

ANALÝZA AROMATICKÝCH NITROSLOUČENIN ANEB NENÍ NITRO JAKO NITRO

ALAN LIŠKA^{a,b} a JIŘÍ LUDVÍK^b

^a Univerzita Karlova v Praze, Přírodovědecká fakulta, katedra anorganické chemie, Albertov 6, 128 43 Praha 2,

^b Ústav fyzikální chemie J. Heyrovského AV ČR, v. v. i., Dolejškova 3, 182 23 Praha 8
alanliška@centrum.cz

Úvod

Aromatické nitroslooučeniny představují z enviromentálního hlediska důležité polutanty. Proto jsou často předmětem elektrochemických analýz, neboť nitroskupina je snadno redukovatelná. Nicméně pro nalezení, pochopení a správné využití vhodného analytického postupu je dobré znát mechanismus příslušné analytické reakce a okolnosti (struktura, substituce, prostředí), které jej ovlivňují. Z toho pak mohou vyplývat i informace o případných strukturních omezeních, interferujících reakcích apod.

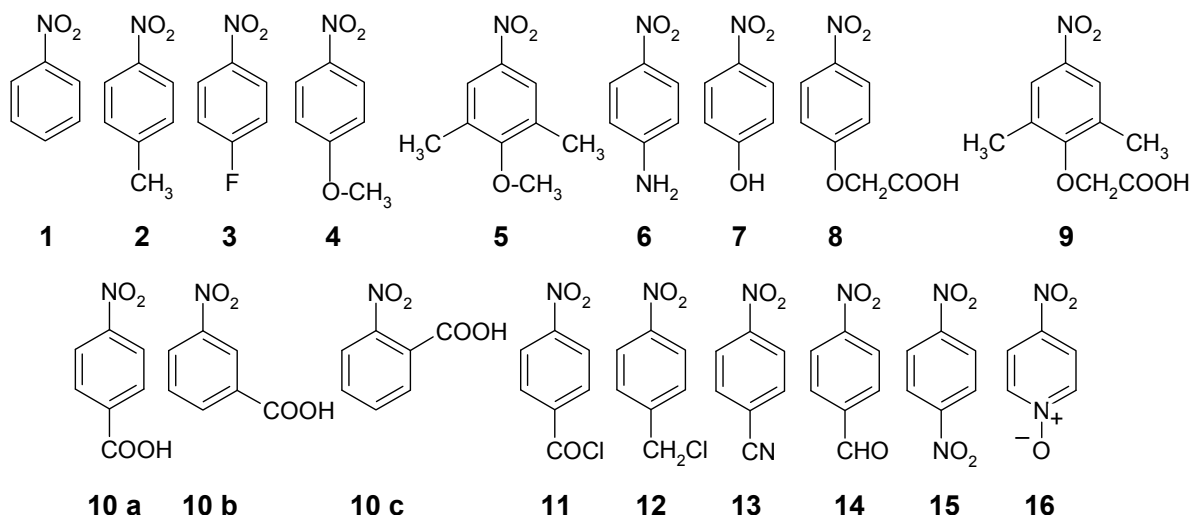
Pro detailní elektroanalytické studium mechanismu redukce organických látek obecně je výhodné pracovat v bezvodém prostředí, protože umožňuje sledovat signály některých radikálových meziproduktů, které jsou v něm stabilizovány. Obecně se předpokládá, že mechanismus elektrochemické redukce nitroslooučenin v bezvodém prostředí je již dávno znám, ale není to tak zcela pravda. Přehledná práce srovnávající chování různých aromatických látek není v literatuře k dispozici. Ve specializovaných monografiích se uvádí vždy pouze nejčastější redukční mechanismus zahrnující jednoelektronovou reverzibilní

redukci na radikálový anion, která je následována tříelektronovou redukcí za vzniku příslušného hydroxylaminového derivátu. U těchto látek se neprojevuje (nebo není uvažována) interakce nitroskupiny s dalším substituentem či s dalším reakčním centrem. Elektrochemická studie 18 aromatických nitrolátek různě substituovaných v *para*-poloze ukázala, že se zde jedná o několik typů reakcí v závislosti na přítomnosti dalších substituentů, a umožnila jejich konzistentní porovnání. Právě tato analýza různých mechanismů elektrochemické redukce různých typů aromatických nitroslooučenin je předmětem mého příspěvku.

Experimentální část

Série aromatických nitroslooučenin (vzorce látek – viz obr. 1) substituovaných v *p*-poloze byla podrobena elektrochemickým měřením, které zahrnovaly DC-polarografii a cyklickou voltametrii na visící rtuťové kapkové elektrodě. Stejně experimenty byly provedeny i s několika analogickými deriváty, které obsahovaly kromě substituentu v *p*-poloze ještě jednu nebo více dalších skupin v jiných polohách, a v případě kyseliny nitrobenzoové pro kontrolu ještě s *m*- a *o*-izomerem.

DC-polarografie i cyklická voltametrie byla provedena v tříelektrodovém zapojení (rtuťová kapková pracovní elektroda, nasycená kalomelová referenční elektroda a platinová pomocná elektroda). K měření byl použit potenciostat (POLAROGRAFIC ANALYZER PA 3) a výstup byl zaznamenáván analogovým zapisovačem (XY RECORDER 4103, vše Laboratorní přístroje Praha).



Obr. 1. Strukturální vzorce studovaných nitroslooučenin

Tabulka I
Elektrochemická data zkoumaných nitrolátek

Číslo látky	Substituenty v polohách vzhledem k nitroskupině			Půlvalnové 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		$E_3:E_4$ 1/2:1/2
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

Jako rozpouštědlo byl použit bezvodý *N,N*-dimethylformamid (vyčištěný azeotropickou destilací s následnou vakuovou frakcionací). Základní elektrolyt byl 0,1M tetrabutylamonium hexafluorofosfát (Fluka, rekrytalizovaný z ethanolu).

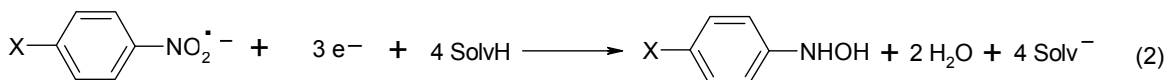
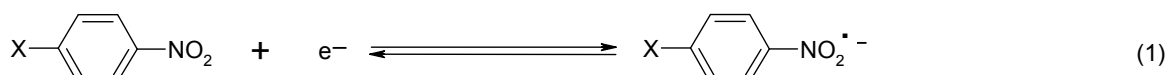
Naměřená experimentální data (půlvalnové potenciály E) a poměry proudů (výšek) vln u jednotlivých derivátů jsou shrnuty v tab. I.

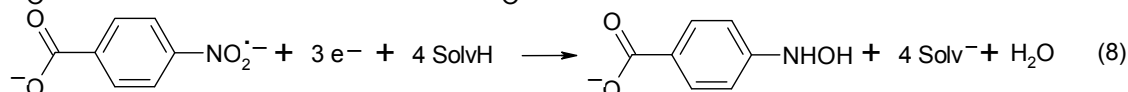
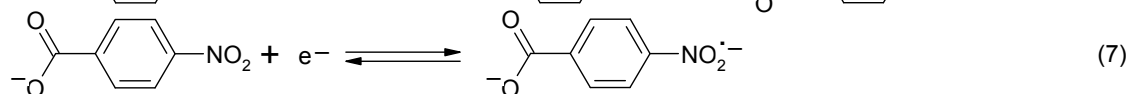
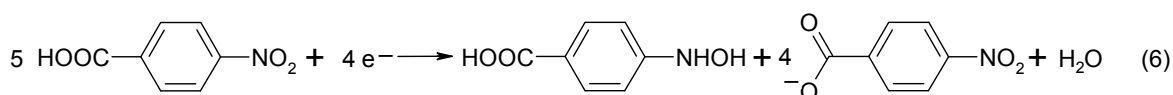
Výsledky a diskuse

Pro toto studium byla zvolena série *p*-substituovaných nitrobenzenů a 4-nitropyridin oxidu. U všech látek byla potvrzena lineární závislost proudu na koncentraci, jedná se tedy vždy o děje řízené difuzí.

Dále se ukázalo, že část ze studovaných sloučenin (látky **1**, **2**, **3**, **4**, **5**, **13** a **16**; v níže uvedeném schématu (1), (2) jsou příslušné *p*-substituenty označeny X) se skutečně redukuje podle předpokládaného mechanismu¹, tedy ve dvou krocích. První děj (1) zahrnuje reverzibilní vznik radikálového aniontu, který je následně dále (2) redukován (ireverzibilně) za vzniku konečného produktu, kterým je příslušný *N*-substituovaný hydroxylamin. Protony potřebné pro tuto redukci jsou získány vytržením z molekul rozpouštědla (ve schématu SolvH).

U dalších substituentů byly však shledány odchylky od tohoto mechanismu, proto byly detailně studovány. Protože se jedná o 1,4-disubstituované monocyklické aromatické, je možné pro posouzení mechanismu elektrochemické redukce využít Hammetovu funkci, která koreluje vliv





d) 4-nitrobenzoová kyselina se redukuje ve třech krocích. První děj je autoprotonační reakce², při které 4 další molekuly kyseliny 4-nitrobenzoové disociací poskytnou 4 protony potřebné pro redukci jedné její molekuly na příslušný derivát hydroxylaminu. Vlna je proto ireverzibilní a výška vlny odpovídá výměně 0,8 elektronu (6). V druhém reverzibilním kroku (7) dochází ke vzniku radikálového aniontu odvozeného od benzoátového aniontu, který je v závěrečném kroku (8) dále redukován. Analogické chování bylo potvrzeno i u *m*- a *o*-izomerů. Obdobný mechanismus byl pozorován i u 4-nitrobenzylchloridu, který při autoprotonačním ději hraje roli C-kyseliny, a u 4-nitrobenzoylchloridu, který vykazuje jednoelektronovou ireverzibilní vlnu (reduktivní hydrolyza na kyselinu 4-nitrobenzoovou) a dále 3 vlny odpovídající kyselině 4-nitrobenzoové. Obecně lze shrnout, že s autoprotonací je potřeba počítat u všech derivátů, které obsahují v molekule „kyselé“ atomy vodíku.

Závěr

U redukce aromatických nitrosloúčenin hraje velmi důležitou roli intramolekulární interakce nitroskupiny se

substituentem přes aromatické (benzenové nebo pyridinové) jádro. Toto ovlivnění elektronové struktury molekuly může mít za následek změnu mechanismu. V předkládané práci se podařilo ukázat na čtyři odlišné mechanismy a vzájemně je porovnat. I když jde o studii v bezvodém prostředí, je pravděpodobné, že odlišné elektronické vlastnosti některých molekul se mohou projevit i při analytických stanoveních ve vodných prostředích, a je tedy třeba s nimi počítat.

Detailní znalost mechanismu elektrochemického redox chování aromatických mononitrosloúčenin navíc umožňuje se pustit i do složitějších systémů s více redox centry. Tuto situaci lze ilustrovat například při studiu redox vlastností mono-, di-, tri a tetranitrokalix-[4]-arenů.

LITERATURA

1. Lund H.: *Cathodic Reduction of Nitro and related Compounds, in Organic electrochemistry* (Lund H., Baizer M. M., ed.), str. 413. Marcel Dekker, New York 1991.
2. Brillas E., Farnia G., Severin M.G, Vianello E.: *Electrochim. Acta* 31, 759 (1986).