] J. Mindl: *Základy elektroorganické chemie*, Academia, Praha 2000.
- [21] H. Lund: *Cathodic Reduction of Nitro and related Compounds, in Organic electrochemistry*, H. Lund and M.M.Baizer eds., Marcel Dekker, New York 1991, str. 413.
- [22] L. Meites, P. Zuman a kol.: *Electrochemical Data*, John Wiley & Sons, New York 1974.
- [23] E. Brillas, G. Farnia, M.G. Severin, E. Vianello, *Electrochim. Acta* 31 (1986) 759-766.

Poděkování

- doc. RNDr. Pavel Vojtíšek, CSc. (Univerzita Karlova v Praze, Přírodovědecká fakulta) – školitel, poskytnutí derivátů kalix[4]arenů
- doc. RNDr. Jiří Ludvík, CSc. (Ústav fyzikální chemie Jaroslava Heyrovského AV ČR, v.v.i.) – školitel specialista
- prof. Albert J. Fry, PhD (Wesleyan University, USA) – kvantově-chemické výpočty
- doc. Ing. Pavel Lhoták, CSc. (Vysoká škola chemicko technologická v Praze) – poskytnutí derivátů kalix[4]arenů
- Dr. Jana Klimentová (Univerzita Karlova v Praze, Přírodovědecká fakulta) – poskytnutí derivátů kalix[4]arenů