LABORATORNÍ PŘÍSTROJE A POSTUPY

DEGRADACE SUPRAMOLEKULÁRNÍCH KOMPLEXŮ TYPU HOSTITEL–HOST INDUKOVANÁ HYDROXYLOVÝMI RADIKÁLY – VLIV HOSTITELE NA REAKTIVITU HOSTA

LENKA HYKRDOVÁ

Ústav fyzikální chemie Jaroslava Heyrovského, Akademie věd České republiky, Dolejškova 3,182 23 Praha 8
e-mail: lenka.hykrdova@jh-inst.cas.cz

Došlo 4.3.02, přepracováno 5.12.02, přijato 12.12.02.

Klíčová slova: supramolekulární komplex, hostitel–host, fotodegradace, hydroxylový radikál

Obsah

1. Úvod
2. Experimentální část
3. Výsledky a diskuse
   3.1. Inkluzní komplex naftalenu s α-cyklodextrinem
      3.1.1. UV/VIS absorpční spektroskopie – stechiometrie, rovnovážné konstanty a konformace komplexu
      3.1.2. Nanosekundová laserová fotolýza – reaktivita molekuly naftalenu
      3.1.3. Rychlostní konstanty reakcí s hydroxylovým radikálem
      3.1.4. Degradace fotoindukovaná Fe^{3+}
   3.2. Inkluzní komplex 4-chloranilinu s kalix[4]arenem
      3.2.1. UV/VIS absorpční a ^{1}H-NMR spektroskopie: stechiometrie, rovnovážná konstanta a konformace komplexu
      3.2.2. Reakce s hydroxylovými radikály
      3.2.3. Degradace fotoindukovaná chloristanem železitým
4. Závěr

1. Úvod

Degradace organických škodlivin zamořujících životní prostředí je možná s využitím tzv. pokročilých oxidačních procesů (advanced oxidation processes)[1], založených na tvorbě hydroxylových radikálů. Tyto reaktivní částice napadají organické molekuly, které jsou pak v několika následných reakčních krocích za účasti kyslíku mineralizovány až na CO_2, H_2O a příslušné minerální kyseliny. Dvojice některých organických látek vzájemně příhodných strukturních vlastností vytvářejí tzv. supramolekulární komplexy typu hostitel–host (inkluzní komplexy). Vzhledem k jejich rostoucímu praktickému využívání v různých chemických a biologických procesech, např. při výrobě léků, katalýze analogické působení enzymů, při vývoji molekulárních senzorů, v genetickém inženýrství[2] atd., je důležité posoudit, jak vznik takových komplexů ovlivňuje reaktivitu jejich jednotlivých složek. Problematikou degradace supramolekulárních komplexů se dosud zabývalo jen několik autorů[3,4].

V této studii byly pro roli hostů vybrány dvě sloučeniny, jejichž zvýšený výskyt v životním prostředí je nežádoucí, a to naftalen a 4-chloranilin. V naší laboratoři[5,6] byla studována jejich degradace fotoindukovaná trojmocným železem. Jako hostitel naftalenu byl zvolen α-cyklodextrin (*I*), jehož schematický vzorec je na obrázku 1. Jejich inkluzní komplexy jsou stabilizovány van der Waalsovými silami. Tetrasulfonovaný derivát kalix[4]arenu (*II*) (cit.[7]) v deprotonované formě (obr. 1) představoval vhodnou hostitelskou molekulu pro protonovaný 4-chloranilin. Stabilitu tohoto systému pak zajišťovaly převážně elektrostatické přitažlivé síly mezi opačně nabitými složkami[8].

Vodné roztoky solí trojmocného železa podléhají hydrolýze za vzniku různých hydroxokomplexů a oligomerních rozpustných agregátů[9], jejichž fotochemické reakce vedou k produkci hydroxylových radikálů. Nejvyšší fotoaktivita byla zjištěna u komplexního iontu $[Fe(H_2O)_5OH]^{2+}$ (zkráceně označovaného jako $Fe(OH)^{2+}$). Jeho fotolýzu lze popsat rovnicí:

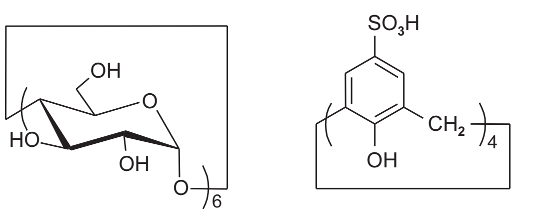
$$Fe(OH)^{2+} \xrightarrow{h\nu} Fe^{2+} + {}^{\bullet}OH$$

Železnaté ionty jsou v průběhu reakce za přítomnosti kyslíku reoxidovány na Fe^{3+} (cit.[10–12]).

2. Experimentální část

Naftalen (scintillation grade, Eastman Kodak Company N.Y.), α-cyklodextrin (Fluka), 4-chloranilin (98 %, Aldrich), sodná sůl tetrasulfonovaného kalix[4]arenu (cit.[7]) a kyselina chloristá (p.a., Merck) byly použity bez dalšího přečištění. Roztoky Fe^{3+} byly připravovány rozpuštěním chloristanu železitého $Fe(ClO_4)_3 . 9H_2O$ (>97 %, Fluka) v deionizované vodě (Millipore αQ).

Pro kontinuální fotoindukovanou degradaci byla použita dvě různá experimentální uspořádání. V prvním případě byl vzorek umístěn do mikrofotoreaktoru tvořeného standardní



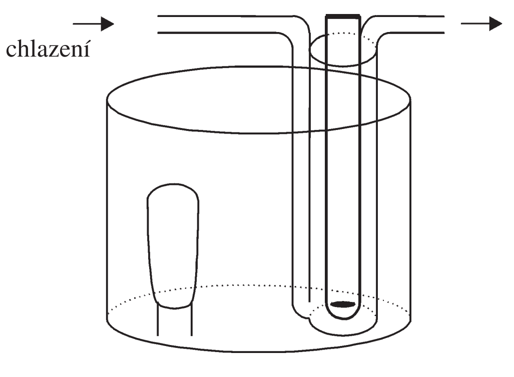
I *II*

Obr. 1. **Schematické vzorce α-cyklodextrinu (*I*) a tetrasulfonovaného derivátu kalix[4]arenu (*II*)**

křemennou spektroskopickou kyvetou (optická délka 1 cm) a ozařován vysokotlakou rtuťovou výbojkou (Osram HBO 200 W) s vřazeným monochromátorem (Bausch and Lomb). V druhém případě byl reakční roztok (objem do 100 ml) ozařován ve válcovitém fotoreaktoru z křemenného skla střednětlakou rtuťovou výbojkou (Mazda MAW typ 125 W), emitující z 93 % při 365 nm (viz obr. 2). Roztok ve fotoreaktoru byl chlazen vodou protékající pláštěm z křemenného skla. Intenzita vstupujícího záření byla stanovena ferrioxalátovým aktinometrem[13]. Při užití metody nanosekundové spektroskopie byla excitace prováděna excimerovým laserem (Lambda Physics) nebo laserem Nd:YAG (Quanta-Ray DCR-1).

Pro měření absorpčních UV/VIS spekter byly použity spektrofotometry Cary 3 (Varian) a Lambda 19 (Perkin-Elmer). ^{1}H-NMR spektra byla získána na přístroji Bruker AC400 při frekvenci 400 MHz v prostředí D_2O okyselené přídavkem CD_3COOD ($1{,}0.10^{-2}$ mol.l^{-1}).

Pro analýzy HPLC byly použity sestavy Waters 510 (autosampler Waters 717 a DA detektor Waters 996) a Merck (L-6200A Intelligent Pump, UV-VIS absorpční detektor L--4250 a integrátor D-2500), v obou případech s chromatografickou kolonou s reverzní fází Lichrospher RP 18 (Merck) o délce 250 mm, vnitřním průměru 4,6 mm, naplněnou částicemi o průměru 10 nm tvořícími kulovité shluky o průměru 5 µm. Detailní podmínky jednotlivých analýz jsou popsány v práci Belháčové[5].



Obr. 2. **Schéma fotoreaktoru**

3. Výsledky a diskuse

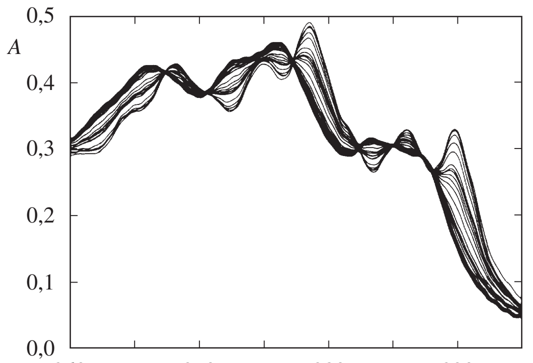
3.1. Inkluzní komplex naftalenu s α-cyklodextrinem

3.1.1. UV/VIS absorpční spektroskopie – stechiometrie, rovnovážné konstanty a konformace komplexu

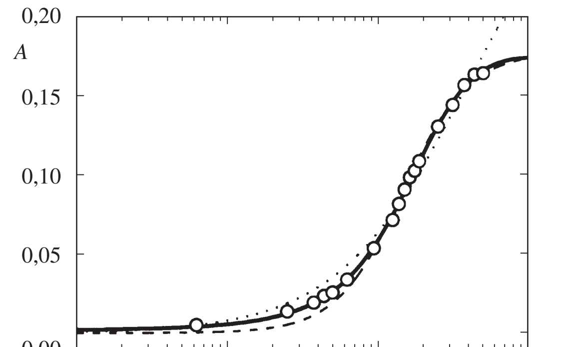
Na základě změn v absorpčním spektru vodného roztoku naftalenu ($1{,}13.10^{-4}$ mol.l^{-1}), k němuž byl přidáván α-cyklodextrin v koncentracích od 0 do 0,5 mol.l^{-1}, byla studována termodynamická rovnováha příslušného inkluzního komplexu (obr. 3). Při koncentracích α-cyklodextrinu přesahujících 3.10^{-3} mol.l^{-1} se ve spektrech naftalenu zřetelně objevily isosbestické body, vibrační struktura byla zvýrazněna a absorpční pásy se posunuly k delším vlnovým délkám, typickým pro naftalen v nepolárních rozpouštědlech. Pozorované spektrální změny byly v souladu s předpokladem, že dutina α-cyklodextrinu představuje nepolární prostředí[14].

Termodynamická rovnováha inkluzního komplexu naftalenu s α-cyklodextrinem byla analyzována s použitím experimentální závislosti absorbance na koncentraci α-cyklodextrinu, a to pro vybrané vlnové délky, u nichž byla změna absorbance největší. Byly navrženy 3 modely, předpokládající *i*) vznik komplexu s poměrem naftalenu k α-cyklodextrinu 1:1, *ii*) následnou tvorbu komplexů 1:1 a 1:2 a *iii*) přímou tvorbu komplexu 1:2. Pro každý z těchto modelů byla metodou nelineární regrese proložena experimentálními daty teoretická křivka (obr. 4). Zatímco křivky odpovídající modelům *i*) a *iii*) nevystihovaly skutečné hodnoty zcela přesně, model (ii) pro následnou tvorbu komplexů 1:1 a 1:2 vykázal velmi dobrou shodu.

Hodnoty rovnovážných konstant K_1 = 2,8±0,5 mol^{-1}.l



Obr. 3. **Absorpční spektra vodného roztoku naftalenu** ($1{,}13.10^{-4}$ mol.l^{-1}) bez α-cyklodextrinu (tučná křivka) a obsahujícího α-cyklodextrin o koncentraci: 0,625; 2,5; 3,75; 4,38; 16,25; 50; 62,5; 93,7; 125; 137,5; 150; 175; 187,5; 250; 312,5; 375; 437,5 a 500.10^{-3} mol.l^{-1}

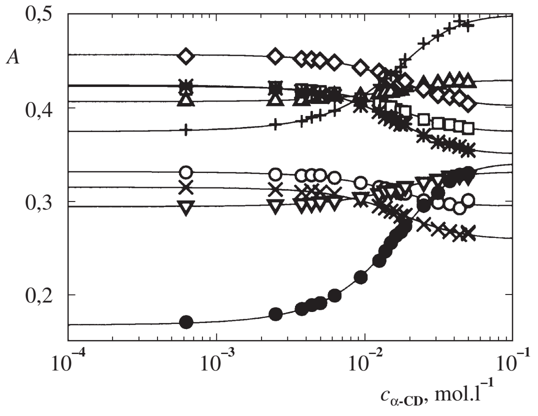


Obr. 4. **Závislost absorbance (*A*) vodného roztoku naftalenu** ($1{,}13.10^{-4}$ mol.l^{-1}) při vlnové délce 298,75 nm na koncentraci α-cyklodextrinu (c_α-CD) a křivky proložené touto závislostí na základě modelů rovnovážně tvorby inkluzního komplexu 1:1 (······); následného vzniku komplexů 1:1 a 1:2 (——); a přímé tvorby komplexu 1:2 (- - - -)

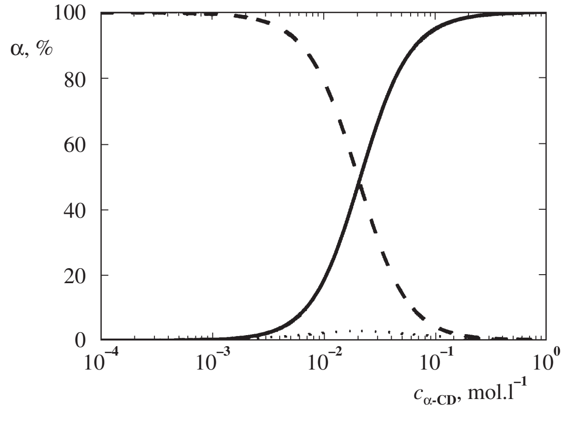
(odpovídající tvorbě komplexu 1:1) a K_2 = 850±200 $mol^{-1}.l$ (pro následný vznik komplexu 1:2) byly získány souhrnným zpracováním experimentálních závislostí pro devět vybraných vlnových délek modelem *ii*) (obr. 5). Srovnání obou hodnot ukazuje, že komplex 1:2 je stabilnější než komplex 1:1, jehož zastoupení dosahuje nejvýše jen několika procent (obr. 6).

Grabner a spol.[15] studovali konformaci a fotofyzikální chování komplexů naftalenu s cyklodextriny. V případě α-cyklodextrinu rovněž popsali komplex 1:2, přičemž součin konstant $K_1.K_2$ získaný dvěma různými postupy byl roven 3200 $mol^{-2}.l^2$ a 3800 $mol^{-2}.l^2$. Autoři rovněž zjistili převažující zastoupení komplexu 1:2 a odhadli, že konstanta K_2 je o několik řádů vyšší než konstanta K_1.

Na základě kvantově chemických výpočtů byla navržena konformace komplexu 1:2. Nejprve byly semiempirickou metodou AM1 optimalizovány geometrie jednotlivých molekul. Pomocí molekulární mechaniky s využitím silového pole MM+ pak byla minimalizací potenciální energie vypočtena nejpravděpodobnější konformace inkluzního komplexu naftalenu s dvěma molekulami α-cyklodextrinu (obr. 7).



Obr. 5. **Závislost absorbance (*A*) vodného roztoku naftalenu (1,13.10^{-4} $mol.l^{-1}$) na koncentraci α-cyklodextrinu (c_{α}-CD)** pro vlnové délky 261 nm (○), 266,5 nm (□), 268 nm (Δ), 272,25 nm (*), 276,25 nm (◇), 278,5 nm (+), 283,5 nm (×), 286,25 nm (∇), 289,75 nm (●)

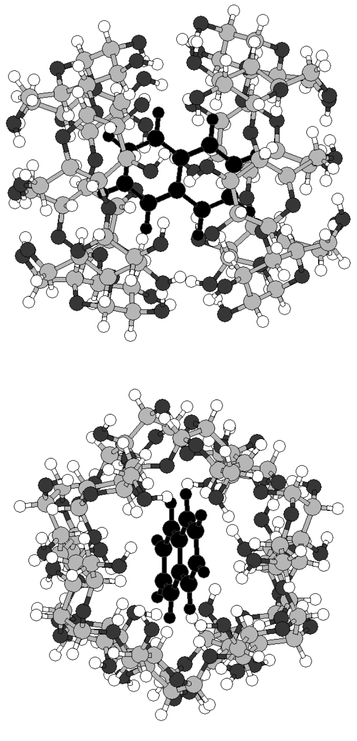


Obr. 6. **Procentuální zastoupení (α) jednotlivých složek komplexu naftalenu (1,13.10^{-4} $mol.l^{-1}$) s α-cyklodextrinem v závislosti na koncentraci α-cyklodextrinu (c_{α}-CD)**; naftalen (- - - -), komplex 1:1 (·····), komplex 1:2 (——)

3.1.2. Nanosekundová laserová fotolýza – reaktivita molekuly naftalenu

Reaktivita naftalenu rozpuštěného ve vodě a vázaného v komplexu se dvěma molekulami α-cyklodextrinu byla porovnána sledováním zániku jeho tripletového stavu metodou nanosekundové laserové fotolýzy. Vodné roztoky naftalenu jak bez α-cyklodextrinu, tak v jeho dostatečném nadbytku, byly ozářeny nanosekundovým laserovým pulsem (λ = 308 nm), který excitoval naftalen do prvního singletového stavu. Ten se zčásti rychlou reakcí transformoval na déle žijící stav tripletový, jehož zánik byl sledován při vlnové délce odpovídající maximu triplet-tripletové absorpce (412 nm pro volný naftalen a 416 nm pro jeho komplex s α-cyklodextrinem). Roztoky byly nasyceny buď kyslíkem, nebo argonem. Tripletový stav inkludované molekuly naftalenu zanikal mnohem pomaleji (obr. 8), a to jak za přítomnosti, tak i nepřítomnosti kyslíku.

Pozorované vlivy byly detailně analyzovány s využitím kinetického modelu paralelních reakcí prvního a druhého řádu. Na zániku tripletového stavu se podílely tři souběžné reakce, a to intramolekulární deaktivace (s rychlostní konstantou prvního řádu k_1) a dva intermolekulární procesy, triplet-tripletová anihilace a zhášení kyslíkem (s rychlostními kon-

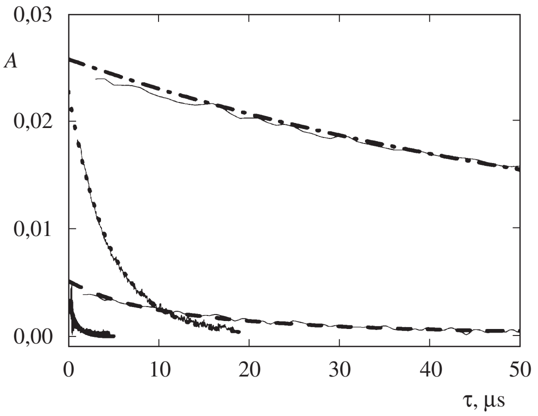


Obr. 7. **Konformace inkluzního komplexu** 1:2 tvořeného naftalenem (vyznačen černě) a α-cyklodextrinem (atomy H jsou vyznačeny bíle, C světle šedě, O tmavě šedě) navržená na základě kvantově chemických výpočtů

Tabulka I
Rychlostní konstanty zániku tripletového stavu naftalenu volného a v inkluzním komplexu 1:2 s α-cyklodextrinem

Prostředí	Plyn	k_{T-T} [l.mol^{-1}.s^{-1}]	k_2 [O_2] + k_1 [s^{-1}]	k_1 [s^{-1}]	k_2 [O_2] [s^{-1}]
Voda	Ar	2,1.10^9 [a]	(3,3±0,1).10^4	3,3.10^4 [b]	0
	vzduch	2,1.10^9 [a]	(7,9±0,1).10^5	3,3.10^4 [b]	7,6.10^5
	O_2	2,1.10^9 [a]	(1,14±0,04).10^6	3,3.10^4 [b]	1,1.10^6
Dutina α-cyklodextrinu	Ar	(9,6±0,3).10^7	(5,2±0,1).10^3	5,2.10^3 [b]	0
	vzduch	9,6.10^7 [b]	(1,46±0,01).10^5	5,2.10^3 [b]	1,4.10^5
	O_2	9,6.10^7 [b]	(2,16±0,01).10^5	5,2.10^3 [b]	2,1.10^5

[a] Cit.[15], [b] hodnota vypočtená pro roztok nasycený Ar



Obr. 8. **Časová závislost zániku tripletového stavu naftalenu volně rozpuštěného (absorbance měřena při vlnové délce 412 nm) a v komplexu 1:2 s α-cyklodextrinem (měřeno při 416 nm) ve vodných roztocích nasycených O_2 resp. Ar**; volný naftalen, O_2 (——); naftalen v komplexu, O_2 (·····); volný naftalen, Ar (- - - -); naftalen v komplexu, Ar (-·-·-·-). Experimentálními časovými závislostmi absorbance (slabé čáry) byly na základě kinetického modelu paralelních reakcí prvního a druhého řádu metodou nejmenších čtverců proloženy teoretické křivky (silné čáry)

stantami druhého řádu k_{T-T} a k_2). Rychlostní konstanty všech tří reakcí byly vyhodnoceny pro naftalen volný i vázaný v dutině tvořené dvěma molekulami α-cyklodextrinu (tabulka I). V důsledku vzniku komplexu byly všechny rychlostní konstanty sníženy.

Pozorovaný pokles reaktivity hosta inkludovaného v dutině hostitele při vlastní bimolekulární reakci i při reakci s malou molekulou (zhášení kyslíkem) je významným zjištěním s možnou souvislostí s reaktivitou hydroxylového radikálu s oběma složkami komplexu v průběhu jejich fotoindukované degradace (viz dále).

3.1.3. Rychlostní konstanty reakcí s hydroxylovým radikálem

Celková kinetika fotoindukované degradace je řízena rychlostí vzniku hydroxylového radikálu a jeho následnou primární reakcí s organickou látkou, tzv. OH-atakem[16]. Rychlostní konstanta reakce druhého řádu hydroxylového radikálu s danou organickou sloučeninou tedy představuje důležitou veličinu, korelující s formální rychlostní konstantou prvního řádu fotoindukované pseudomonomolekulární degradace této organické látky.

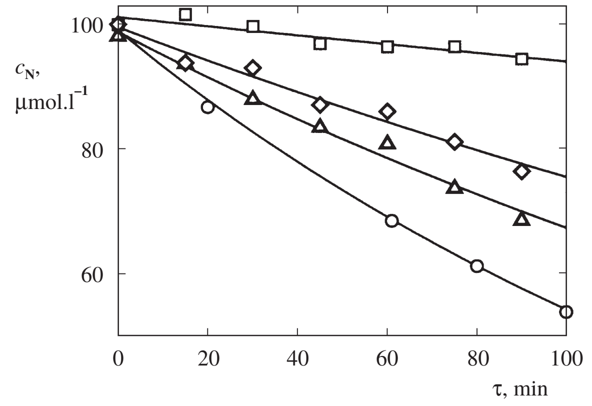
Rychlostní konstanta reakce hydroxylového radikálu s naftalenem, k_N = 1,2.10^{10} mol^{-1}.l.s^{-1}, byla převzata z literatury[17]. Rychlostní konstanta reakce hydroxylového radikálu s α-cyklodextrinem byla stanovena metodou popsanou Macounovou a spol.[18], založenou na nanosekundové laserové fotolýze vodných roztoků obsahujících $K_4[Fe(CN)_6]$ a zkoumanou organickou sloučeninu a současně nasycených N_2O. Vyhodnocením experimentálních kinetických křivek odpovídajících různým koncentracím α-cyklodextrinu byla získána hodnota rychlostní konstanty reakce α-cyklodextrinu s hydroxylovým radikálem, k_{CD} = (4,5±0,2).10^9 mol^{-1}.l.s^{-1}.

Hodnoty rychlostních konstant reakcí obou složek komplexu s hydroxylovým radikálem byly následně využity při kinetické analýze fotoindukovaných procesů, tj. pro srovnání reakční rychlosti degradace naftalenu volného a vázaného v inkluzním komplexu s α-cyklodextrinem.

3.1.4. Degradace fotoindukovaná Fe^{3+}

Kinetika fotoindukované degradace naftalenu za přítomnosti α-cyklodextrinu byla sledována s použitím mikrofotoreaktoru (popsaného v experimentální části) během kontinuálního monochromatického ozařování (λ = 365 nm). Roztoky obsahovaly 1.10^{-4} mol.l^{-1} naftalenu, různé koncentrace α-cyklodextrinu a 3.10^{-4} mol.l^{-1} $Fe(ClO_4)_3$ (50 % $Fe(OH)^{2+}$) (cit.[5,10]). Změna koncentrace naftalenu v průběhu degradace byla stanovována chromatograficky. Za účelem kvantifikace počáteční reakční rychlosti byly několika prvními experimentálními body prokládány kinetické křivky prvního řádu (obr. 9).

Získané rychlostní konstanty k_{exp} jsou shrnuty v tabulce II a porovnány s hodnotami hypotetických rychlostních konstant k_{vyp} vypočtených pro reakční soustavu naftalenu (N) s α-cyklodextrinem (CD) za modelového předpokladu, že tyto komponenty spolu netvoří inkluzní komplexy a že jsou degradovány nezávisle. V tomto modelu pak obě složky pouze kineticky soutěží o hydroxylové radikály a podléhají nezávislým transformacím indukovaným OH-ataky, které řídí celkovou kinetiku jejich dílčích degradací. Příslušné formální rychlostní konstanty degradace naftalenu a α-cyklodextrinu jsou pak přímo úměrné rychlostním konstantám druhého řádu jejich dílčích reakcí s hydroxylovým radikálem (viz část 3.1.3.).



Obr. 9. **Závislost koncentrace naftalenu (c_N) na době ozařování (τ)** v průběhu jeho degradace fotoindukované $Fe(ClO_4)_3$ (3,0.10^{-4} mol.l^{-1}, 50 % $Fe(OH)^{2+}$) za přítomnosti α-cyklodextrinu o koncentracích 0 (○), 6.10^{-4} (Δ), 6.10^{-3} (◇) a 3.10^{-2} mol.l^{-1} (□); experimentálními body jsou proloženy teoretické kinetické křivky prvního řádu

Na tomto základě lze formulovat jednoduchý kinetický model. Reakční rychlost vzniku hydroxylového radikálu ($v_{vznik}^{(OH)}$) je úměrná intenzitě světla (I_{abs}) absorbovaného Fe^{3+}:

$$v_{vznik}^{(OH)} = \Phi_{OH} \cdot I_{abs} \qquad (1)$$

kde Φ_{OH} je příslušný kvantový výtěžek. Reakční rychlost zániku hydroxylového radikálu ($v_{zánik}^{(OH)}$) je dána součtem dvou příspěvků:

$$v_{zánik}^{(OH)} = k_N\,[^{\bullet}OH]\,[N] + k_{CD}\,[^{\bullet}OH]\,[CD] \qquad (2)$$

Za ustáleného stavu, tj. $v_{vznik}^{(OH)} = v_{zánik}^{(OH)}$, může být fotostacionární koncentrace hydroxylových radikálů vypočtena s využitím vztahů (*1*) a (*2*):

$$[^{\bullet}OH] = \frac{\Phi_{OH} \cdot I_{abs}}{k_N\,[N] + k_{CD}\,[CD]} \qquad (3)$$

Pokud je tato hodnota konstantní, lze pro matematický popis degradace naftalenu uplatnit kinetiku 1. řádu (*4*):

$$v_{degrad}^{N} = -\frac{d[N]}{d\tau} = k_N\,[^{\bullet}OH]\,[N] = k_{exp}\,[N] \qquad (4)$$

kde k_{exp} představuje formální konstantu prvního řádu získanou analýzou experimentálních dat pro rozklad naftalenu (obr. 9). Integrací vztahu (*4*) se obdrží výraz pro molární koncentraci naftalenu jako funkci doby ozařování τ:

$$[N] = [N]_0\, e^{-k_{exp}\tau} \qquad (5)$$

Tento vztah byl při zpracování experimentálních dat (obr. 9) použit k výpočtu hodnot rychlostních konstant k_{exp}, uvedených v tabulce II. Pro případ nulové koncentrace α-cyklodextrinu, [CD] = 0, lze vyčíslit reakční rychlost vzniku hydroxylových radikálů $v_{vznik}^{(OH)}$ a neznámý faktor $\Phi_{OH}\,I_{abs}$. S využitím vztahu (*4*) pak byla vyčíslena rovněž fotostacionární koncentrace hydroxylových radikálů, tj. $[^{\bullet}OH] = 8{,}3.10^{-15}$ mol.l^{-1}, a následně z upraveného vztahu (*3*) též faktor $\Phi_{OH} \cdot I_{abs} = 1{,}0.10^{-8}$ mol.l^{-1}.s^{-1}.

Tabulka II
Experimentální k_{exp} a vypočtené k_{vyp} rychlostní konstanty fotoindukované degradace naftalenu (1,0.10^{-4} mol.l^{-1}) za nepřítomnosti a přítomnosti α-cyklodextrinu

α-Cyklodextrin [mol.l^{-1}]	Naftalen v komplexu [%]	k_{exp} [s^{-1}]	k_{vyp} [s^{-1}]
0	0,0	(1,0±0,1).10^{-4}	1,0.10^{-4}
0,0006	8,0	(6,5±0,3).10^{-5}	3,1.10^{-5}
0,006	50,6	(4,7±0,3).10^{-5}	4,3.10^{-6}
0,03	89,1	(1,2±0,2).10^{-5}	8,8.10^{-7}

Rychlost vzniku hydroxylových radikálů nezávisí na koncentraci odbourávaných organických látek, a proto mohou být hodnoty získané za nepřítomnosti α-cyklodextrinu použity také k výpočtům pro reakční soustavy za jeho přítomnosti. Kombinací vztahů (*3*) a (*4*) lze odvodit vztah pro formální rychlostní konstantu prvního řádu degradace naftalenu za přítomnosti α-cyklodextrinu:

$$k_{vyp} = \frac{k_N\,\Phi_{OH} \cdot I_{abs}}{k_N\,[N] + k_{CD}\,[CD]} \qquad (6)$$

Tento vzorec byl použit k výpočtu hodnot k_{vyp} uvedených v tabulce II. Srovnání hodnot k_{exp} a k_{vyp} ukázalo, že s rostoucí koncentrací α-cyklodextrinu, tj. s nižším zastoupením naftalenu volného a vyšším podílem naftalenu inkludovaného, vzrůstá poměr odpovídajících konstant k_{exp} a k_{vyp} (viz tabulka II). Degradace naftalenu tedy probíhala ve skutečnosti rychleji, než by se dalo očekávat u systému, v němž by nedocházelo ke vzniku supramolekulárních komplexů ani interakcím organických složek s radikálovými meziprodukty vznikajícími při degradacích indukovaných ataky hydroxylových radikálů.

Na rozdíl od ochranného efektu α-cyklodextrinu, pozorovaného při zániku tripletového stavu naftalenu, byla fotoindukovaná degradace hosta inkludovaného hostitelskými molekulami urychlena. Tento fakt je v souladu s představou o existenci následných radikálových reakcí, při nichž krátce žijící radikálové meziprodukty, vznikající primárním OH-atakem molekuly α-cyklodextrinu, reagují následně s inkludovanou molekulou naftalenu, a tak druhotně indukují její vlastní degradaci.

3.2. Inkluzní komplex 4-chloranilinu s kalix[4]arenem

3.2.1. *UV/VIS absorpční a ^{1}H-NMR spektroskopie: stechiometrie, rovnovážná konstanta a konformace komplexu*

Výše uvedené ovlivnění reaktivity inkludovaného hosta hostitelskou molekulou bylo zkoumáno také pro supramolekulární komplex protonované formy 4-chloranilinu s deprotonovaným tetrasulfonovaným derivátem kalix[4]arenu. Ten

se od komplexu naftalenu s α-cyklodextrinem odlišuje charakterem hostitelské molekuly, iontovými interakcemi uplatňujícími se při stabilizaci komplexu a složitějším mechanismem degradace hosta. Zatímco hlavními degradačními cestami naftalenu byly jeho monomolekulární transformace[5], při fotoindukované oxidační degradaci 4-chloranilinu dominovala jeho oligomerace[6].

UV/VIS absorpční spektra komplexu i jeho jednotlivých složek, tj. 4-chloranilinu a derivátu kalix[4]arenu, byla měřena v roztocích obsahujících kyselinu chloristou o koncentraci $1{,}0.10^{-2}$ mol.l^{-1} (obr. 10). Za těchto podmínek byl 4-chloranilin (pK_b = 4,0) téměř kvantitativně protonován a zároveň všechny čtyři sulfoskupiny kalix[4]arenu deprotonovány. Obě látky absorbovaly v téže spektrální oblasti, což znesnadnilo analýzu termodynamické rovnováhy komplexu.

Vzhledem k překrývajícím se spektrům obou složek byla pro zjištění stechiometrie komplexu a stanovení jeho rovnovážné konstanty použita Jobova metoda založená na spektroskopickém měření roztoků obsahujících vždy konstantní součet molárních koncentrací obou složek. Od každého spektra bylo pak odečteno hypotetické spektrum vypočtené pro příslušný roztok o stejném složení za předpokladu, že mezi 4-chloranilinem a kalix[4]arenem nedochází k tvorbě komplexu. Nejvýraznější změny absorbance byly pozorovány při vlnové délce 272,4 nm. Závislosti jejich hodnot na poměrech koncentrací obou složek jsou znazorněny na obr. 11. Maximální rozdíl skutečné a vypočtené absorbance odpovídá složení inkluzního komplexu 1:1. Proložením teoretické křivky odpovídající experimentální závislosti byla vyčíslena rovnovážná konstanta $(5{,}8\pm4{,}3).10^{2}$ l.mol^{-1}. Velká statistická chyba je dána skutečností, že Jobova metoda je primárně určena ke zjišťování stechiometrie komplexů, a tudíž poskytuje méně přesné hodnoty rovnovážných konstant.

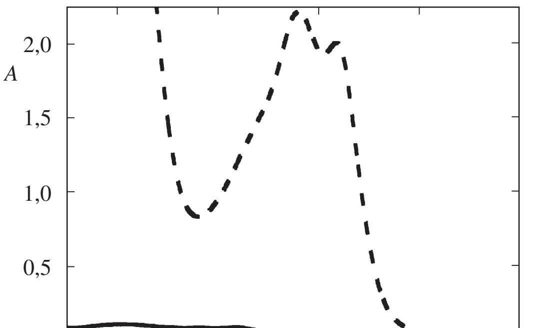
Při charakterizaci inkluzních komplexů tvořených deriváty kalixarenů je často využívána také NMR spektroskopie. Vznik komplexu 4-chloranilinu s kalix[4]arenem byl doprovázen negativní změnou chemického posunu všech protonů, a to v řádu setin až tisícin ppm (tabulka III). Arena a spol.[8] pozorovali změny chemických posunů řádově v desetinách ppm u protonů těch částí molekul aromatických hostů (kationty *N*,*N*,*N*-trimethylanilinium a benzyltrimethylamonium), které byly zanořeny hlouběji v dutině derivátu kalix[4]arenu, a v setinách ppm u protonů vně dutiny.

Kvantově chemickými výpočty byla také studována konformace komplexu protonovaného 4-chloranilinu s deprotonovaným tetrasulfonovaným derivátem kalix[4]arenu. Nejprve byly semiempirickou metodou AM1 optimalizovány geometrie jednotlivých molekul. Poté byly pomocí molekulární mechaniky s využitím silového pole MM+ nalezeny tři možné konformace inkluzního komplexu odpovídající lokálním minimům energie, a to struktura a s atomem chloru 4-chloranilinu směřujícím do dutiny kalix[4]arenu, struktura b s protonovanou aminoskupinou směřující do dutiny, struktura c s molekulou 4-chloranilinu orientovanou napříč dutinou. Pro tyto tři konformace byly dále provedeny výpočty simulující vodné prostředí (představované trojrozměrným kvádrem o rozměrech 15×15×20 molekul vody). Energie optimalizovaných struktur byly srovnány s výše uvedenými hodnotami ve vakuu (tabulka IV). Solvatační příspěvky dosáhly podobných hodnot pro všechny tři konformace.

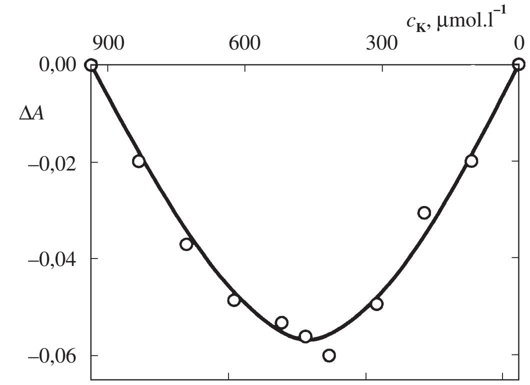
Optimalizované geometrie ve vodném prostředí byly dále podrobeny simulaci molekulární dynamiky, přičemž konformace a byla v důsledku vzájemného odpuzování atomu chloru a negativně nabitých sulfoskupin nestabilní. Konformace c by

Tabulka III
Změny chemických posunů v důsledku vzniku komplexu 4-chloranilinu s kalix[4]arenem. H_{Cl}: aromatický proton 4-chloranilinu v *meta*-poloze k aminoskupině; H_{NH_2}: aromatický proton 4-chloranilinu v *ortho*-poloze k aminoskupině; H_{arom}: aromatický proton kalix[4]arenu; $H_{methylen}$: proton metylenové skupiny kalix[4]arenu

4-Chloranilin: kalix[4]aren	H_{Cl}	H_{NH_2}	H_{arom}	$H_{methylen}$
14:1	–0,005	–0,006	–0,015	–0,010
3:10	–0,026	–0,014	–0,010	–0,009



Obr. 10. **Absorpční spektra 4-chloranilinu (0,93.10^{-3} mol.l^{-1}, ——) a tetrasulfonovaného derivátu kalix[4]arenu (0,99.10^{-3} mol.l^{-1},** - - - -), při pH 2,0



Obr. 11. **Závislost změny absorbance (Δ*A*) na vzájemných poměrech koncentrací 4-chloranilinu ($c_{4\text{-CA}}$) a kalix[4]arenu (c_K) v důsledku vzniku inkluzního komplexu**; experimentálními body je proložena teoretická křivka pro komplex 1:1

měla v NMR spektrech vykázat čtyři různé signály pro aromatické protony 4-chloranilinu v důsledku jeho asymetrické orientace vzhledem k dutině kalix[4]arenu, což nebylo zjištěno. Jako nejstabilnější lze proto považovat konformaci b s protonovanou aminoskupinou 4-chloranilinu směřující do dutiny kalix[4]arenu (obr. 12). V důsledku relativně nízké rigidity kalix[4]arenového cyklu je však pravděpodobná existence dalších konformací, které mohou patrně snadno přecházet jedna v druhou.

3.2.2. Reakce s hydroxylovými radikály

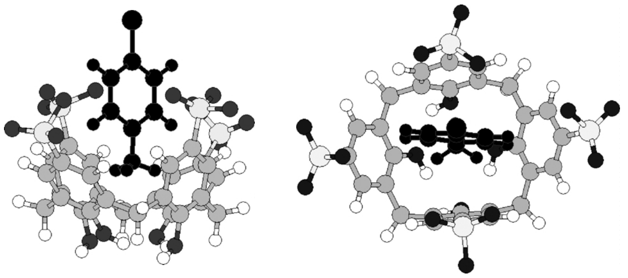
Rychlostní konstanty reakce hydroxylového radikálu s 4-chloranilinem (4-CA) a kalix[4]arenem (C) byly určeny metodou nanosekundové laserové fotolýzy. Roztoky, obsahující zkoumanou organickou látku, $Fe(ClO_4)_3$, kyselinu chloristou (0,01 $mol.l^{-1}$) a různé koncentrace ethanolu, byly ozářeny laserovým pulsem o vlnové délce 355 nm. Absorpce vzniklého OH-aduktu byla snížena úměrně koncentraci přidaného ethanolu. Vyhodnocením experimentálních dat metodou nelineární regrese byly získány hodnoty rychlostních konstant reakce hydroxylového radikálu s 4-chloranilinem, $k_{4\text{-CA}} = 6{,}7.10^9$ $l.mol^{-1}.s^{-1}$, a s kalix[4]arenem, $k_K = 7{,}3.10^9$ $l.mol^{-1}.s^{-1}$.

3.2.3. Degradace fotoindukovaná chloristanem železitým

Kinetika fotoindukované degradace 4-chloranilinu, a to jak za nepřítomnosti kalix[4]arenu, tak i v přítomnosti jeho trojnásobného přebytku byla sledována ve fotoreaktoru druhého typu (popsaného v experimentální části). Roztoky obsahovaly $5{,}0.10^{-4}$ $mol.l^{-1}$ 4-chloranilinu, $1{,}5.10^{-3}$ $mol.l^{-1}$ $Fe(ClO_4)_3$ (hydrolýza $Fe(OH)^{2+}$ byla potlačena přídavkem kyseliny chloristé o koncentraci 0,01 $mol.l^{-1}$) a ve druhém případě navíc $1{,}5.10^{-3}$ $mol.l^{-1}$ kalix[4]arenu. Koncentrace 4-chloranilinu a jeho degradačních produktů byla sledována chromatograficky. Za účelem kvantifikace počáteční reakční rychlosti byly několika prvními experimentálními body proloženy teoretické kinetické křivky prvního řádu.

Vyčíslené hodnoty rychlostní konstanty k_{exp} jsou shrnuty v tabulce V, kde jsou zároveň porovnány s hodnotami hypotetické rychlostní konstanty k_{vyp}, vypočtenými ze vztahů (*3*), (*4*) a (*6*) (s použitím hodnot $[^{\bullet}OH] = 6{,}2.10^{-15}$ $mol.l^{-1}$, $\Phi_{OH}.I_{abs} = 2{,}1.10^{-8}$ $mol.l^{-1}.s^{-1}$). Podobně jako v případě inkluzního komplexu naftalenu s α-cyklodextrinem probíhala degradace 4-chloranilinu za přítomnosti kalix[4]arenu rychleji, než by se dalo očekávat v soustavě, v níž by nedocházelo ke vzniku supramolekulárních komplexů ani k jiným interakcím mezi oběma složkami.

Při analýze ozařovaných vzorků 4-chloranilinu pomocí HPLC byla pozorována řada oligomerních i monomerních degradačních produktů[6]. Hlavní degradační cesta vedla k tri-



Obr. 12. **Konformace supramolekulárního komplexu** protonovaného 4-chloranilinu (vyznačen černě) s deprotonovaným tetrasulfonovaným derivátem kalix[4]arenu (atomy H jsou vyznačeny bíle, C světle šedě, O černě a S tmavě šedě) navržená na základě kvantově chemických výpočtů

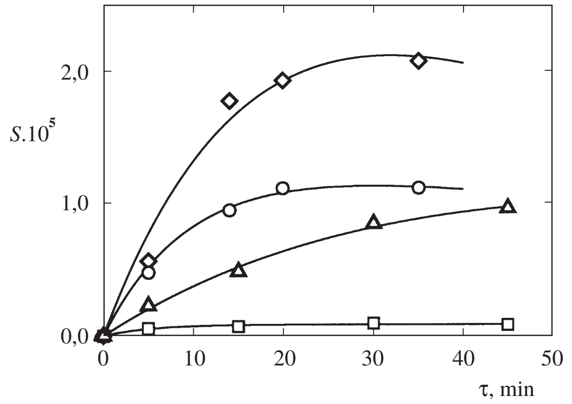
Tabulka IV
Energie optimalizovaných struktur inkluzního komplexu protonované formy 4-chloranilinu s deprotonovaným tetrasulfonovaným derivátem kalix[4]arenu vypočtené ve vakuu a ve vodném prostředí (15×15×20 molekul)

Prostředí	Konformace [$kcal.mol^{-1}$]		
	a[a]	b[b]	c[c]
Vakuum	38,48	36,69	33,39
Voda	44,75	42,94	39,57

[a] Atom chloru 4-chloranilinu směřující do dutiny, [b] aminoskupina směřující do dutiny, [c] molekula 4-chloranilinu orientovaná napříč dutinou

Tabulka V
Rychlostní konstanty experimentální k_{exp} a vypočtené k_{vyp} fotoindukované degradace 4-chloranilinu ($5{,}0.10^{-4}$ $mol.l^{-1}$) za nepřítomnosti a přítomnosti kalix[4]arenu

Kalix[4]aren [$mol.l^{-1}$]	4-Chloranilin v komplexu [%]	k_{exp} [s^{-1}]	k_{vyp} [s^{-1}]
0	0	$4{,}2.10^{-5}$	$4{,}2.10^{-5}$
$1{,}5.10^{-3}$	86	$1{,}8.10^{-5}$	$9{,}8.10^{-6}$



Obr. 13. **Závislost integrovaných ploch chromatografických pásů (*S*) monomerního a trimerního produktu na době ozařování (τ) v průběhu degradace 4-chloranilinu** ($5{,}0.10^{-4}$ $mol.l^{-1}$) fotoindukované $Fe(ClO_4)_3$ ($1{,}5.10^{-3}$ $mol.l^{-1}$, 100% $Fe(OH)^{2+}$, pH 2,0) za nepřítomnosti, resp. přítomnosti kalix[4]arenu ($1{,}5.10^{-3}$ $mol.l^{-1}$); monomer, bez kalix[4]arenu (○), monomer; s kalix[4]arenem (Δ); oligomer, bez kalix[4]arenu (◇); oligomer, s kalix[4]arenem (□)

mernímu produktu, a to substituovanému benzochinondiiminu 4-chlor-3-[(4-chlorfenyl)imino]-6-[4-hydroxyfenyl)imino]-cyklohexa-1,4-dien-1-aminu, jehož prekurzorem byl dimerní meziprodukt, derivát difenylaminu. Zastoupení monomerních a oligomerních degradačních produktů 4-chloranilinu bylo experimentálně sledováno jak za nepřítomnosti, tak i přítomnosti kalix[4]arenu. Závislost koncentrace vybraného monomerního a trimerního derivátu na čase byla analyzována pomocí modelu následných reakcí prvního řádu[5] (obr. 13). Za přítomnosti kalix[4]arenu byla rychlost tvorby obou produktů snížena.

Rychlostní konstanta degradace 4-chloranilinu (k_{exp}) klesla za přítomnosti trojnásobného přebytku kalix[4]arenu z $4{,}2.10^{-5}$ s^{-1} na $1{,}8.10^{-5}$ s^{-1}, tj. přibližně 2,3× (tabulka V). Rychlostní konstanta tvorby monomerního produktu, vypočtená pomocí modelu následných reakcí prvního řádu, se snížila za přítomnosti kalix[4]arenu z $8{,}9.10^{-6}$ s^{-1} na $3{,}0.10^{-6}$ s^{-1}, tj. přibližně třikrát, kdežto rychlostní konstanta tvorby trimerního derivátu klesla více než dvanáctkrát (z $1{,}0.10^{-5}$ s^{-1} na $8{,}5.10^{-7}$ s^{-1}). Pozorovaná inhibice tvorby trimeru může být dána do souvislosti s odstíněním hosta dutinou hostitele, což se projevuje sníženou reaktivitou hosta při bimolekulárních reakcích, vedoucích ke vzniku oligomerních produktů.

4. Závěr

V této práci byla studována reaktivita hostů ve dvou supramolekulárních komplexech, a to jednak naftalenu s α-cyklodextrinem, jednak protonované formy 4-chloranilinu s deprotonoaným tetrasulfonovaným derivátem kalix[4]arenu. Fotoindukovaná oxidativní degradace naftalenu i 4-chloranilinu probíhala za přítomnosti příslušného hostitele rychleji, než by se očekávalo u obdobné reakční soustavy, u níž by její složky netvořily inkluzní komplexy a byly degradovány nezávisle. Toto urychlení bylo vysvětleno možnou existencí následných radikálových reakcí, při nichž je rozklad hosta druhotně indukován krátce žijícími radikálovými meziprodukty vzniklými transformacemi hostitele po jeho prvotním napadení hydroxylovým radikálem.

Při studiu komplexu naftalenu s α-cyklodextrinem metodou nanosekundové laserové fotolýzy se však projevil ochranný vliv dutiny hostitele na molekulu hosta, neboť intermolekulární reakce naftalenu v tripletovém stavu byly zpomaleny. V důsledku vzniku komplexu byla potlačena tvorba oligomerních produktů degradace hosta, jak bylo pozorováno při fotoindukované degradaci komplexu 4-chloranilinu s kalix[4]arenem.

Děkuji RNDr. Jaromíru Jirkovskému, CSc., za užitečné rady a laskavou pomoc, Dr. Michèle Bolteové a jejím kolegům z Laboratoře molekulární a makromolekulární fotochemie Univerzity Blaise Pascala v Clermont-Ferrandu ve Francii a Dr. Gottfriedu Grabnerovi a jeho kolegům z Institutu teoretické chemie a strukturní molekulární biologie Vídeňské univerzity v Rakousku za umožnění studijních pobytů na jejich ústavech. Doc. Dr. Pavlu Lhotákovi z Ústavu organické chemie VŠCHT Praha a Dr. Kamilu Langovi z Ústavu anorganické chemie AV ČR děkuji za poskytnutí vzorku derivátu kalix[4]arenu.

Společnosti Shimadzu děkuji za finanční ocenění této práce v soutěži Shimadzu 2001.

LITARATURA

1. Bahnemann D., v knize: *The Handbook of Environmental Chemistry*, Vol. 2, Part L: Environmental Photochemistry (Boule P., ed.), str. 285. Springer, Berlin 1998.
2. Schneider H.-J.: Angew. Chem., Int. Ed. Engl. *30*, 1417 (1991).
3. Lehmann M. N., Bakker M. G., Patel H., Partin M. L., Dormady S. J.: J. Inclusion Phenom. Mol. Recogn. Chem. *23*, 99 (1995).
4. Shigemasa I., Mamoru K.: Chemosphere *39*, 1595 (1999).
5. Belháčová L.: *Dizertační práce*. VŠCHT, Praha 2001.
6. Mailhot G., Belháčová L., Lemr K., Jirkovský J., Grabner G., Bolte M.: Environ. Sci. Technol., v tisku.
7. Shinkai S., Araki K., Tsubaki T., Arimura T., Manabe O.: J. Org. Chem. *52*, 2297 (1987).
8. Arena G., Casnati A., Contino A., Lombardo G. G., Sciotto D., Ungaro R.: Chem. Eur. J. *5*, 738 (1999).
9. Faust B. C., Hoigné J.: J. Atmos. Environ. *24A*, 79 (1990).
10. Mazellier P., Jirkovský J., Bolte M.: Pestic. Sci. *49*, 259 (1997).
11. Butler J., Jayson F. F., Swallow A. J.: J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1 *1974*, 1394.
12. Bielski B. H. J., Cabelli D. E., Arudi R. L., Ross A. B.: J. Phys. Chem. Ref. Data *14*, 1041 (1985).
13. Calvert J. G., Pitts J. M., v knize: *Photochemistry*. str. 783. Wiley, New York 1966.
14. Szejtli J., v knize: *Topics in Inclusion Science*, kap. 1. Kluwer, Dordrecht 1988.
15. Grabner G., Rechthaler K., Mayer B., Köhler G., Rotkiewitz K.: J. Phys. Chem. *104*, 1365 (2000).
16. Macounová K., Krýsová H., Ludvík J., Jirkovský J.: J. Photochem. Photobiol., A, v tisku.
17. Zevos N., Sehested K.: J. Phys. Chem. *82*, 138 (1978).
18. Macounová K., Belháčová L., Jirkovský J., Grabner G.: *Proceedings of XVIIth IUPAC Symposium on Photochemistry, Barcelona, July 20–25, 1998*, str. 355.

L. Hykrdová *(J. Heyrovský Institute of Physical Chemistry, Academy of Sciences of the Czech Republic, Prague):*
Degradation of Supramolecular Host–Guest Complexes Induced by Hydroxyl Radicals – Effect of the Host on the Guest Reactivity

The article deals with photoinduced degradation of two supramolecular host–guest complexes of naphthalene with α-cyclodextrin and of 4-chloroaniline with tetrasulfonated calix[4]arene. The properties of both the complexes were studied by UV/VIS and NMR spectroscopy and also theoretically using quantum-chemical calculations. Degradation of both the guests induced by attack of hydroxyl radicals was accelerated due to the formation of the complexes. It can be assumed that transient products formed after the initial attack induce secondary decomposition of other guest molecules in consecutive radical reactions. The protective effect of α-cyclodextrin manifests itself by slowing down reactions of naphthalene in triplet state (oxygen quenching, triplet-triplet annihilation). In addition, in the case of the 4-chloroaniline – calix[4]arene complex, an influence of the host on the population of individual degradation products was observed: while the reactions leading to the formation of oligomeric products were inhibited, transformations of the host were accelerated.