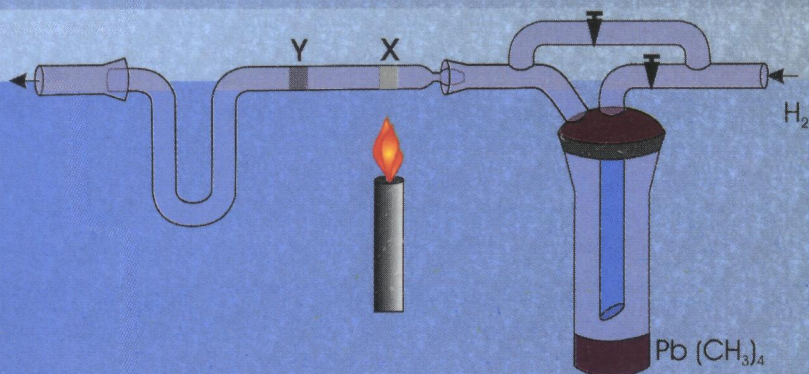




Н.Т. БЕРБЕРОВА
К.П. ПАЩЕНКО

ВВЕДЕНИЕ В ХИМИЮ СВОБОДНЫХ РАДИКАЛОВ



АСТРАХАНСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ
ЮЖНЫЙ НАУЧНЫЙ ЦЕНТР РАН

Н.Т. Берберова
К.П. Пашенко

ВВЕДЕНИЕ В ХИМИЮ СВОБОДНЫХ РАДИКАЛОВ

Учебное пособие

Допущено УМО по образованию
в области химической технологии и биотехнологии
в качестве учебного пособия для студентов
высших учебных заведений, обучающихся по направлению
«Химическая технология и биотехнология»
и химико-технологическим направлениям подготовки
дипломированных специалистов

АСТРАХАНЬ
2005

УДК 541.515:547.1(075)

ББК 24.213.7я7

Б 48

Рецензенты: кафедра органической и физической химии Ставропольского государственного университета;
профессор кафедры органической химии МГУ им. М.В. Ломоносова, доктор химических наук Е.Р. Милаева;
профессор кафедры химической технологии переработки нефти и газа Астраханского государственного технического университета, доктор технических наук О.Н. Каратун

Берберова Н.Т., Пашенко К.П.

Б 48 Введение в химию свободных радикалов: Учеб. пособие / Астрахан. гос. техн. ун-т, Южный научный центр РАН. – Астрахань: Изд-во АГТУ, 2005. – 136 с.

ISBN 5-89154-147-5

Доступно и систематизированно излагаются основы химии свободных радикалов. Рассмотрены структура и стабильность радикалов, способы их получения, основные классы радикалов и их реакции, методы исследования радикалов.

Для студентов вузов специальностей химического и биологического профиля.

УДК 541.515:547.1(075)
ББК 24.213.7я7

ISBN 5-89154-147-5

© Берберова Н.Т., Пашенко К.П., 2005

© Астраханский государственный
технический университет, 2005

ОГЛАВЛЕНИЕ

ПРЕДИСЛОВИЕ	5
СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ	6
ВВЕДЕНИЕ	7
1. СПОСОБЫ ПОЛУЧЕНИЯ, СТРУКТУРА, СТАБИЛЬНОСТЬ И ОСНОВНЫЕ ТИПЫ РЕАКЦИЙ СВОБОДНЫХ РАДИКАЛОВ	17
1.1. Факторы, определяющие стабильность свободных радикалов	17
1.2. Пространственная структура радикалов	19
1.3. Классификация радикальных реакций	20
1.4. Способы получения свободных радикалов	23
1.4.1. Термические методы (термолиз)	23
1.4.2. Фотохимические методы (фотолиз)	25
1.4.3. Радиационно-химические методы (радиолиз)	27
1.5. Ингибирование радикальных реакций. Антиоксиданты	29
2. ОСНОВНЫЕ КЛАССЫ СВОБОДНЫХ РАДИКАЛОВ И ИХ РЕАКЦИИ	37
2.1. Углеродородные радикалы	37
2.1.1. Триарилметильные и аллильные радикалы	37
2.1.2. Крекинг алканов	44
2.2. Феноксильные (ароксильные) радикалы	48
2.2.1. Основные методы синтеза ароксильных радикалов	49
2.2.2. Физические свойства ароксильных радикалов	51
2.2.3. Феноксильные бирадикалы	51
2.2.4. Химические свойства феноксильных радикалов	52
2.3. Азотсодержащие свободные радикалы	58
2.3.1. Основные методы получения стабильных нитроксильных радикалов	60
2.3.2. Химические свойства нитроксильных радикалов	64
2.3.3. Гидразильные радикалы. Дифенилпикрилгидразил	68
2.4. Неорганические ион-радикалы и их роль в органических реакциях	70
2.4.1. Анион-радикал молекулярного кислорода	71
2.4.2. Анион-радикал атомарного кислорода	77
2.4.3. Анион-радикал озона	79
2.4.4. Анион-радикал диоксида углерода	80
2.4.5. Сульфат анион-радикал	83
2.4.6. Катион-радикал сероводорода	84
2.4.7. Катион-радикал треххлористого фосфора	87
2.5. Органические ион-радикалы	89
2.5.1. Анион-радикалы	89
2.5.2. Катион-радикалы	93

3. МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ СВОБОДНЫХ РАДИКАЛОВ.....	103
3.1. Криоскопия. Эбуллиоскопия	105
3.2. Колориметрия. Спектрофотометрия	107
3.3. Метод зеркал	111
3.4. Масс-спектрометрия.....	113
3.5. Магнитные методы (методы измерения магнитной восприимчивости).....	117
3.6. Спектроскопия электронного парамагнитного резонанса.....	120
3.6.1. Значение и преимущества метода ЭПР	120
3.6.2. Физические основы метода ЭПР и схема эксперимента	120
3.6.3. Параметры линии спектра ЭПР	122
3.6.4. Сверхтонкая структура спектров ЭПР.....	123
3.7. Электрохимические методы	127
3.7.1. Циклическая вольтамперометрия.....	128
3.7.2. Метод вращающегося дискового электрода с кольцом	130
ЗАКЛЮЧЕНИЕ.....	134
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	135

ПРЕДИСЛОВИЕ

Радикальные частицы весьма широко распространены в природе. Теоретическое и практическое значение реакций, протекающих с их участием, огромно. Многие жизненно важные процессы, включая дыхание и фотосинтез, осуществляются с участием свободных радикалов. Свободнорадикальное замещение и присоединение используют в промышленном органическом синтезе. С помощью радикальных процессов получают различные мономеры и синтетические полимерные материалы. Производство азотных удобрений, многих красителей и взрывчатых веществ базируется на получении молекулы оксида азота, являющейся свободным радикалом, и ее последующем превращении в азотную кислоту. Исследования в области химии свободных радикалов способствуют усовершенствованию технологических процессов и аппаратуры химических производств и оказывают заметное влияние на развитие энергетики, химии горения, биохимии, геронтологии, астрофизики.

Настоящее пособие написано на основе курса лекций по дисциплине «Химия свободных радикалов», читаемых в течение нескольких лет на кафедре органической химии Астраханского государственного технического университета студентам специальности 250400 «Химическая технология природных энергоносителей и углеродных материалов», а также материалов семинарских занятий. С учетом дефицита учебной литературы по химии свободных радикалов, а также важной роли, которую играют процессы с участием радикальных частиц в органической химии и биохимии, пособие может быть использовано студентами не только в ходе освоения одноименной дисциплины, но и как важное вспомогательное средство при углубленном изучении общего курса органической химии. Это тем более актуально ввиду того, что общий курс органической химии для специальностей биологического и пищевого профиля обычно недостаточен по объему. Таким образом, предлагаемое учебное пособие предназначено для студентов различных специальностей химического, биологического, пищевого профилей, является введением в химию свободных радикалов и в то же время дополнением к общему курсу органической химии.

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ

АО – атомная орбиталь
АРК – анион-радикал кислорода
АРО – анион-радикал озона
АРУ – анион-радикал диоксида углерода
ДМСО – диметилсульфоксид
ДМФА – диметилформамид
ДФПГ – дифенилпикрилгидразильный радикал
ИК-спектры – инфракрасные спектры
МО – молекулярная орбиталь
ПИ – потенциал ионизации
САР – сульфат анион-радикал
СОАР – супероксид анион-радикал
СОД – супероксиддисмутаза
ЦВА – циклическая вольтамперометрия
ЭПР – электронный парамагнитный резонанс
ЯМР – ядерный магнитный резонанс

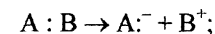
ВВЕДЕНИЕ

Основные понятия и представления

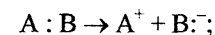
Под термином *радикал* понимают атом или группу атомов с неспаренным валентным электроном. Частицу с двумя неспаренными электронами называют *бирадикалом*. *Свободными радикалами* называют электрически нейтральные радикалы.

Рассмотрим процесс образования радикалов на примере двухатомной молекулы А–В. Очевидно, что одинарная связь между двумя различными атомами А и В может быть разорвана тремя разными способами:

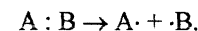
1) атом А получает оба электрона связи:



2) атом В получает оба электрона:



3) каждый из атомов получает один из связывающих электронов:



Заряженные частицы, образующиеся по способу (1) или (2), называются *ионами*, а разрыв одинарной связи, дающий ионы, называется *гетеролизом*. Положительно заряженные ионы называют *катионами*, отрицательно заряженные – *анионами*. Незаряженные частицы, образующиеся по способу (3), являются радикалами, и разрыв одинарной связи, приводящий к образованию двух радикалов, называется *гомолизом*.

Следует отметить, что процессом, требующим наименьших затрат энергии для разрыва одинарной связи, всегда является гомолиз. Даже хлорид натрия – вещество, образующее кристаллы с ионным типом связи, – при нагревании в газовой фазе будет диссоциировать на атомы натрия и хлора, то есть по гомолитическому пути.

В растворе, в особенности в растворителе с высокой диэлектрической проницаемостью, хлорид натрия распадается на ионы натрия (Na^+) и хлора (Cl^-). Это происходит от того, что в растворе ионы окружены оболочкой молекул растворителя. Взаимодействие между растворителем и заряженными частицами, называемое *сольватацией*, сильно уменьшает потенциальную энергию системы, и оно является главным фактором, определяющим ход всех ионных реакций в растворе. Сольватация может быть также существенна и в тех случаях, когда в действительности ионы не об-

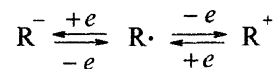
разуются, а в реакции участвуют полярные молекулы или интермедиаты. Наиболее наглядным примером сольватации является диссоциация соединений типа хлорида натрия на ионы в растворах. Сольватная оболочка оказывается столь тесно связанной с ионами натрия и хлора, что последние не способны *рекомбинировать* (то есть вновь образовать связь), несмотря на наличие сильного электростатического притяжения между ними.

Радикалы не способны сольватироваться по типу сольватации ионов. Ионная сольватация включает взаимодействие электронных пар. Для сольватации радикалов необходим растворитель, содержащий неспаренные электроны. В общем случае в молекулах растворителей все электроны спарены, в силу чего взаимодействие между радикалом и растворителем очень слабо. Это означает, что вокруг радикала не имеется прочной сольватной оболочки, и поэтому если два радикала сближаются, происходит их рекомбинация с образованием молекулы.

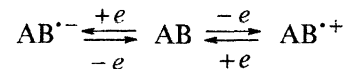
Таким образом, расщепление простой связи в газовой фазе более вероятно приведет к образованию радикалов, а не к ионов.

В растворе полярные связи могут претерпевать гетеролиз, приводящий к ионам при низких температурах, в то время как слабые неполярные связи будут подвергаться гомолизу с образованием радикалов обычно только при повышенных температурах. Ионы, окруженные сольватной оболочкой, не будут рекомбинировать, несмотря на электростатическое притяжение, а радикалы будут рекомбинировать почти при каждом соударении, поскольку они не окружены сольватной оболочкой. Поэтому вполне возможно получить действительно очень высокую концентрацию ионов в полярных растворителях типа воды. Напротив, никогда не удастся добиться высокой концентрации радикалов обычного типа (не имеющих дополнительных факторов, увеличивающих время их жизни). Имеется, однако, особый класс свободных радикалов, называемых *долгоживущими*, которые могут существовать в виде жидкостей или даже в твердом состоянии. За исключением таких относительно редких случаев, радикалы – крайне нестабильные частицы с очень коротким временем жизни. Сольватированный фторид-ион может существовать в водном растворе почти бесконечно, в то же время атом фтора, который не может сольватироваться, реагирует исключительно быстро почти с любым из обычных растворителей – от воды до петролейного эфира.

Кроме гомолиза связей, свободные радикалы могут образовываться путем процессов одноэлектронного переноса, то есть присоединения электрона к катиону или отдачи электрона анионом; эти обратимые процессы можно записать в виде схемы:



С другой стороны, отдача или принятие электрона нейтральной частицей, не имеющей неспаренных электронов, приводит к образованию *ион-радикала* (соответственно *катион-радикала* или *анион-радикала*) – частицы, обладающей одновременно зарядом и неспаренным электроном:



Хотя настоящее пособие, как следует из его названия, посвящено главным образом свободным радикалам, в нем также значительное место будет уделено рассмотрению ион-радикалов.

Теперь кратко охарактеризуем электронную структуру и физические свойства радикалов с позиций квантово-механической теории.

Согласно концепциям квантовой механики, атомы состоят из положительно заряженных ядер, окруженных отрицательно заряженными электронами. Электроны размещаются на *атомных орбиталях* (АО), каждая из которых представляет собой определенный *энергетический уровень*. В нейтральном атоме число электронов соответствует заряду ядра. Электроны размещаются попарно, с антипараллельными *спинами* на доступных орбиталях с наименьшей энергией. Спин называется дополнительной степенью свободы микрочастицы. Электрон может обладать спином двух сортов, и соответственно спины двух электронов могут быть параллельны или антипараллельны. Если имеются две или более орбитали с одинаковой энергией (называемые *вырожденными орбиталями*) и только два электрона, способные их заполнить, то электроны предпочтительно размещаются по одному на каждой орбитали и имеют при этом параллельные спины (*правило Гунда*).

При образовании связи электроны высших занятых атомных орбиталей переходят на *молекулярные орбитали* (МО), которые могут быть двух типов – σ -МО и π -МО, в соответствии с двумя типами химической связи. σ -Орбитали, обеспечивающие образование σ -связей, имеют цилиндрическую симметрию относительно оси, соединяющей два атома, образующих связь; π -орбитали, содержащиеся в молекулах с π -связями, имеют узловую плоскость, содержащую оба атома (подробно строение и свойства σ - и π -связей рассматриваются, например, в курсе органической химии).

Среди МО различают *связывающие*, *несвязывающие* и *антисвязывающие* (*разрыхляющие*). Последние представляют собой высокоэнергетические уровни и для простых двухатомных молекул соответствуют состоянию отталкивания. Антисвязывающие σ - и π -орбитали обозначаются σ^* и π^* . π -Орбитали, как правило, имеют более высокую энергию, чем σ -орбитали. Для антисвязывающих орбиталей справедливо обратное: σ^* -орбиталь лежит по энергии выше, чем π^* -орбиталь (рис. 1).

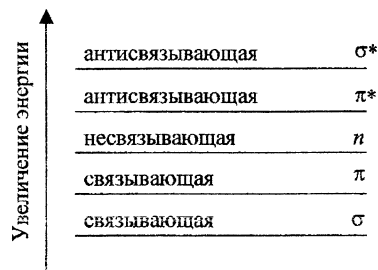
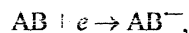


Рис. 1. Относительные энергии молекулярных орбиталей

В свободных радикалах неспаренный электрон располагается на *высшей занятой молекулярной орбитали* (ВЗМО). Если это π -МО, то такой радикал относят к π -радикалам, если σ -МО – к σ -радикалам. Если частица, не являющаяся радикалом, принимает электрон, переходя в анион-радикал



то появившийся неспаренный электрон располагается на *нижней свободной молекулярной орбитали* (НСМО) исходной частицы АВ.

Наличие в радикале неспаренного электрона сообщает всей частице *постоянный магнитный момент*. Следует отметить, что в любом веществе, помещенном в магнитное поле, возникает индуцированный магнитный момент, который проявляется в свойстве *диамагнетизма* (выталкивание вещества из магнитного поля). Если же, кроме того, частицы вещества имеют собственный постоянный магнитный момент, то вещество обладает также *парамагнитными* свойствами, втягиваясь в магнитное поле. Таким образом, обнаружение парамагнетизма – надежный способ убедиться в том, что вещество содержит радикальные частицы. Подробно теория парамагнетизма радикалов и методы, основанные на этом явлении (спектроскопия электронного парамагнитного резонанса (ЭПР), методы измерения магнитной восприимчивости), изложены в главе 3.

Парамагнитные свойства могут проявлять не только частицы, имеющие нечетное число электронов. Парамагнитным является также молекулярный кислород, имеющий четное число электронов. Чтобы понять причину этого явления, необходимо рассмотреть молекулярные орбитали молекулы кислорода (рис. 2).



Рис. 2. Электронная структура молекулы кислорода

Диаграмма на рис. 2 показывает размещение восьми валентных электронов в молекуле кислорода: они последовательно заполняют σ -орбиталь и две π -орбитали (на рис. 2 не показаны атомные $2s$ -орбитали, образующие две σ -орбитали). Оставшиеся два электрона в соответствии с правилом Гунда должны заполнить две вырожденные π^* -орбитали, по одному электрону на каждую, причем спины их будут параллельны. Именно наличие этих неспаренных электронов и обуславливает парамагнетизм молекулярного кислорода. Присутствие неспаренных электронов определяет также химические свойства кислорода, который ведет себя подобно стабильному бирадикалу. Молекулярные частицы, имеющие два электрона с неспаренными спинами, называются *триплетами* (этот термин позаимствован из молекулярной спектроскопии). Молекулы, для которых, как для кислорода, *триплетное состояние* является основным, встречаются довольно редко, однако в электронном *возбужденном состоянии* (возникающем, например, при поглощении частицей кванта света) молекулы часто представляют собой триплеты.

История развития химии свободных радикалов

История химии свободных радикалов прошла интересный диалектически противоречивый путь развития, характеризующийся тремя начальными этапами:

1) открытие и признание свободных радикалов (1789 г., теория радикалов);

2) отрицание возможности существования свободных радикалов (1861 г., теория химического строения);

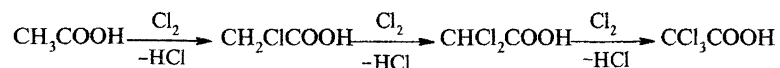
3) получение экспериментальных доказательств возможности их существования (1900–1929 гг., М. Гомберг и Ф. Панет).

Понятие о радикале введено в химию в конце XVIII в. (1789–1793 гг.) Лавуазье в его теории кислот. По Лавуазье, радикал – все то, что остается, если от органической или неорганической молекулы убрать кислород, а продукты окисления органических соединений, например, органические кислоты, представляют собой оксиды сложных радикалов. Затем понятие «радикал» уходит из неорганической химии и перемещается исключительно в органическую химию.

Берцелиус приписал радикалу положительный заряд; при этом с радикалом должен быть связан электроотрицательный атом (O, Cl, Br, I). В начале 30-х гг. XIX в. Либих и Вёлер, изучая продукты многочисленных реакций горькоминдального масла (бензойного альдегида), обнаружили, что группа C_6H_5-CO этого масла остается неизменной почти во всех реакциях и легко обнаруживается и в бензойной кислоте, и в бензоилхлориде, и в бензамиде, и в бензонитриле, и в бензоилиодиде. Появляются ряды органических соединений, в которые входит в качестве неизменной составляющей органический радикал. Например, этил C_2H_5 входит в этиловый спирт C_2H_5OH , хлористый этил C_2H_5Cl , диэтиловый эфир $C_2H_5OC_2H_5$ и т. д.

Можно было полагать, что теория радикалов разработана, и это понятие получило право на жизнь.

В 1839 г. Дюма, действуя хлором на уксусную кислоту, произвел последовательное превращение этой кислоты в моно-, ди- и трихлоруксусную кислоту:

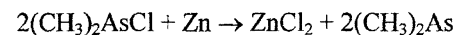


Через 3 года Мельзенс осуществил обратное превращение хлоруксусной кислоты в уксусную. «Неизменяющаяся составная часть в ряде соединений» (Либих) изменилась.

Кольбе попытался дополнить теорию радикалов: «Факты все настойчивее требуют от нас взглядов на органические радикалы как на изменяемые группы атомов, в которые хлор, нитрогруппа и т. д. могут входить на место одного эквивалента водорода». Но и это не спасло положения. Надо было доказать реальность существования радикалов. Самым убедительным доказательством было бы выделение хотя бы одного из них в свободном состоянии. И вот на это доказательство химики затратили более 70 лет. Берцелиус, защищая наличие радикалов, замечал: «Мы еще никогда не видели фтора в свободном состоянии и все же не сомневаемся в его существовании, потому что можем переводить его из одного соединения в другое» (фтор был получен только в 1886 г.).

Первые попытки выделить радикалы в свободном состоянии оказались неудачными.

В 1842 г. Бунзен, действуя на хлористый асколит цинком, получает так называемый «свободный радикал асколит» C_2H_6As (на самом деле – тетраметилдиарсин):

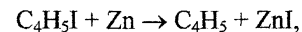


Берцелиус по этому поводу писал, что убедительное доказательство существования свободных радикалов получено.

1848 г. Кольбе путем электролиза растворов солей органических кислот получил газообразные углеводороды, которые в то время тоже сочли свободными радикалами. Например, электролиз раствора ацетата калия дает «свободный метил»:



Одновременно с Кольбе Франкланд путем нагревания иодистого этила с цинком в запаянном сосуде получил газ, который, как он полагал, представляет собой «свободный этил»:



на самом деле, конечно, являвшийся бутаном (уравнение реакции приведено именно так, как его представлял себе Франкланд).

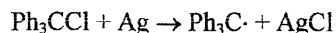
Но молекулярные веса тогда никто еще не мог точно измерять. В 50-х гг. XIX в. Каннишаро формулирует понятие молекулярного веса и создает метод определения молекулярного веса путем определения плотности паров. Выяснилось, что все открытые ранее радикалы в действительности димеры, например: метильный радикал – этан, этильный радикал – бутан и т. д. Кроме того, существование радикалов дисгармонировало с развивающимися в то время представлениями о структуре соединений, которые основывались на неизменности валентности каждого из эле-

ментов. Эта концепция была общепринятой. В частности, в большой мере способствовали обоснованию концепции четырехвалентного углерода работы Кекуле; вплоть до начала XX в. химики полагали, что углерод может быть только четырехвалентным.

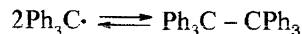
Наконец, в 1900 г. произошло знаменательное событие – в печати появилась получившая широкую известность статья М. Гомберга «Трифенилметил, случай трехвалентного углерода».

Американский химик-эмигрант (родился на Украине в г. Елисаветград, ныне г. Кировоград) Мозес Гомберг (1866–1947) считается одним из основателей химии свободных радикалов. Ему удалось получить первый органический радикал в свободном виде.

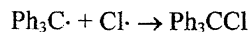
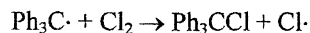
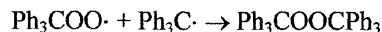
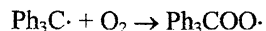
В 1897 г. Гомберг впервые получил тетрафенилметан. Пытаясь синтезировать гексафенилэтан по реакции трифенилметилхлорида с металлическими Ag, Cu, Hg, Zn в бензоле, он получил продукт, содержащий кислород, и избавиться от этого удалось путем проведения процесса в атмосфере углекислого газа. При этом получались белые кристаллы, которые при растворении в бензоле давали желтый раствор. Поведение продукта реакции совершенно не соответствовало тому, что можно было бы ожидать для гексафенилэтана. Он легко окислялся на воздухе и быстро реагировал с галогенами. Исходя из этого Гомберг предположил, что продукт реакции в действительности представляет собой свободный трифенилметильный радикал (названный впоследствии радикалом Гомберга):



Определение молекулярного веса методом криоскопии (см. главу 3) показало, что он близок к молекулярному весу гексафенилэтана. Гомберг, однако, предположил, что в растворе существует равновесие:



По Гомбергу, легко объяснялись и реакции радикала с кислородом и хлором, столь не характерные для гексафенилэтана:



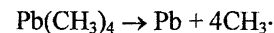
Вскоре стали появляться экспериментальные доказательства гипотезы Гомберга.

Пиккар показал, что окрашенный раствор, содержащий трифенилметильный радикал, не подчиняется закону Бэра (интенсивность окраски возрастала при разбавлении): в концентрированном растворе больше димера – гексафенилэтана, с разбавлением равновесие смещается в сторону мономерной формы – трифенилметильного радикала.

В 20-х гг. прошлого века возникло предположение об участии короткоживущих свободных радикалов в различных реакциях в качестве интермедиатов.

Вуд и Бонгоффер, пропуская электрический разряд через газообразный водород, получили водород в атомарном состоянии. Позже этим же методом были получены атомы галогенов и кислорода.

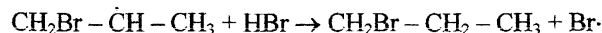
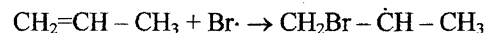
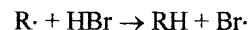
Панет и Гофдиц (1929 г.) получили короткоживущие свободные радикалы (метильный и этильный) и измерили их времена жизни в газовой фазе (так, время полупревращения метильного радикала составило примерно 0,006 с), используя реакции разложения металлалкилов:



В 1935 г. выходит книга Ф.О. и К.К. Райсов «Алифатические свободные радикалы».

В 1937 г. Хей и Уотерс публикуют обзор, в котором показывают, что необычные эффекты, которые наблюдаются при разложении дибензоилпероксида, фенилазотрифенилметанов и диазониевых солей, можно объяснить участием в этих процессах свободных фенильных радикалов.

Хей и Уотерс и независимо от них Хараши (1937, 1940 гг.) объяснили способность пероксидов индуцировать присоединение бромистого водорода к олефинам против правила Марковникова образованием из пероксидов свободных радикалов, которые направляют реакцию по радикально-цепному механизму:



Эти работы постепенно привели к признанию радикального механизма для все большего числа реакций в растворах.

В этом же 1937 г. Флори предложил радикальный механизм для реакции полимеризации, развил кинетическую теорию полимеризации виниловых мономеров и ввел представления о развитии цепи.

В 1956 г. Н.Н. Семенов и С.Н. Хиншелвуд удостоены Нобелевской премии за развитие теории цепных радикальных реакций.

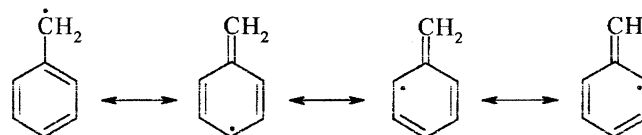
Следует отметить, что термин «свободный радикал» употребляется в ряде случаев не совсем точно. Обычно под этим термином имеют в виду частицу с конечным временем жизни, допускающим ее непосредственное обнаружение или хотя бы захват ее какой-либо подходящей ловушкой. Однако становится известно все больше реакций, идущих по гомолитическому пути, для которых непосредственных доказательств существования радикальных интермедиатов получить не удастся; тем не менее при обсуждении механизма этих реакций употребляют термин «свободный радикал».

1. СПОСОБЫ ПОЛУЧЕНИЯ, СТРУКТУРА, СТАБИЛЬНОСТЬ И ОСНОВНЫЕ ТИПЫ РЕАКЦИЙ СВОБОДНЫХ РАДИКАЛОВ

1.1. ФАКТОРЫ, ОПРЕДЕЛЯЮЩИЕ СТАБИЛЬНОСТЬ СВОБОДНЫХ РАДИКАЛОВ

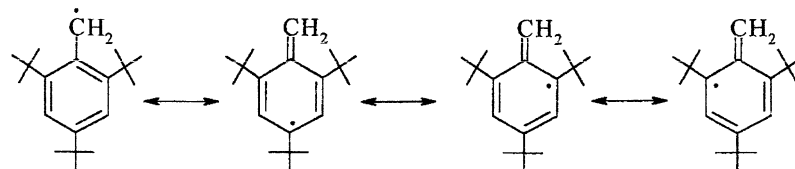
Радикалы условно можно разделить на две большие группы: активные (нестабильные, короткоживущие) радикалы и стабильные (долгоживущие).

Стабильность радикалов, в первую очередь, связана с возможностью *делокализации* (распределения) неспаренного электрона по молекуле. Бензильный радикал является классическим примером стабильных радикалов – электрон в бензильном радикале может находиться в четырёх положениях, каждое из которых отвечает *резонансной форме* бензильного радикала:



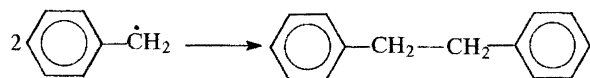
Не менее существенным фактором, влияющим на стабильность радикала, является *пространственный* фактор – наличие групп, прикрывающих реакционный центр с неспаренным электроном. Природа заместителя (донорный или акцепторный) существенным образом не влияет на стабильность радикала (поскольку свободный радикал – частица незаряженная) – важно блокировать доступ к реакционному центру.

В бензильный радикал в положения 2, 4 и 6 достаточно ввести объемные заместители – третичные бутильные группы – и стабильность его значительно повысится, так как положения с максимальной вероятностью нахождения неспаренного электрона будут блокированы:

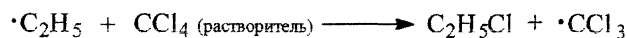


В радикале Гомберга сочетаются оба фактора стабильности: неспаренный электрон делокализуется по десяти резонансным формам, кроме того, фенильные кольца надежно прикрывают центральный углеродный атом.

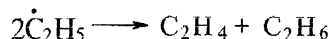
Для стабильных радикалов весьма характерны реакции димеризации. Так, если в ходе реакции образуется бензильный радикал, то всегда можно зафиксировать образование димерного продукта – дибензила:



В метильном, этильном, фенильном и им подобных радикалах отсутствуют стабилизирующие факторы, и потому их активность очень велика. Зафиксировать какими-либо физико-химическими методами такие радикалы в растворе практически невозможно – слишком коротка их жизнь. Димеры в растворе они образуют в ничтожных количествах. Активный радикал в растворе предпочитает оторвать атом от растворителя:



Кроме того, активный радикал может отдать другому радикалу атом водорода, при этом образуются олефин и алкан (реакция диспропорционирования):



В растворе активные радикалы окружены молекулами растворителя, и поэтому их столкновение с молекулами растворителя гораздо вероятнее, чем друг с другом. Это означает, что димеризация и диспропорционирование в растворе – менее вероятные реакции по сравнению с взаимодействием с растворителем.

Особенно велика роль именно стабильных радикалов во многих теоретических и прикладных аспектах. Стабильные радикалы являются интермедиатами многих реакций в органической химии. Они применяются в качестве ингибиторов процессов полимеризации и окисления как акцепторы и счетчики нестабильных радикалов, как инструмент исследования кинетики и механизмов реакций. Стабильные радикалы используются в физико-химии полимеров, молекулярной биологии и биофизике в качестве парамагнитных зондов и спиновых меток. Они играют важную роль в метаболических процессах в организмах, в частности, при канцерогенных процессах.

1.2. ПРОСТРАНСТВЕННАЯ СТРУКТУРА РАДИКАЛОВ

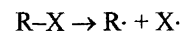
По типу орбитали, на которой находится неспаренный электрон, различают σ - и π -радикалы. Если в радикале неспаренный электрон локализован преимущественно на $2p$ - или π -орбитали, то это – π -радикал. В качестве примеров можно назвать этильный, бензильный, аллильный радикалы.

Если в радикале неспаренный электрон локализован на σ -орбитали и сохраняет электронную конфигурацию исходной молекулы, то это – σ -радикал. К σ -радикалам относятся фенильный, винильный, формильный радикалы.

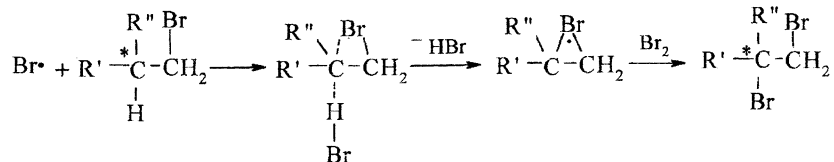
Определить тип орбитали (или, иначе, тип гибридизации орбиталей атома), на которой находится неспаренный электрон, можно по экспериментальным данным о геометрическом строении радикала (длины связей, валентные углы). Эти данные (как для свободных радикалов, так и для обычных молекул) получают в основном методами газовой электрографии, ИК-, УФ- и микроволновой спектроскопии, а также путем квантово-химических расчетов.

Например, в радикале $\text{CH}_3\cdot$ угол $\angle\text{HCH} = 120^\circ$, следовательно, этот радикал имеет плоскую геометрию, обусловленную sp^2 -гибридизацией атома углерода. В этом случае неспаренный электрон находится на негибридной p -орбитали, и поэтому $\text{CH}_3\cdot$ следует считать π -радикалом. Замещение атомов водорода в $\text{CH}_3\cdot$ на атомы галогенов делает геометрическую конфигурацию радикалов $\text{CHal}_3\cdot$ неплоской, пирамидальной, угол $\angle\text{Hal-C-Hal}$ составляет в этом случае $111\text{--}115^\circ$. Поэтому орбиталь, на которой находится неспаренный электрон, имеет в этих радикалах частично гибридный характер, и $\text{CHal}_3\cdot$ относят к σ -радикалам.

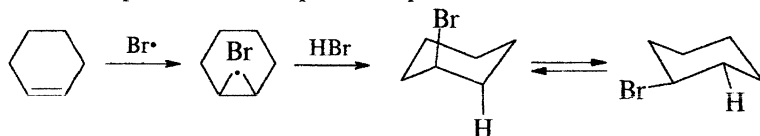
Говоря о стереохимии реакций, идущих по радикальному механизму, необходимо отметить, что реакции радикального замещения, в которых имеет место стадия



и в которых эта стадия осуществляется при *хиральном* атоме углерода, почти всегда сопровождаются *рацемизацией*, поскольку указанный атом углерода в образующемся свободном радикале переходит, как правило, в sp^2 -гибридное состояние (возникает плоская структура), и, таким образом, *радикал не сохраняет исходную конфигурацию*. Исключение составляют *циклопротильные* субстраты, для которых известны как реакции с обращением, так и с сохранением конфигурации. Конфигурация хирального атома углерода сохраняется также в следующей реакции радикального замещения с бромзамещенными субстратами (хиральный атом углерода показан знаком *):



Эта реакция протекает с образованием промежуточного трехчленного циклического свободного радикала с неспаренным электроном на атоме брома, наличие этого цикла является фактором, способствующим сохранению конфигурации хирального атома. Подобные циклические радикальные интермедиаты образуются также в некоторых реакциях радикального присоединения бромоводорода к алкенам:



Более подробно вопросы строения, электронной структуры и факторов стабилизации свободных радикалов изложены в учебнике Травень В.Ф. Органическая химия (М., 2004).

1.3. КЛАССИФИКАЦИЯ РАДИКАЛЬНЫХ РЕАКЦИЙ

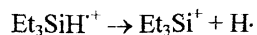
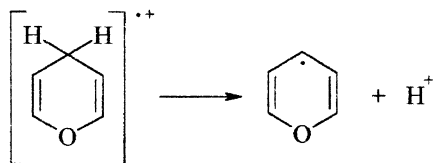
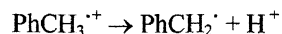
Рассмотрим современную классификацию типов радикальных реакций.

I. Мономолекулярные реакции

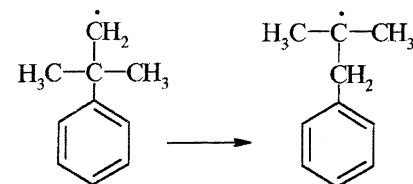
1. Радикальные процессы фрагментации:



Это реакции, обратные реакциям присоединения. Много подобных реакций известно для ион-радикалов:



2. Радикальные перегруппировки:



Первичный радикал перегруппировывается в более стабильный третичный.

3. Циклизация радикалов:



Эти реакции можно также рассматривать как внутримолекулярное присоединение по двойной связи.

II. Бимолекулярные реакции

1. Реакции рекомбинации (для одинаковых радикалов – реакции димеризации):



Аналогично ведут себя и гетерорадикалы:



Реакции рекомбинации радикалов представляют собой сильно экзотермические процессы, так как при этом выделяется теплота, равная энергии образования новой связи. Часто они происходят с малой или нулевой энергией активации (безбарьерно). В растворе выделяемая избыточная энергия поглощается растворителем. В газовой фазе это невозможно, и в этом случае для протекания реакции рекомбинации необходима третья частица или поверхность:



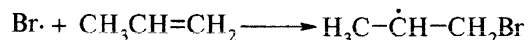
2. Реакции диспропорционирования. Эти реакции включают перенос атома водорода от одного радикала к другому:



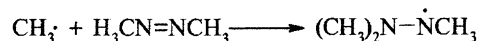
Так же как и реакции рекомбинации, диспропорционирование сопровождается большим выделением теплоты. Это связано с тем, что в реакциях диспропорционирования разрывается только одна связь, и образуются две новые связи. Следует отметить, что реакции рекомбинации и диспропорционирования конкурируют друг с другом.

3. Бимолекулярные реакции между радикалами и молекулами.

3.1. Реакции присоединения:

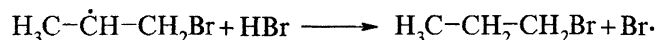


присоединение по азогруппе:

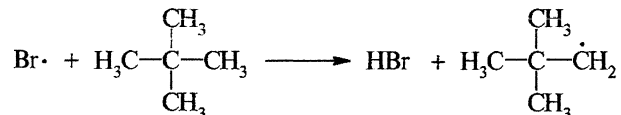


Эти реакции встречаются, например, в процессах радикальной полимеризации.

3.2. Реакции отщепления:

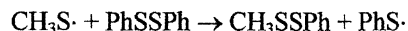


К этому же типу можно отнести и реакцию металепсии Дюма:

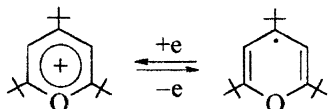
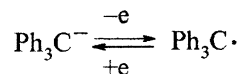
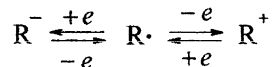


3.3. Реакции замещения, обозначаемые $\text{S}_{\text{H}2}$ (аналогично $\text{S}_{\text{N}2}$).

Реакции $\text{S}_{\text{H}2}$ встречаются реже, чем реакции $\text{S}_{\text{N}2}$. Следует отметить, что если в частице есть гетероатом, то атака радикала, как правило, идет по нему, а не по атому углерода:



4. Окислительно-восстановительные реакции радикалов.



1.4. СПОСОБЫ ПОЛУЧЕНИЯ СВОБОДНЫХ РАДИКАЛОВ

Свободные радикалы могут быть получены посредством окислительно-восстановительных реакций, а также при действии инфракрасного, видимого, ультрафиолетового и рентгеновского излучений. Для стимулирования радикальных реакций могут быть использованы электроны различных энергий, нейтроны, α -частицы, мезоны и γ -лучи.

Полярность среды в подавляющем большинстве случаев не оказывает существенного влияния на радикальные процессы, и кислотно-основной катализ радикальных процессов является исключительно редким явлением в химии. Однако все же обычно предпочитают использовать неполярные растворители для максимального подавления возможных конкурентных реакций гетеролитического характера.

1.4.1. Термические методы (термолиз)

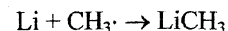
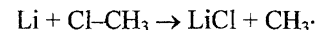
Процессы диссоциации двухатомных молекул сильно зависят от температуры. Весьма низкими теплотами диссоциации обладают молекулы щелочных металлов (кДж/моль, 25 °C):

Li_2	101,7
Na_2	73,0
K_2	54,0

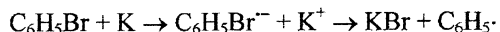
Для сравнения приведем значения теплоты диссоциации по гомолитическому механизму для некоторых других молекул (кДж/моль, 25 °C):

I_2	151,1
Br_2	201,0
Cl_2	239,2
H_2	436,0
HCl	431,6

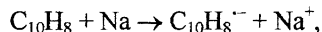
Щелочные металлы в значительной мере диссоциируют уже при температурах, обеспечивающих их испарение. Реакции между парами щелочных или щелочноземельных металлов и органическими галогенидпроизводными являются типичными радикальными реакциями, которые нашли широкое применение в лабораторной и особенно в производственной практике при синтезе разнообразных металлоорганических соединений. В качестве примера можно привести реакцию получения метиллития:



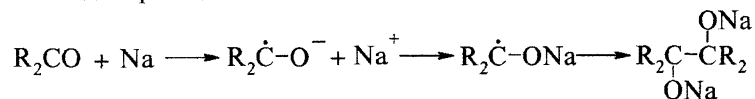
В инертных сольватирующих средах щелочные металлы легко взаимодействуют с растворами алкил- и арилгалогенидов:



В тетрагидрофуране, диоксане, диметоксизтане в отсутствие O_2 щелочные металлы реагируют с ароматическими углеводородами, образуя растворы анион-радикалов:

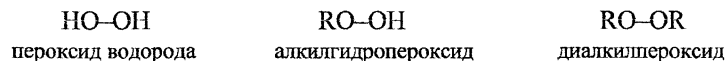


а их взаимодействие с неенолизирующимися кетонами приводит к получению ярко окрашенных растворов кетиллов, которые далее могут подвергаться димеризации:



В растворах жидкого аммиака, метиламина или этилендиамина щелочные металлы ионизируются с образованием сольватированных электронов.

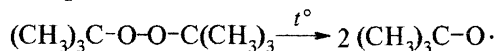
При термической генерации свободных радикалов чаще всего предпочитают использовать органические пероксиды, отличительным признаком которых является лабильная кислород-кислородная связь:



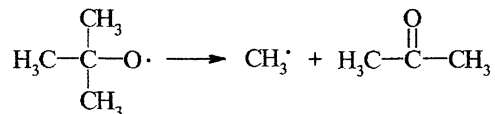
Для термической генерации свободных радикалов используют также пероксиды ацилов, надкислоты, озониды и т. д.

Для каждого из этих классов соединений существует определенный температурный интервал гомотиза $\text{O}-\text{O}$ -связи, приводящего к образованию свободных радикалов. Так, для пероксида водорода, диссоциирующего с образованием двух частиц $\text{OH}\cdot$, этот интервал составляет $50 \div 150^\circ\text{C}$. Почти для всех алкилпероксидов скорость распада на радикалы (при одной и той же температуре) близка.

Наиболее изучен и удобен в работе *трет*-бутилпероксид, период полураспада которого при 60°C составляет 11 лет, при 100°C – 200 ч, при 140°C – 2 ч, а при 180°C – 35 с:



При 140°C *трет*-бутоксильный радикал претерпевает быстрый β -распад с отщеплением метильного радикала:

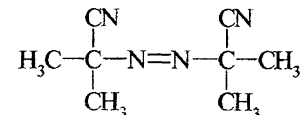


Из диацилпероксидов чаще всего используют ацетил- и бензоилпероксиды (температура генерации радикалов $\sim 60 \div 100^\circ\text{C}$):



Дибензоилпероксид сравнительно безопасен в обращении, в то время как диацетилпероксид иногда взрывается даже без нагревания.

Азосоединения, особенно *азо-бис*-нитрилы, также представляют собой весьма удобный источник радикалов. Типичный представитель этой группы соединений – *азо-бис*-изобутиронитрил (период полураспада при температурах 60°C , 80°C и 100°C составляет соответственно 17, 2 и 0,1 ч):



1.4.2. Фотохимические методы (фотолиз)

Гомолитический разрыв связи может происходить при возбуждении частицы квантом света. Возбуждение молекулы связано с переходом одного из спаренных электронов на вакантную орбиталь с более высокой энергией. Если при этом не происходит изменения спина электрона, новое состояние молекулы принято называть *синглетным возбужденным* состоянием. Электронные переходы с сохранением ориентации спина наиболее вероятны, однако время жизни синглетно-возбужденных молекул обычно крайне мало и составляет в среднем 10^{-8} с. Поскольку синглетные электронные переходы происходят очень быстро, конфигурация молекулы за это время практически не успевает измениться (принцип Франка–Кондона). Синглетно-возбужденное состояние обычно имеет избыточную колебательную энергию, которая быстро рассеивается. Кроме этого, могут происходить следующие процессы:

- а) испускается излучение, квант света (*флуоресценция*) и молекула возвращается в исходное состояние;
- б) энергия теряется при столкновении с молекулами растворителя;
- в) если триплетное состояние данного соединения имеет подходящую энергию, то возможен переход из возбужденного синглетного состояния в возбужденное триплетное состояние;
- г) может протекать гомолитический распад с образованием двух радикалов, в которых спины антипараллельны.

Триплетное состояние (с изменением знака спина) более долгоживущее, чем синглетное, поскольку непосредственный переход в основное синглетное состояние запрещен по законам квантовой механики. Переход триплетно-возбужденного состояния в исходное также сопровождается испусканием кванта света (*фосфоресценцией*), однако это происходит медленнее, чем испускание из возбужденного синглетного состояния (рис. 3).

Триплет также может претерпевать гомолитический распад с образованием радикалов.

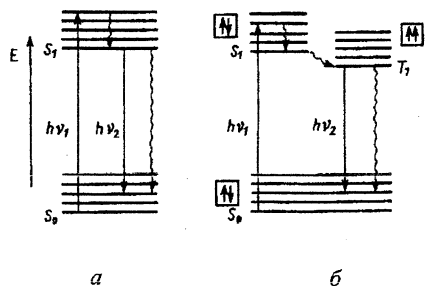


Рис. 3. Схема энергетических переходов молекулы, иллюстрирующая возникновение флуоресценции (а) и фосфоресценции (б): S_0 – основное состояние, S_1 – возбужденное синглетное состояние, T_1 – триплетное состояние

При фотолизе удается разрывать сравнительно прочные связи, которые не расщепляются при умеренных температурах, как, например, в азаалканах. *Необходимым условием фотолиза является способность молекулы поглощать излучения в видимой и УФ-областях спектра.*

Термолиз диацилпероксидов, особенно содержащих вторичные и третичные алкильные группы, осложняется гетеролитическим распадом, который приводит в основном к образованию сложных эфиров. Фотолиз диацилпероксидов протекает по радикальному механизму, следовательно, это весьма ценный метод получения вторичных и третичных алкильных радикалов из соответствующих пероксидов. Преимущество фотолиза также состоит в том, что радикалы можно генерировать в резонаторе спектрометра ЭПР при низких температурах, что позволяет изучать структуру радикалов и механизм радикальных перегруппировок.

Важнейшим безызлучательным процессом дезактивации фотовозбужденной молекулы является передача энергии возбуждения другой частице, называемой акцептором. Такая опосредованная активация молекул без прямого фотохимического возбуждения называется фотосенсибилизацией и широко применяется в препаративной фотохимии.

Показательной характеристикой эффективности фотохимических реакций является величина *квантового выхода* ϕ :

$$\phi = \frac{\text{число прореагировавших молекул}}{\text{число поглощенных фотонов}}.$$

В идеальном случае квантовый выход должен быть равен единице, но на практике он принимает значения от 10^{-7} до 10^6 . Действительно, если фотолиз приводит к образованию радикалов и их рекомбинация является преобладающей реакцией, то квантовый выход может быть крайне низким. В то же время в цепной фотохимической реакции, например, водорода с хлором, в результате поглощения одного кванта могут прореагировать миллионы молекул.

В методе *импульсного фотолиза* источник радикалов подвергается действию чрезвычайно мощной короткой вспышки видимого или УФ-света. Преимущество этого метода в том, что быстро разлагается значительная часть исходных молекул и таким образом создается высокая концентрация радикалов. Полученные этим способом радикалы можно обнаружить физическими методами, например, по оптическим спектрам поглощения, которые недостаточно чувствительны для обнаружения радикалов, присутствующих в низких стационарных концентрациях при опытах по фотолизу в стационарном режиме освещения.

Обычный фотолиз используется в препаративной органической химии как метод генерации радикалов, тогда как импульсный фотолиз оказался наиболее ценным при выяснении структуры радикалов и наблюдении кинетики радикальных реакций.

Метод импульсного фотолиза применяется для получения радикалов в газовой, жидкой и твердой фазах.

1.4.3. Радиационно-химические методы (радиолиз)

Для генерации радикалов используют излучение не только в оптическом диапазоне волн, но и излучения более высоких энергий (обычно на несколько порядков выше энергий диссоциации химических связей). Источником излучения высокой энергии могут быть γ -лучи от изотопа ^{60}Co , рентгеновское излучение или электроны высокой энергии. Между работами, выполненными с применением фотохимических и радиохимических методов, имеется много общего, но есть и существенные различия. При радиолизе гораздо легче добиться поглощения энергии, приводящего к запрещенным переходам с непосредственным образованием возбужденных триплетных состояний.

Поскольку поглощаемое при радиоллизе излучение характеризуется намного большей энергией, чем при фотолизе, оно приводит к генерации высших возбужденных состояний. При гомолитическом распаде могут образовываться в этом случае так называемые «горячие радикалы» и целая гамма сложных смесей продуктов. Другое важное отличие радиоллиза состоит в том, что излучение высокой энергии может выбивать электрон и индуцировать таким образом образование катион-радикалов. В отличие от электронов, получаемых с помощью ускорителей, β -лучи, испускаемые радиоактивными элементами, не являются моноэнергетическими, и это обстоятельство усложняет и без того сложную картину радиоллиза.

При использовании электронного излучения в препаративной химии необходимо знать мощность средней дозы излучения во всех частях облучаемого образца, так как глубина проникновения электронов прямо пропорциональна их энергии и обратно пропорциональна плотности облучаемого вещества. Электроны с энергией 1 МэВ обладают максимальной проникающей способностью 0,5 г/см² или пробегом в воде 0,5 см. Энергия, передаваемая электронами среде, распространяется в облучаемом веществе неравномерно. Глубину проникновения различных видов излучения иногда определяют слоем половинного поглощения, то есть толщиной слоя материала, ослабляющего интенсивность излучения в 2 раза.

Так как 1 эВ эквивалентен 96,5 кДж/моль, то 30 эВ, необходимые для распада молекулы на 2 иона, будут соответствовать мольной энергии ионизации, примерно равной 2 930 кДж.

По аналогии с выражением для квантового выхода в радиационной химии введено понятие *ионного выхода* I :

$$I = \frac{\text{число молекул, участвующих в реакции}}{30 \text{ эВ}}$$

Часто в расчетах используют число частиц, испытавших химическое изменение, на каждые 100 эВ поглощенной энергии G . Для большинства реакций радиационно-химический выход $G \approx 3$. Таким образом, умножая ионный выход на 3,33, можно получить число G .

В отличие от фотохимических процессов, радиационно-химические процессы не селективны. Например, при облучении бензола пучком электронов с энергией около 70 эВ можно обнаружить 44 промежуточных соединения.

Для препаративных целей наиболее часто применяют γ -лучи и электронное излучение, так как α -частицы (как и протоны и дейтроны) имеют слишком малый пробег. Нейтроны обладают хорошей проникающей способностью, но усложняют процесс нежелательными ядерными реакциями (эффект Сцилларда–Чалмерса).

Из типичного оборудования, которое может быть использовано для химических целей, можно назвать атомные реакторы, электростатические генераторы типа Ван-дер-Граафа, кобальтовые пушки, циклотроны, синхротроны, бетатроны, электронные ускорители, например, довольно компактный линейный ускоритель на бегущей волне. Однако элементарные расчеты указывают на нецелесообразность применения указанного оборудования в лабораторной практике. Например, источник ^{60}Co в 1 кКи испускает большую часть энергии в виде γ -лучей с энергией 1,2 МэВ. Если это излучение полностью используется на образование радикалов, то скорость их образования при $G = 5$ составит около $7,4 \cdot 10^{-6}$ моль/с. Такой же скорости можно достигнуть при использовании простой УФ-лампы мощностью 1,2 Вт при длине волны 360 нм, если разлагать с ее помощью 0,1 М раствор бензоилпероксида при 80 °С. Если при этом учесть стоимость оборудования и системы защиты персонала, необходимой при работе с такими источниками, то нецелесообразность применения радиационно-химического способа генерации радикалов становится очевидной.

В промышленности использование радиации экономически оправдано, например, для инициирования цепных реакций полимеризации олигомеров.

За дальнейшим поведением образовавшихся радикалов можно следить обычными физическими методами, например, с помощью оптической спектроскопии или спектроскопии ЭПР.

1.5. ИНГИБИРОВАНИЕ РАДИКАЛЬНЫХ РЕАКЦИЙ. АНТИОКСИДАНТЫ

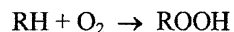
Скорость радикальной реакции уменьшается или реакция полностью подавляется в присутствии веществ, улавливающих свободные радикалы, например, оксида азота (V), молекулярного кислорода, фенолов, ароматических аминов, бензохинона. Эти вещества называют *ингибиторами*. Из свободных радикалов ингибирующие свойства наиболее изучены у нитроксильных радикалов. Стабильные нитроксильные радикалы способны рекомбинировать с активными свободными радикалами, что позволяет использовать их в качестве ингибиторов радикальных реакций.

Проблема эффективного ингибирования радикальных процессов имеет большое практическое значение. Так, к воздействию на химические радикальные процессы сводится, например, задача стабилизации полимеров, бензинов, масел, пищевых продуктов, лекарственных и дру-

гих веществ, разрушающихся под действием тепла, света или кислорода воздуха. Причиной их разрушения, в конечном счете, являются свободные радикалы, инициирующие цепные реакции.

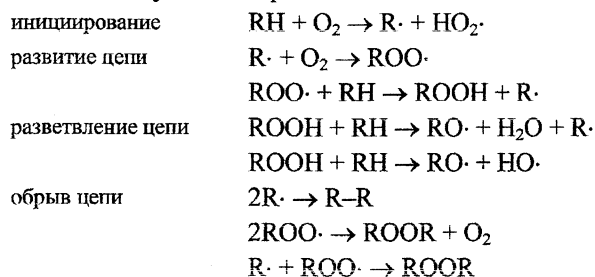
Важным и распространенным случаем цепных радикальных реакций, скорость которых необходимо контролировать с применением ингибиторов, являются реакции *автоокисления*. Ингибиторы реакций автоокисления называются *антиоксидантами*.

Автоокисление может быть определено как радикально-цепная реакция между молекулярным кислородом и органическими соединениями при низкой или умеренной температурах. Эта реакция почти во всех случаях приводит к образованию гидропероксидов:



Далее гидропероксиды, как правило, претерпевают реакции разложения.

Цепной механизм образования гидропероксидов может быть представлен следующим образом:



Реакция автоокисления может быть полезной или разрушительной в зависимости от конкретных обстоятельств, в которых она осуществляется. Так, эта реакция очень важна в процессе высыхания красок и масел, так как она приводит к образованию защитных пленок, хотя в конце концов эти пленки разрушаются в результате дальнейшего автоокисления. Масла, используемые в красках, содержат ненасыщенные эфиры, которые и дают гидропероксиды. Разложение последних с образованием алкоксильных радикалов под влиянием следов добавляемых солей металлов и приводит к образованию защитной полимерной пленки за счет реакции алкоксильного радикала с молекулами алкена.

Автоокисление широко используется в нефтехимической промышленности. Особенно оно важно для получения кумилгидропероксида, разложение которого под действием кислотных катализаторов дает фенол и ацетон:



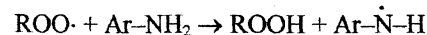
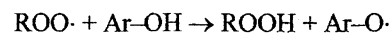
Автоокисление играет важную роль в биологических системах. Так, автоокислению подвержены липиды клеточных мембран; распад образующихся при этом липидных гидропероксидов приводит к активным радикалам, которые затем могут атаковать белки или нуклеиновые кислоты, находящиеся в мембране, повреждая или разрушая последнюю. Повреждение мембраны из-за автоокисления липидов связывают с процессом старения живых организмов.

Автоокисление липидов ответственно также за появление неприятных запахов и вкуса у различных продуктов, например, при прогоркании пищевых жиров.

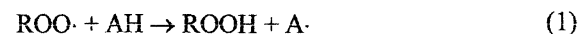
Нефть и нефтяные продукты также подвержены автоокислению, приводящему к образованию смолообразных продуктов. Автоокисление является причиной разрушения резины.

В этих и других случаях, когда автоокисление приводит к нежелательным эффектам, необходимо найти пути его ингибирования путем введения подходящих добавок – антиоксидантов. Эти антиоксиданты часто бывают фенолами или ароматическими аминами.

Существенная особенность антиоксиданта состоит в том, что он *обрывает радикальные цепи автоокисления* и тем самым тормозит процесс автоокисления. Поэтому необходимо, чтобы соединение, применяемое как антиоксидант, содержало в своем составе легко удаляемые атомы водорода. Этому условию как раз удовлетворяют фенолы и ароматические амины; оба эти класса широко используются как антиоксиданты благодаря их эффективному действию в качестве агентов-переносчиков цепи:



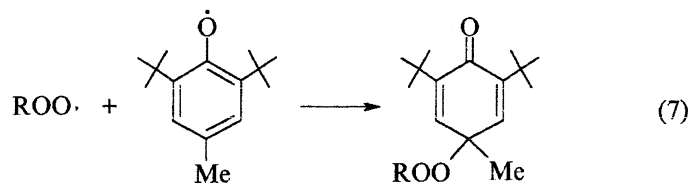
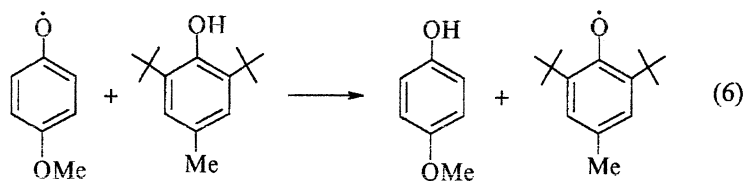
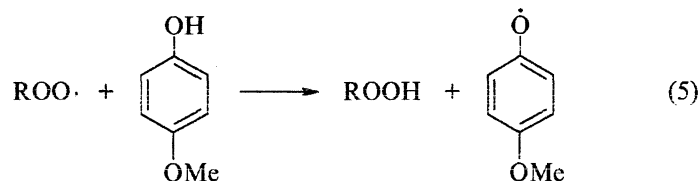
Обозначив в общем случае антиоксидант как AH, запишем схему участия антиоксиданта в механизме автоокисления следующим образом:



Скорость реакции (1) сильно зависит от стерических факторов (полярные факторы также важны). Так, 2,6-диалкил-фенолы реагируют гораздо труднее, чем простые фенолы из-за стерического блокирования реакционного центра, и по этой причине они менее активны в качестве ан-

тиоксидантов. Для затрудненных фенолов реакции (2) и (3) проходят значительно быстрее, чем реакции (1) и (4), в то время как для простых фенолов конкурируют все четыре реакции. Так, для затрудненных фенолов переносчиком цепи является пероксильный радикал, а для незатрудненных фенолов цепь переносится как пероксильными, так и феноксильными радикалами. Следовательно, незатрудненные фенолы могут только тормозить, но не ингибировать реакции аутоокисления.

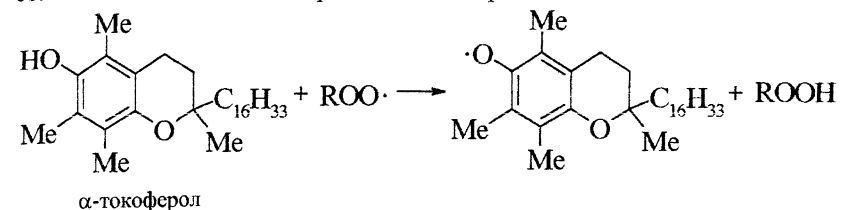
Смесь стерически затрудненного и незатрудненного фенолов – гораздо более эффективный антиоксидант, чем каждый из этих фенолов в отдельности. Это показано, в частности, для смеси 2,6-ди-*трет*-бутил-4-метилфенола и *n*-метоксифенола. Причина подобного синергизма действия двух фенолов заключается в регенерации *n*-метоксифенола по реакции (6):



Реакция (6) происходит именно в том направлении, как показано, а не в обратном, поскольку при образовании 2,6-дизамещенного феноксильного радикала происходит снятие стерического напряжения. В отсутствие стерически затрудненного фенола реакция (5) будет обратимой, и, следовательно, торможение будет менее заметным.

Пероксициклогексадиенон, образующийся в реакции (7), является типичным продуктом кросс-сочетания 2,4,6-тризамещенного феноксильного радикала и пероксильного радикала.

Стоит отметить, что эффективный природный антиоксидант процесса аутоокисления липидов – витамин Е или α -токоферол – также относится к классу фенолов и его защитное действие связано со способностью реагировать с алкилпероксильными радикалами с образованием стабильного замещенного феноксильного радикала:



Среди проблем, связанных с необходимостью ингибирования радикальных процессов, пожалуй, наибольшее значение для экономики имеет борьба со *старением полимеров*. Остановимся поэтому подробнее на вопросах стабилизации этих материалов. Старением полимеров называется процесс, при котором под влиянием различных факторов изменяются состав и структура полимерных молекул. Различают *деструкцию*, при которой длинные цепочки полимерных молекул расщепляются, и *структурирование* – образование трехмерного полимера. Во многих случаях деструкция сопровождается структурированием, особенно если она идет в присутствии кислорода. На практике этот случай реализуется чаще всего.

Окисление полимеров является самоускоряющимся радикальным цепным процессом, который включает стадии иницирования, развития, разветвления и обрыва цепи (см. выше механизм реакций аутоокисления).

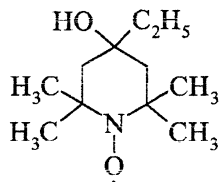
Небольшое вначале поглощение кислорода быстро растет по экспоненциальному закону. Время, в течение которого поглощение кислорода практически незаметно, называется *периодом индукции*. Механические, электрические и другие свойства окисляющегося полимера сильно изменяются лишь после окончания периода индукции. С помощью добавок различных антиоксидантов можно значительно удлинить период индукции и увеличить время эксплуатации полимерных изделий. В качестве антиоксидантов до последнего времени чаще всего использовались производные фенолов и ароматических аминов. Как уже было показано выше, их ингибирующее действие заключается в том, что они реагируют с пероксильными радикалами $\text{RO}_2\cdot$ и обрывают цепной процесс, а сами превращаются в стабильные радикалы, которые не могут продолжать цепи окисления (тем самым тормозя окисление и удлиняя период индукции). Но эти классические ингибиторы не только обрывают цепи, но и увеличивают вероятность разветвления, так как ускоряют распад гидропероксидов. Эффективность некоторых из них быстро падает при повышении

температуры, и при 250 °С они практически не работают. Другие около 200 °С начинают сами инициировать окислительные реакции, третьи дают глубоко окрашенные или токсичные продукты превращений.

Поэтому целесообразно было найти такие антиоксиданты, которые, не имея вышеуказанных недостатков, обрывают цепь и не увеличивают вероятность ее разветвления.

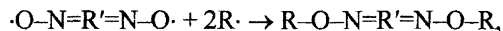
Оказалось, что многие нитроксильные радикалы удовлетворяют этим требованиям. Являясь акцепторами активных радикалов, они подавляют процесс в самом начале, на стадии инициирования. В отличие от ароматических аминов, ускоряющих распад гидропероксидов в 30–40 раз, нитроксильные радикалы в аналогичных условиях ускоряют распад гидропероксидов не более чем на 30 %.

Например, для 2,2,6,6-тетраметил-4-гидрокси-4-этилпиперидин-1-оксильного радикала



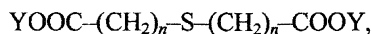
были обнаружены хорошие ингибирующие свойства по отношению к процессу термоокисления полимера «Полиамид-68». В частности, указанный ингибитор позволяет существенно увеличить период индукции по сравнению с классическими антиоксидантами, такими как «ионол».

Доказано эффективное ингибирующее действие нитроксильных радикалов на скорость термоокислительного распада полиформальдегида, полипропилена и многих других полимеров. Причем особенно эффективными ингибиторами деструкции полипропилена оказались нитроксильные бирадикалы, не только захватывающие активные радикалы по схеме

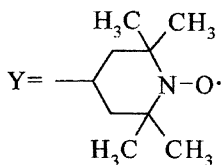


но и обладающие способностью разрушать гидропероксиды.

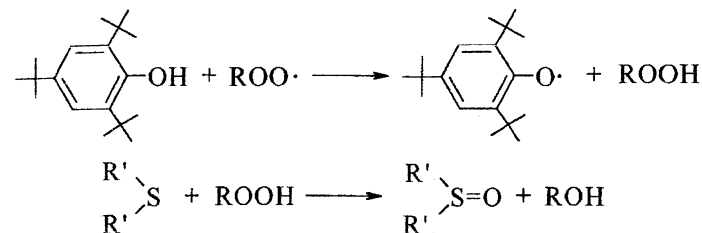
Весьма перспективными оказались серосодержащие парамагнитные эфиры тиодипропионовой ($n = 2$) и тиодивалериановой ($n = 4$) кислот:



где



Эти бирадикалы при концентрации 0,005–0,01 моль/кг (0,25–0,50 весовых %) дают периоды индукции в 2 раза большие, чем лучшие из применяемых ныне антиоксидантов фенольного типа. При этом окраска полипропилена почти не изменяется. Особенно эффективны серосодержащие бирадикалы в смесях с моно- и полифенолами. Сильный *синергический эффект* – взаимное усиление эффективности ингибиторов – у таких смесей можно объяснить протеканием следующих реакций:



Таким образом, смеси серосодержащих бирадикалов с фенолами не только уничтожают радикалы $\text{R}\cdot$ и $\text{RO}_2\cdot$, но и разрушают гидропероксиды ROOH , способствующие структурированию.

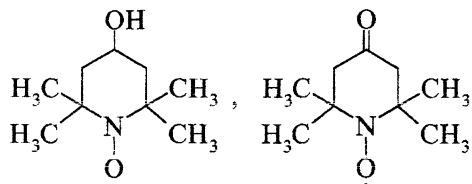
Серосодержащие бирадикалы, как и некоторые нитроксильные монардикалы, оказались также высокоэффективными *светостабилизаторами* полипропилена и других полимеров.

Нитроксильные радикалы успешно применяют и в качестве ингибиторов радикальной полимеризации таких промышленных мономеров, как эфиры акриловой кислоты, хлоропрен, изопрен, винилацетилен, каротин и др. Добавка небольших количеств радикалов предотвращает потери мономеров при хранении, транспортировке и очистке. В последнем случае добавка радикалов особенно важна, так как при перегонке в кубе происходит полимеризация мономера.

Нитроксильные радикалы могут быть использованы и для ингибирования радикальных реакций в живых организмах. Согласно гипотезе академика Н.М. Эмануэля, рост раковых клеток сопровождается образованием активных свободных радикалов почти на всех стадиях гликолиза и анатомического окисления. В Институте химической физики АН СССР была проведена серия работ по воздействию на обмен веществ в раковых клетках типичных ингибиторов радикальных реакций (фенолов, ароматических аминов и хинонов). Такие ингибиторы были испытаны ранее на изолированных ферментных системах. Оказалось, что они подавляют окислительно-восстановительные ферментативные процессы. Было установлено также, что ферменты гликолиза значительно чувствительнее других к ингибиторам свободнорадикальных реакций. Этим можно объ-

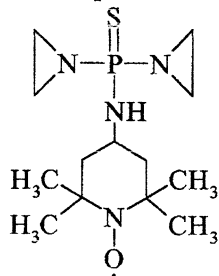
яснить более высокую чувствительность раковых клеток к воздействию ингибиторов, поскольку раковые клетки, в отличие от нормальных, значительную часть энергии получают за счет гликолиза.

В 1964 г. было обнаружено, что нитроксильные радикалы также способны тормозить развитие злокачественных опухолей. Эти исследования проводились на мышах с перевивным лейкозом. Изучалась кинетика изменения веса селезенки, числа лейкоцитов и гемоцибластов в крови и костном мозге, так как изменение этих параметров в сторону увеличения является признаком злокачественного процесса. Нитроксильные радикалы – производные пиперидина с гидроксид- и кетогруппами в положении 4



хотя и обнаружили антилейкемическую активность, оказались менее эффективными, чем лучшие клинические противораковые препараты – тиотэф и сарколизин. Тем не менее следует отметить их чрезвычайно низкую токсичность, позволяющую использовать эти радикалы в сравнительно больших дозах.

Гораздо более эффективным оказался другой нитроксильный радикал – парамагнитный аналог тиотэфа:



Его противоопухолевая активность на различных штаммах опухолей мышей и крыс оказалась выше, чем сарколизина и тиотэфа.

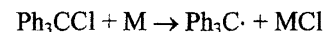
Противораковые препараты, представляющие собой стабильные свободные радикалы, удобны тем, что их распределение в опухолях и органах можно изучать методом ЭПР. Это в равной степени относится ко всем физиологически активным соединениям, несущим фрагмент с неспаренным электроном, включая лекарства.

2. ОСНОВНЫЕ КЛАССЫ СВОБОДНЫХ РАДИКАЛОВ И ИХ РЕАКЦИИ

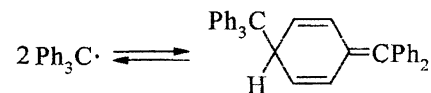
2.1. УГЛЕВОДОРОДНЫЕ РАДИКАЛЫ

2.1.1. Триарилметильные и аллильные радикалы

В 1900 г. М. Гомберг по реакции трифенилметилхлорида с металлическими Ag, Cu, Hg получил первый представитель ряда триарилметильных радикалов – трифенилметильный радикал:



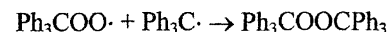
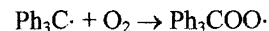
В 1909 г. Г. Виланд показал, что радикал в растворе находится в равновесии со своей димерной формой. Лишь спустя несколько десятилетий, в 1968 г., Г. Ланкамп, В. Наута и К. Маклин методом ЯМР однозначно установили строение димера – «голова к хвосту» (подобное строение было предложено в 1905 г. П. Якобсоном):



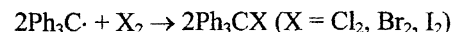
Молекула трифенилметильного радикала не копланарна: из-за взаимного отталкивания *орто*-атомов водорода угол поворота фенильных колец относительно плоскости связей центрального углеродного атома составляет 30°.

Как показывают спектры ЭПР, неспаренный электрон в трифенилметильном радикале делокализован по всей ароматической системе связей: в *орто*- и *пара*-положениях фенильных колец спиновая плотность положительна, в *мета*-положениях – отрицательна, причем более 50 % спиновой плотности сосредоточено на центральном атоме углерода. Константы СТВ имеют следующие значения: $a_{\text{H}}^{\text{орто}} = 2,55$; $a_{\text{H}}^{\text{пара}} = 2,78$; $a_{\text{H}}^{\text{мета}} = 1,11$ Гс.

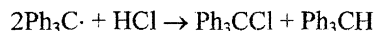
Кроме реакции димеризации, трифенилметильный радикал легко взаимодействует с кислородом с образованием пероксида:



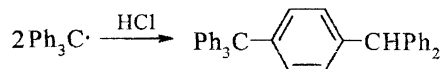
галогенами, причем с I_2 реакция обратима:



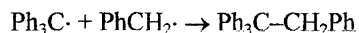
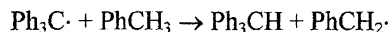
С сухим хлористым водородом на свету трифенилметильный радикал образует трифенилхлорметан и трифенилметан:



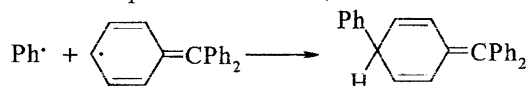
С соляной кислотой реакция идет с образованием углеводорода Ульмана – Барсума (продукт изомеризации димера трифенилметильного радикала):



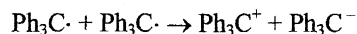
При нагревании трифенилметильный радикал способен отрывать водород от толуола:



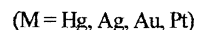
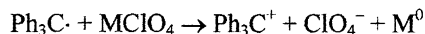
Активные радикалы присоединяются к трифенилметильному радикалу в *para*-положение фенильного кольца:



Свободные радикалы типа трифенилметильного могут как восстанавливаться, так и окисляться, проявляя, таким образом, двойственные свойства. Интересным примером такого рода является перенос электрона между двумя трифенилметильными радикалами, проявляющийся в спектрах ЭПР в виде специфичного уширения линий СТС:

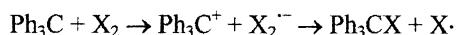


Более сильным окислителем трифенилметильный радикал отдает электрон и превращается в соответствующий катион:



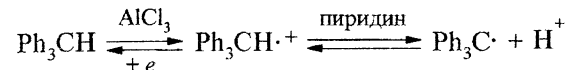
Выделение свободного металла в некоторых случаях достигает 100 %.

Вышеописанную реакцию со свободными галогенами правильнее представлять следующим образом:

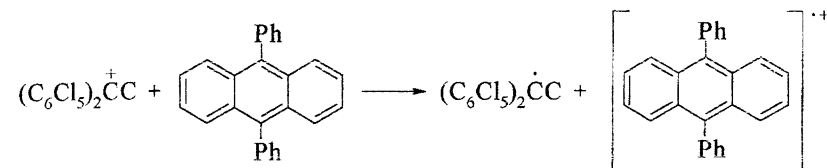


Реакции насыщения свободной валентности в случае трифенилметильного радикала проходят очень легко, поскольку галогены обладают высоким окислительным потенциалом ($E_{\text{F}_2}^0 = 2,65$; $E_{\text{Cl}_2}^0 = 1,36$; $E_{\text{Br}_2}^0 = 1,06 \text{ В}$).

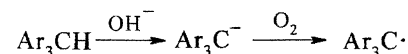
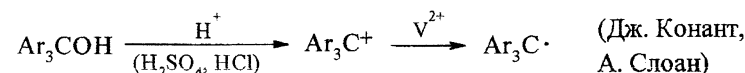
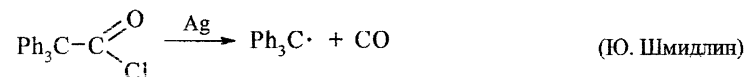
В ряду окислительно-восстановительных превращений соединений триарилметанового ряда возможно образование катион-радикала трифенилметана при действии кислот Льюиса (AlCl_3 в CH_2Cl_2) на трифенилметан (О.Ю. Охлобыстин, Е.С. Климов):



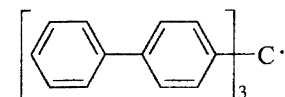
Такие производные, как катион перхлордифенилхлорметана в реакциях дегидрирования органических соединений являются одноэлектронными окислителями; в начальной стадии происходит не отрыв гидрид-иона, а перенос одного электрона, в пользу чего свидетельствует одновременная регистрация методом ЭПР нейтрального радикала из карбкатиона и катион-радикала из субстрата (М. Баллестер и др.):



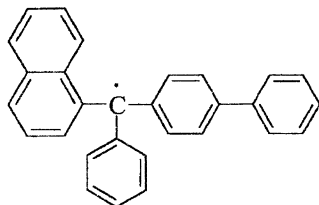
Для получения триарилметильных радикалов применяются и другие общие методы:



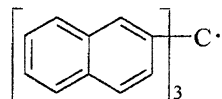
Некоторые производные трифенилметильного радикала могут быть выделены в кристаллическом состоянии:



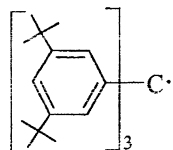
три-*p*-дифенилметильный радикал



фенил-*n*-дифенил-α-нафтилметильный радикал

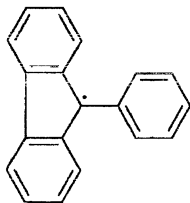


три-β-нафтилметильный радикал



три-ди-*tert*-бутилфенил-метильный радикал

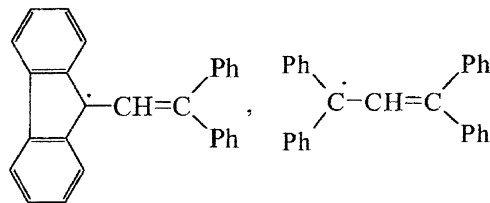
Другие существуют только в равновесии со своей димерной формой, например, 9-фенилфлуоренильный радикал:



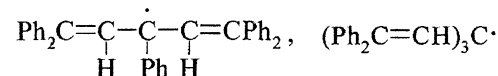
Степень диссоциации димеров триарилметильных радикалов зависит от температуры, природы растворителя, заместителей в фенильных кольцах.

Если для димера трифенилметильного радикала степень диссоциации в бензоле составляет 2–3 %, то $[n\text{-C}_6\text{H}_5\text{C}_6\text{H}_4(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{C}]_2$ в тех же условиях диссоциирует на 15 %, а $(n\text{-NO}_2\text{-C}_6\text{H}_4)_3\text{C}\cdot$ существует только в мономерной форме.

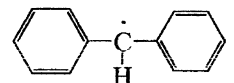
В 1922 г. К. Циглер осуществил синтез нового ряда радикалов трехвалентного углерода – аллильного типа:



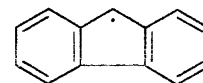
Круг этих соединений расширил Г. Виттиг, синтезировав би- и триаллильные радикалы:



Менее устойчивы, по сравнению с триарилметильными радикалами, диарилметильные радикалы:

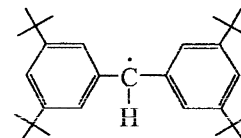


дифенилметильный радикал

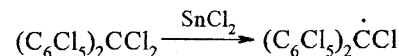


флуоренильный радикал

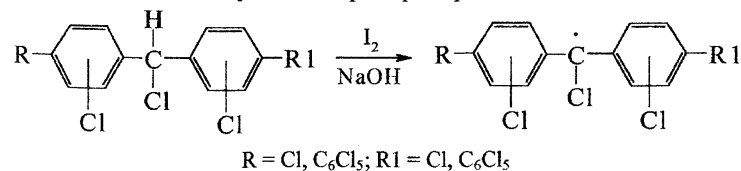
Устойчивость этого ряда радикалов может быть несколько повышена введением объемных группировок, например, *tert*-бутильных групп:



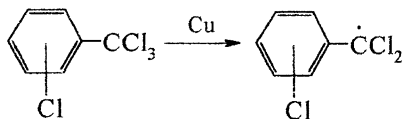
Перхлордифенилметильные радикалы получают, по М. Гомбергу, восстановлением соответствующих хлоридов металлами или солями металлов, например:



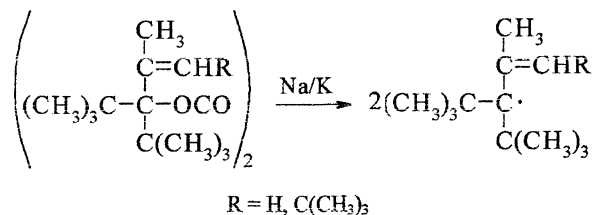
Ряд перхлордиарилметильных радикалов был выделен М. Баллестером в индивидуальном состоянии по реакции окисления йодом в щелочной среде соответствующих перхлордиарилметанов:



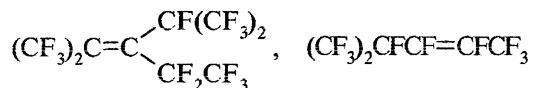
Бензильный радикал впервые был зарегистрирован методом ЭПР с использованием струевой методики В. Диксоном и Р. Норманом в 1964 г. Три-*трет*-бутилбензильный радикал наблюдается в стационарных условиях. Перхлорбензильный радикал в присутствии меди существует в растворе в течение нескольких месяцев:



Первые стабильные аллильные радикалы были получены в 1974 г. восстановлением соответствующих диоксалатов сплавом Na/K:



Чрезвычайно стабильными оказались перфторалкильные радикалы, образующиеся при γ -радиолизе перфторированных соединений типа



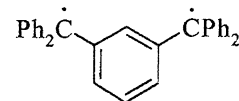
Образующиеся при радиолизе радикалы стабильны в растворе и газовой фазе, могут перегоняться без изменения, не реагируют с кислородом.

После открытия трифенилметильного радикала были предприняты попытки получения аналогичных радикалов с несколькими радикальными центрами. В 1907 г. А.Е. Чичибабиним был получен их простейший представитель ($n = 2$):

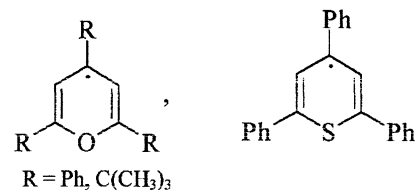


Такие соединения существуют как в виде бирадикальной триплетной формы, так и в виде хиноидной синглетной; относительное содержание форм определяется разностью энергий синглетного и триплетного уровней.

При $n = 1$ соединение диамагнитно, при $n = 2$ (углеводород Чичибабина) содержание бирадикальной формы составляет 1–3 %. В углеводороде Шленка не может быть хиноидной структуры, и основное его состояние триплетное:

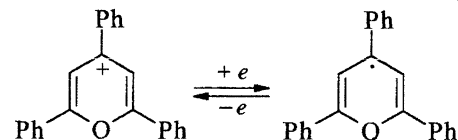


В растворе это соединение в значительной мере ассоциировано. К радикалам аллильного типа можно отнести пиранильные и тиапиранильные, например:

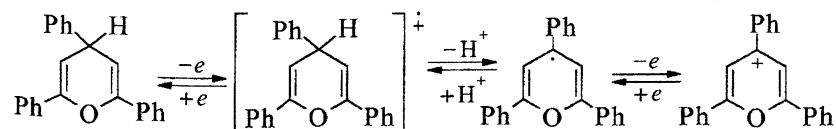


В этих радикалах неспаренный электрон локализован в основном в гетероциклическом кольце; фенильные кольца в положениях 2 и 6 повернуты примерно на 42° , а кольцо в положении 4 – на $28\text{--}30^\circ$ относительно плоскости гетероциклического кольца.

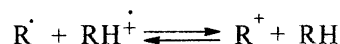
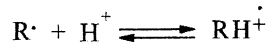
2,4,6-Трифенилпиранильный радикал в растворе находится в равновесии со своей димерной формой, которая может быть выделена. Один из методов генерации радикалов этого типа – восстановление органических солей металлами (Zn, Ti) или электрохимическое восстановление:



Пиранильные радикалы являются относительно стабильными интермедиатами при окислительном дегидрировании пиранов:



Все стадии этой брутто-реакции обратимы; следует обратить внимание на протонирование свободного пиранильного радикала при действии кислот: протон в этом пока редком случае присоединяется к атому углерода, не имеющему неподеленных пар (Е.С. Климов, О.Ю. Охлобыстин, 1985 г.). Тем самым становится понятным механизм диспропорционирования свободных радикалов в кислой среде:



Был получен спектр ЭПР катион-радикала 2,4,6-трифенил-4Н-пирана, зафиксированный в реакции 2,4,6-трифенилпиранильного радикала с CF_3COOH . Характерной особенностью спектра является отсутствие расщепления на протонах фенильных колец в положениях 2 и 6. Константы расщепления имеют следующие значения: $a_H^4 = 10,2$; $a_H^{para} = 2a_H^{ortho, meta} = 4,8$ (фенильное кольцо в положении 4); $a_H^{3,5} = 0,8$ Гс.

По-видимому, это первый пример фиксации катион-радикала при протонировании атома углерода в свободном радикале, поскольку реакции диспропорционирования в системе $R\cdot + H^+$ протекают достаточно быстро даже для стабильных радикалов.

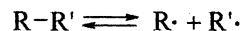
2.1.2. Крекинг алканов

Для крекинга алканов в настоящее время рассматриваются два альтернативных механизма — *радикальный* и *ионный*. Сопоставление продуктов реакции в газовой фазе и в концентрированной серной кислоте дало основание полагать, что основным критерием радикального механизма являются высокие выходы метана и водорода. Ионный механизм допускает появление метана и водорода как основных продуктов для молекул с числом углеродных атомов менее 5.

Характерной особенностью радикального маршрута считается наличие *индукционного периода*, который был отмечен в крекинге гексана на цеолитах при 811 К (Олдридж, 1973) и в крекинге алканов на сверхкислотах (Танабе, 1981).

Рассмотрим радикальный механизм крекинга углеводородов.

Распад молекул на радикалы является обратимым процессом:



Энергия активации распада равна энергии разрыва связи $D_{R-R'}$ (вычисленная термодинамически средняя энергия связи не равна $D_{R-R'}$), а константа скорости распада молекулы на радикалы определяется выражением:

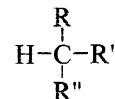
$$k = A \cdot e^{-\frac{D}{RT}},$$

где A — частота колебаний молекулы по разрываемой связи, равная $\sim 10^{13} \text{ с}^{-1}$.

Энергия разрыва связи является фундаментальной характеристикой молекулы, для парафиновых углеводородов ее можно рассчитать по формуле В.В. Воеводского:

$$D_{C-H} = 77,6 + 8 \sum 0,4^{K_i},$$

где K_i — число атомов углерода в каждой из трех радикальных цепей $R\cdot$, $R'\cdot$, $R''\cdot$ в углеводороде:



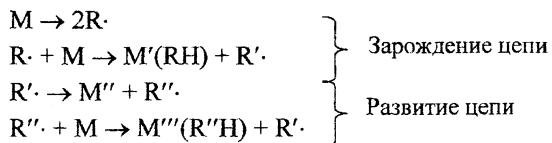
Энергия разрыва связи, наибольшая в метане, снижается с удлинением цепи радикала $C_nH_{2n+1}\cdot$. При $n \geq 5$ величина энергии разрыва связи $C-H$ в CH_3 -группе становится постоянной ≈ 390 кДж/моль. Аналогично, по В.В. Воеводскому, начиная с 5-го атома от начала цепи не изменяется энергия отрыва водородного атома от CH_2 -группы, составляя 358 кДж/моль. Энергия разрыва $C-C$ -связи зависит от положения фрагмента в углеводороде, наличия других связей, в частности непредельных, и т. п.

Теория цепного крекинга парафиновых углеводородов, предложенная Райсом, включает несколько положений.

1. Реакция инициируется разрывом связи $C-C$.
2. Радикалы, длиннее этильного, разлагаются на молекулу олефина и меньший радикал; распаду может предшествовать изомеризация радикала.
3. При реакции активных радикалов с парафиновым углеводородом отрыв атома водорода от первичного, вторичного и третичного углеродного атома происходит при разных температурах с разными относительными скоростями:

$$300^\circ\text{C} - 1 : 3 : 33; 600^\circ\text{C} - 1 : 2 : 10; 1000^\circ\text{C} - 1 : 1,6 : 5.$$

При распаде молекулы на два радикала могут протекать следующие реакции зарождения и развития цепи:



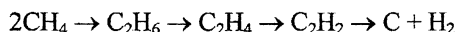
Совокупность регулярно чередующихся радикальных реакций определяет радикальный процесс крекинга.

Обрыв цепи происходит по реакциям, связанным с исчезновением свободных валентностей (реакции рекомбинации и диспропорционирования). Обрыв цепи, происходящий при взаимодействии 2-х радикалов, называется *квадратичным*.

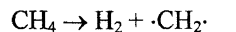
В ходе цепной реакции могут образоваться продукты, которые распадаются на радикалы, инициирующие цепи со значительно большей скоростью, чем исходное вещество. По мере образования продуктов реакции ее скорость быстро возрастает. Реакция носит автокаталитический характер. Такие реакции называются реакциями с вырожденным разветвлением цепей.

Энергетика крекинга даже простого углеводорода сложна и зависит от множества факторов – температуры, давления и т. п.

Г. Сторч проводил крекинг метана в охлаждаемой колбе над раскаленной угольной нитью и получил следующие результаты. При 195 °С метан на 95 % превращается в этан, при 182 °С в результате крекинга образуется этан, этилен и ацетилен, при 70±0 °С основными продуктами крекинга являются углерод и водород. Таким образом, в условиях Г. Сторча основная схема крекинга метана следующая:



В газовой фазе при высоких температурах крекинг метана, по-видимому, идет не цепным путем:



При меньших температурах реакция крекинга приобретает цепной характер:

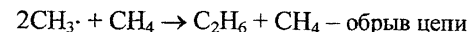
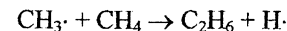
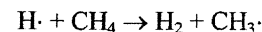
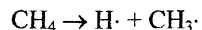
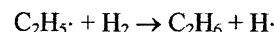
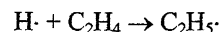
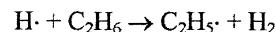
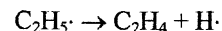
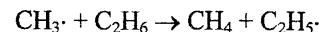
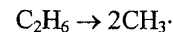
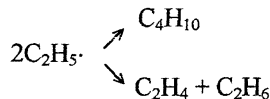
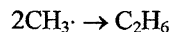
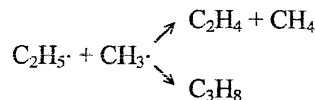
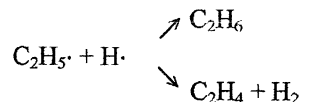
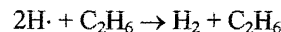
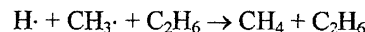


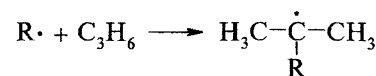
Схема цепного крекинга этана описывается более сложно:



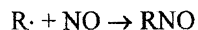
Варианты обрыва цепи:



Продукты крекинга могут сильно тормозить термическое разложение. Например, пропилен тормозит крекинг этана из-за взаимодействия активных радикалов с олефинами, приводящего к образованию неактивных стабильных радикалов, обрывающих цепь:



Мощным ингибитором термораспада углеводородов оказался оксид азота, его ингибирующее действие на порядок превышает действие пропилена:



Для каталитического крекинга чаще всего постулируется гетеро-литический механизм.

В общепринятых механизмах крекинга алканов на монофункциональных кислотных катализаторах наиболее уязвимым местом является способ генерирования первичной активной частицы – карбокатиона. В механизме Ола (с участием сверхкислот) стадия изомеризации также протекает через отрыв гидрид-иона и ничем не отличается от классического механизма.

Однако классические схемы зачастую не в состоянии объяснить маршруты реакций, приводящих в одном случае к крекингу, в другом случае к изомеризации алканов.

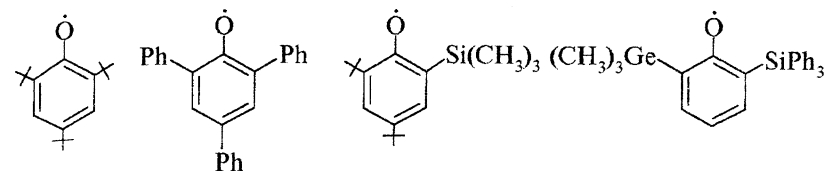
В то же время многие кажущиеся противоречивыми и не имеющими однозначной интерпретации экспериментальные данные, полученные на кислотных гетерогенных катализаторах, можно объяснить в рамках катион-радикальных механизмов (подробнее об этом см. разд. 2.5.2).

2.2. ФЕНОКСИЛЬНЫЕ (АРОКСИЛЬНЫЕ) РАДИКАЛЫ

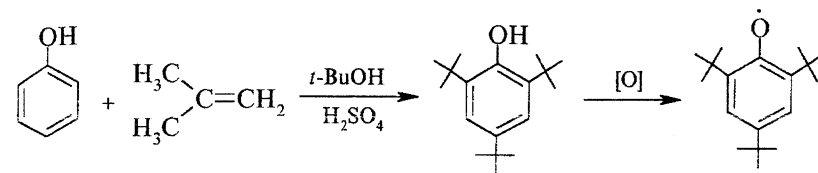
Впервые ароксильные радикалы были описаны Гуммером и Франкфутером в 1914 г. Однако интенсивное развитие химии ароксильных радикалов началось в 1950–1960-х гг., что связано с разработкой методов синтеза пространственно-затрудненных фенолов и развитием основного метода изучения радикалов – спектроскопии ЭПР.

Наиболее стабильными являются феноксильные радикалы, имеющие в положениях 2 и 6 *tert*-бутильные группы. Первый представитель таких радикалов – 2,4,6-три-*tert*-бутилфеноксильный радикал – был синтезирован К. Куком и Е. Мюллером в 1953 г. и получил название «синий ароксил».

В 1959 г. Димрот получил 2,4,6-трифенилфеноксил («красный ароксил») и другие полифенилзамещенные феноксины. Затем были получены полигалогенфеноксины, элементарорганические феноксины и др., содержащие в кольце заместители, отличные от *tert*-бутила:



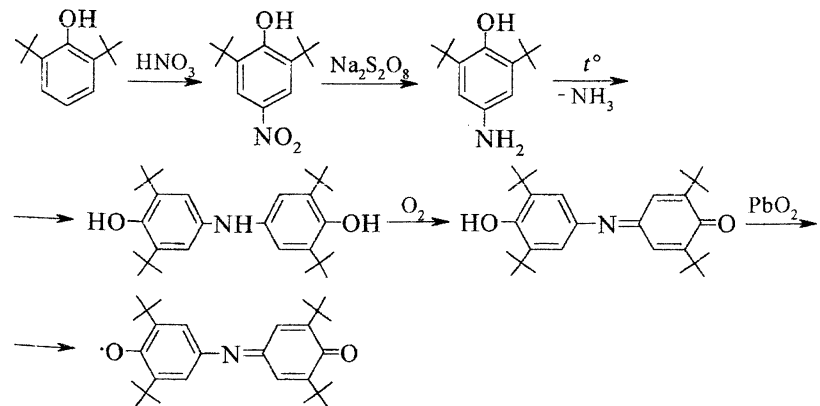
«Синий ароксил» (2,4,6-три-*tert*-бутилфеноксильный радикал) устойчив без контакта с кислородом воздуха в течение месяцев и может быть выделен в твердом состоянии в виде синих кристаллов. Его получают по схеме:



2.2.1. Основные методы синтеза ароксильных радикалов

1. Окисление пространственно-затрудненных фенолов. Наиболее распространенные окислители, используемые в этом методе, – щелочной феррицианид калия, диоксид свинца, оксид серебра. Кроме того, в качестве окислителей используются галогены, тетраацетат свинца, оксид ртути, диоксид марганца, *n*-бензохинон, пероксиды и др.

Наиболее устойчивыми ароксильными радикалами являются «индофеноксил» и «гальваноксил». Схема получения «индофеноксила» выглядит следующим образом:

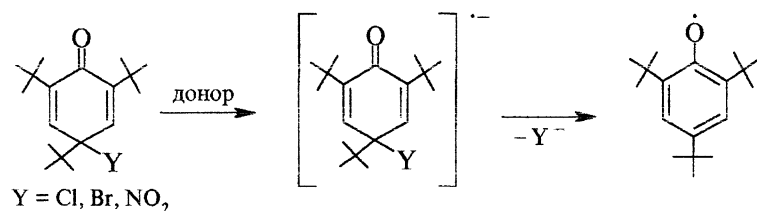


Окисление фенолов диоксидом свинца обычно проводят в неполярных средах, чаще в бензоле. В кислотах (H_2SO_4 , H_3PO_4 , CF_3COOH) и при окислении кислотами Льюиса вначале регистрируют катион-радикалы фенолов, которые затем фрагментируются с отрывом H^+ и образованием феноксильного радикала:

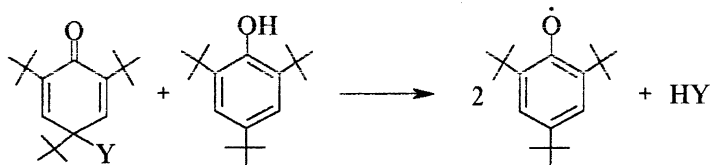


Все стадии этого процесса получили экспериментальное подтверждение (Сосонкин, Походенко, Кошечко).

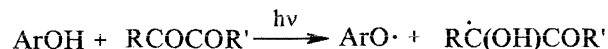
2. Восстановление циклогексадиенонов. На циклогексадиеноны действуют восстанавливающими реагентами (донорами электронов), например, тетраметил-*n*-фенилендиамином:



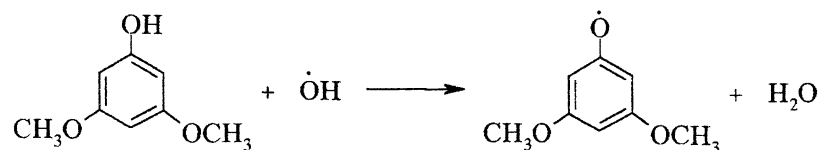
3. Взаимодействие фенолов с хиногалогеидными соединениями. Большое сродство к электрону хиногалогеидных соединений позволяет им реагировать с фенолами с образованием феноксильных радикалов:



4. Фотолиз фенолов. Для генерирования короткоживущих феноксильных радикалов предложен метод фотолиза фенолов в присутствии карбонильных соединений, например, α -дикетон, в результате чего образуются феноксильный радикал и семидион:



5. Взаимодействие фенолов с гидроксильными радикалами:



2.2.2. Физические свойства ароксильных радикалов

ИК-спектры ароксильных радикалов достаточно характерны. Очень сильное поглощение наблюдается в области $1590\text{--}1565\text{ см}^{-1}$, что отвечает валентным колебаниям C–O-связи. Эта полоса занимает промежуточное положение между соответствующими полосами фенола и циклогексадиенона и свидетельствует о значительном вкладе хиноидных валентных структур в резонансную стабилизацию радикалов:

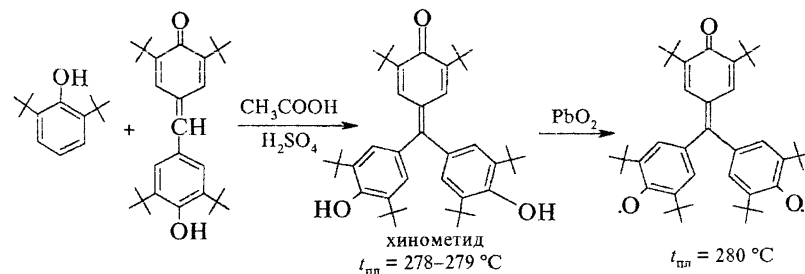


При анализе ИК-спектров твердых образцов ароксильных радикалов необходимо учитывать возможность появления дополнительных полос, обусловленных димеризацией радикала.

Электронные спектры. «Синий ароксил» поглощает свет при 625 нм (малоинтенсивное поглощение). Введение в *para*-положение 2,6-ди-*tert*-бутилфеноксильного радикала электронодонорных групп (CH_3O -, $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$ -, PhO -) сдвигает эту полосу в коротковолновую область (530–535 нм), придавая радикалам красный цвет. Электроноакцепторные заместители вызывают bathochromic shift (то есть сдвиг в длинноволновую область спектра) полосы в видимой области, и, например, 2,6-ди-*tert*-бутил-4-цианофеноксильный радикал имеет зеленую окраску.

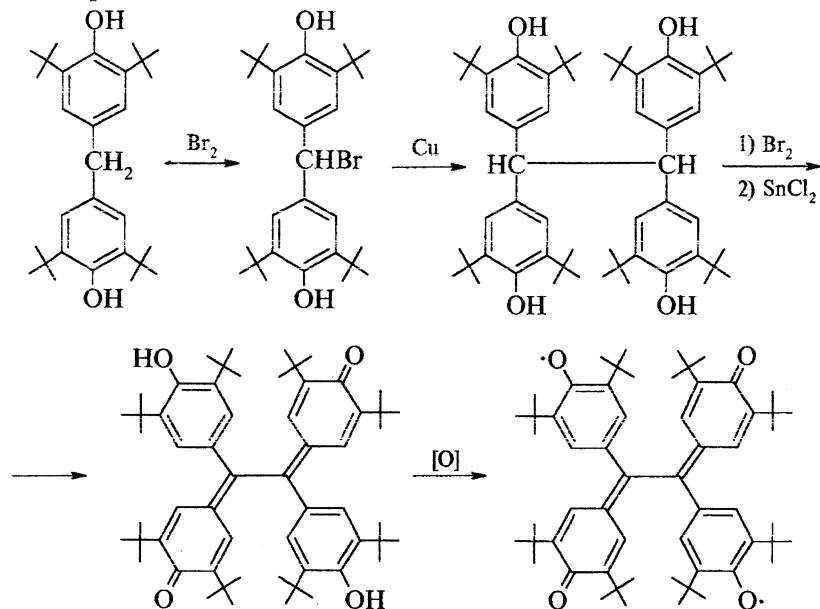
2.2.3. Феноксильные бирадикалы

Из феноксильных бирадикалов наиболее известен так называемый бирадикал Янга и Кастро, получаемый конденсацией из 2,4-ди-*tert*-бутилфенола и гальвиноксила:



Хинометид окисляют феррицианидом калия или диоксидом свинца через стадию монадикала к бирадикалу, представляющему собой кристаллическое вещество пурпурного цвета с металлическим блеском. Раствор бирадикала Янга и Кастро имеет зеленую окраску. Его спектр ЭПР состоит из семи линий за счет взаимодействия с шестью эквивалентными протонами в *мета*-положениях. Такой вид спектра является доказательством того, что все три шестичленных кольца равноценны с точки зрения распределения плотности неспаренных электронов. Константа расщепления от протонов составляет 0,091 мТ, g-фактор равен 2,0044.

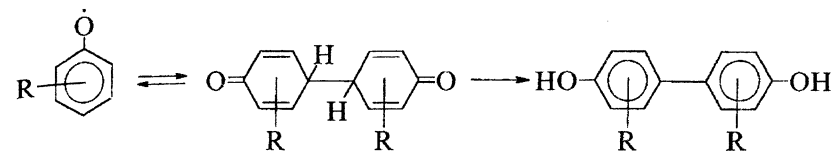
Другой стабильный бирадикал – бисгальвиноксил – получен Е. Чандросом по схеме:



2.2.4. Химические свойства феноксильных радикалов

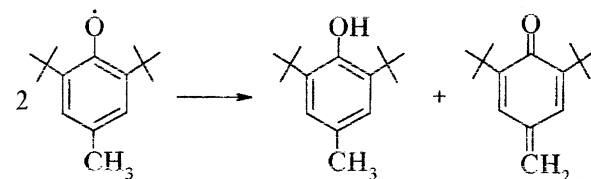
1. Реакции димеризации и диспропорционирования. Основные пути гибели феноксильных радикалов – реакции димеризации и диспропорционирования, причем часто обе эти реакции протекают одновременно, что затрудняет выявление механизма гибели радикала.

Общая схема димеризации феноксильных радикалов имеет следующий вид:

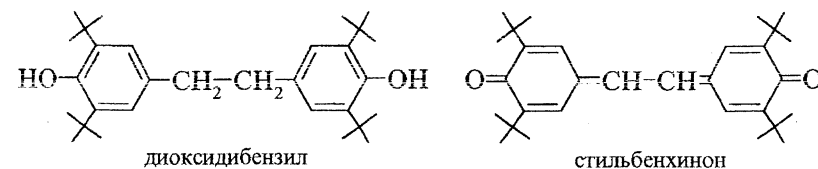


Радикал первоначально димеризуется в *хиноидное* соединение, которое затем фенолизуется в диоксифенил. Хиноидные соединения и продукты их фенолизации были выделены при окислении ряда фенолов.

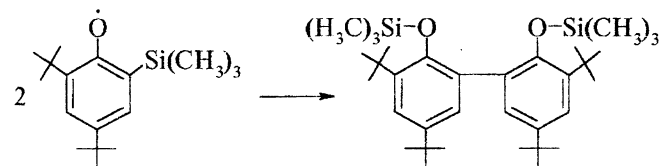
Пространственно-затрудненные фенолы, имеющие в *пара*-положении алкильную группу с α-атомом водорода, не очень устойчивы. Первичными продуктами их гибели являются соответствующие фенолы и метилехиноны, например:



Образовавшийся метилехинон неустойчив и превращается в диоксидбензил и стильбенхинон:

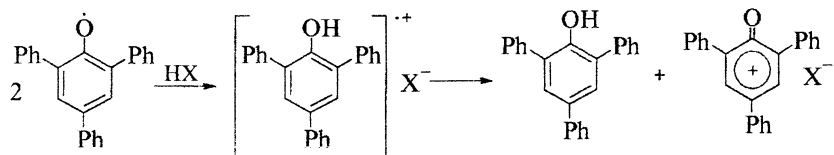


Характер димеризации существенно зависит от природы заместителей и природы растворителя. Так, специфичен способ димеризации феноксильных радикалов, содержащих элементарноорганический заместитель: наблюдается миграция элементарноорганической группы к кислороду.



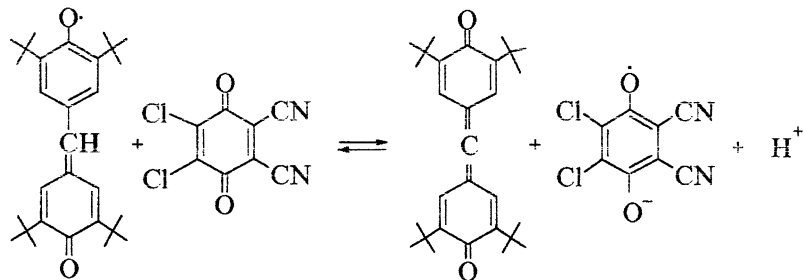
Характерным для данной реакции является то, что заместитель мигрирует только из *о*-положения.

2. Реакции окисления. Электронодонорные свойства феноксильных радикалов выражены слабо. Образование феноксилиевого катиона происходит при действии сильных кислот на радикал. Так, трифенилфеноксильный радикал в присутствии кислот диспропорционирует по схеме:

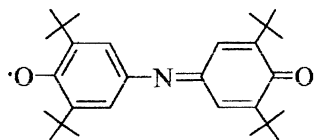


Соли получаемого таким путем феноксилиевого катиона выделены препаративно.

Обратимый перенос электрона наблюдается при взаимодействии гальвиноксила с такими сильными акцепторами электронов, как дихлордициан-*n*-бензохинон или тетрацианэтилен:

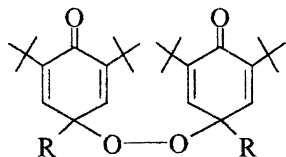


3. Реакции феноксильных радикалов с кислородом. В качестве наиболее устойчивых к кислороду радикалов следует назвать трифенилфеноксильный радикал и «индофеноксил»

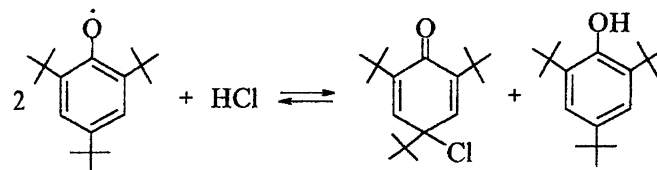


В целом большинство феноксильных радикалов реагирует с кислородом, поэтому эксперименты с этими радикалами должны проводиться в инертной атмосфере.

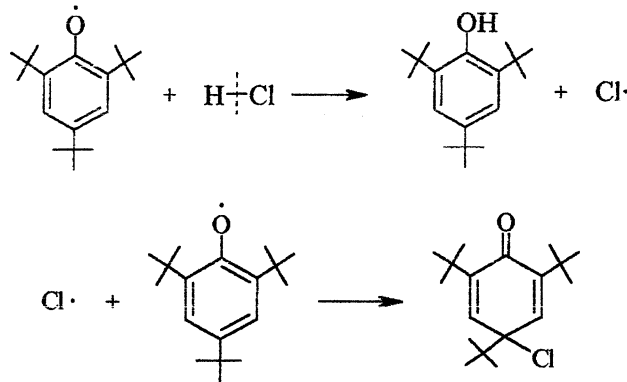
При взаимодействии ароксильных радикалов с кислородом образуются пероксиды хинолидного типа:



4. Реакции с кислотами и галогенами. Кислотное диспропорционирование, рассмотренное на примере трифенилфеноксильного радикала, характерно и для других феноксильных радикалов. Кинетика диспропорционирования феноксильного радикала под действием хлористого и бромистоводородной кислот изучена Ершовым и Володькиным:



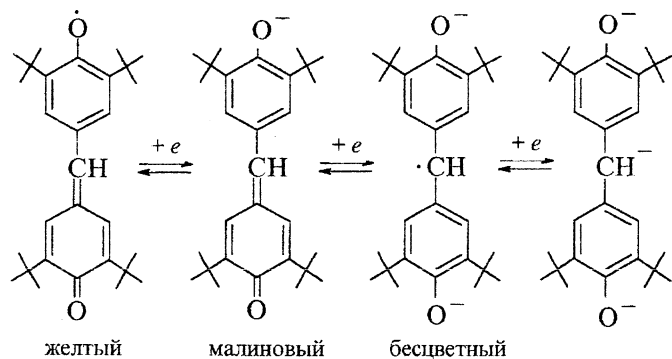
Эта бимолекулярная реакция обратима и может быть использована для получения феноксильных радикалов (см. выше). В результате анализа кинетических данных предложен следующий механизм реакции:



Скорость реакции определяет первая стадия.

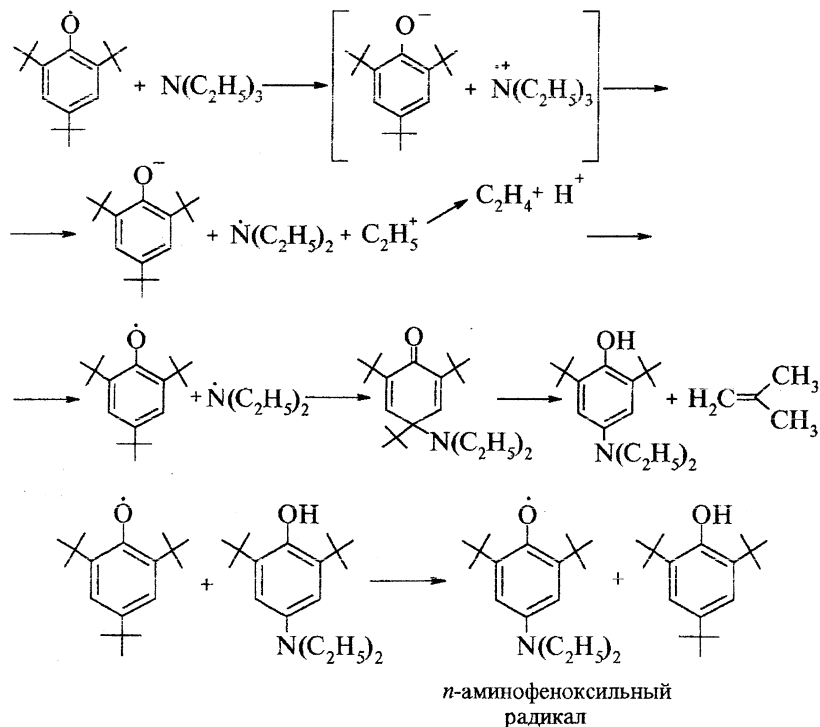
5. Реакции восстановления. Реакции восстановления (акцептирования электрона) наиболее характерны для феноксильных радикалов. Металлы, их гидриды, активный водород, иодиды и другие реагенты восстанавливают феноксильные радикалы в фенолы или соответствующие феноляты. Потенциалы восстановления феноксильных радикалов лежат в области от +0,1 до −0,6 В.

При полярографическом восстановлении «индофеноксила» и «гальвиноксила» удалось наблюдать последовательное образование фенолята, дианион-радикала и трианиона:



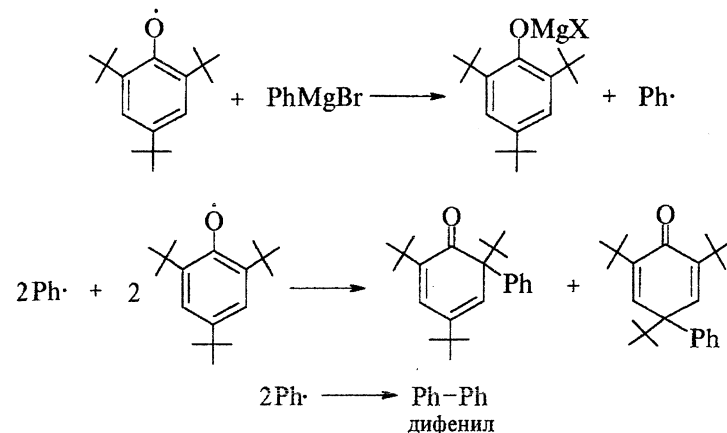
Аналогичные превращения зафиксированы при химическом восстановлении гальвиноксила щелочными металлами в вакууме.

По одноэлектронному механизму реагируют с феноксильными радикалами третичные амины:

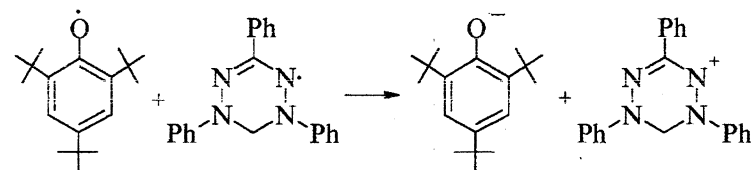


Феноксильные радикалы энергично реагируют с металлоорганическими соединениями. Реакция «синего ароксила» с метил- и этилмагний-

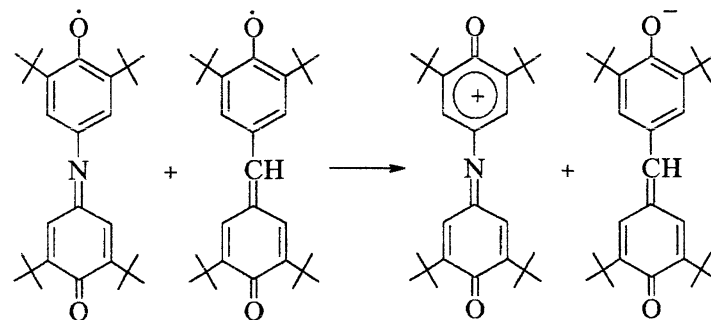
галогенидами приводит к образованию фенолята и смеси 2- и 4-алкил-циклогексадиенонов:



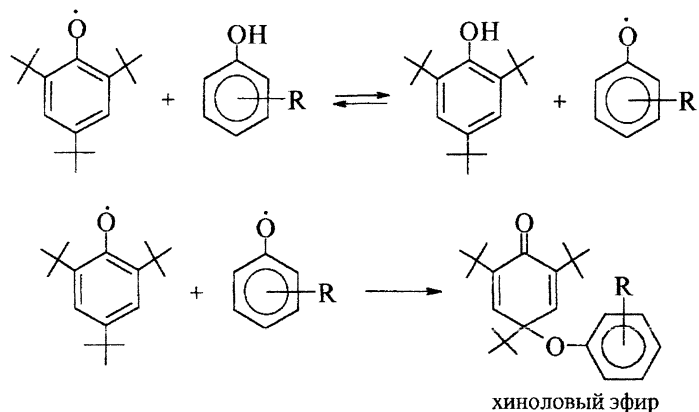
В 1974 г. В.Д. Походенко высказал мысль о том, что между двумя радикалами с различными редокс-потенциалами могут реализовываться окислительно-восстановительные процессы. Действительно «синий ароксил» реагирует с вердазильным радикалом (сигнал в спектре ЭПР исчезает). Вердазил имеет более высокий потенциал восстановления и выступает в роли донора электрона:



Аналогично идет реакция между «индофеноксидом» и «гальвиноксидом» (потенциалы восстановления 0,07 и 0,066 В соответственно):

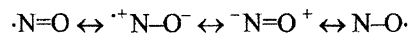


6. Гомолитические реакции. Важную роль в химии феноксильных радикалов играют реакции отрыва атома водорода и взаимодействия с активными радикалами. Легко протекает отрыв водорода феноксильными радикалами от аминов и фенолов:



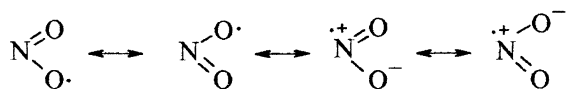
2.3. АЗОТСОДЕРЖАЩИЕ СВОБОДНЫЕ РАДИКАЛЫ

М. Гомберг открыл новый стабильный радикал в 1900 г., но, оказывается, химики, сами того не подозревая, давно соприкасались с рядом стабильных радикалов. Более того, некоторые из них уже давно вырабатываются в промышленном масштабе. Например, оксид азота – основной промежуточный продукт при получении азотной кислоты. В газообразном состоянии ($t_{\text{кип}} = -151,7^\circ\text{C}$) он существует исключительно в виде свободного радикала, который можно рассматривать как гибрид его четырех резонансных структур:



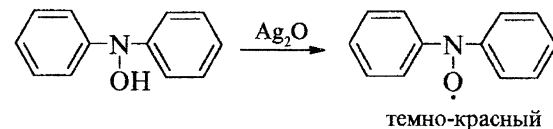
Спиновая плотность неспаренного электрона сосредоточена преимущественно на атоме азота (около 60 %).

Оксид азота легко окисляется до диоксида, который тоже представляет собой стабильный свободный радикал:



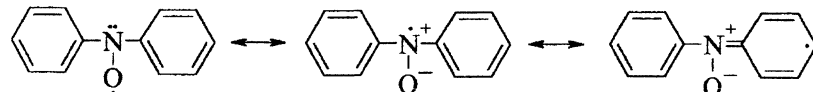
Спектр ЭПР диоксида азота представляет собой триплет с расстоянием между компонентами 41,7 э (эрстед). В отличие от оксида азота, диоксид азота даже в газообразном состоянии существует частично в димеризованной форме.

В 1914 г. Виланду осторожным окислением дифенилгидроксиламина удалось получить первый парамагнитный представитель ароматических производных оксида азота – «дифенилазотокись». При добавлении тщательно высушенного оксида серебра к предварительно охлажденному на льду раствору дифенилгидроксиламина в абсолютном эфире первоначальная окраска тотчас же изменилась, и раствор приобрел темно-красный цвет:



Образовавшееся в растворе соединение легко реагировало с оксидом и диоксидом азота, с трифенилметильным радикалом; при добавлении брома раствор обесцвечивался. Из этого следовало, что дифенилазотоксид имеет те же характерные химические свойства, что и известные к тому времени углеводородные радикалы. Криоскопическое определение молекулярного веса в бензоле показало, что дифенилазотоксид находится в мономерной форме.

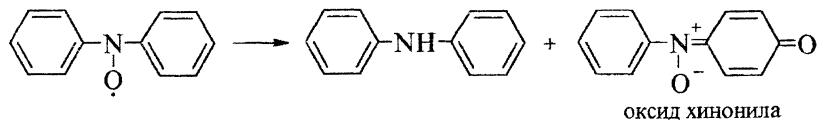
При окислении фенилгидроксиламина образуется так называемая трехэлектронная связь. Ее можно описать комбинацией нескольких валентно-изомерных структур с преимущественной локализацией неспаренного электрона на атоме азота:



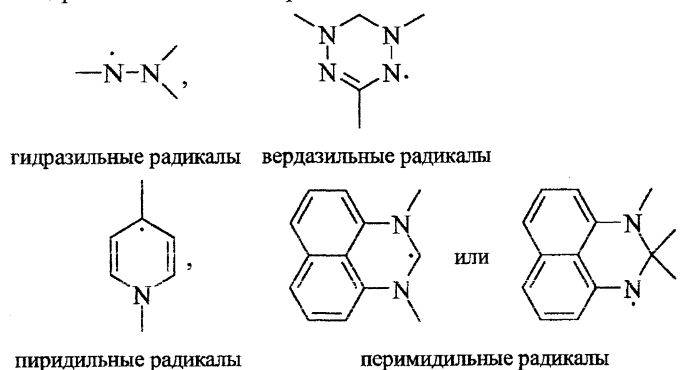
Радикалы этого типа ($\text{R}_2\text{N}-\text{O}\cdot$) получили название *нитроксильных* или *азотоксидных*. Их принято обозначать $>\text{N}-\text{O}\cdot$. Название радикалов образуется следующим образом: за основу принимается нитроксильная группа, а перед ней ставятся названия углеводородных радикалов – например, дифенилнитроксильный радикал. В отечественной литературе неароматические радикалы этого типа часто называют *иминоксильными*.

Виланду удалось не только разработать метод получения дифенилазотоксида (дифенилнитроксильного радикала) в растворе, но и сразу же выделить этот радикал в свободном индивидуальном состоянии. При добавлении в реакционную смесь газаolina с последующим охлаждением смеси на дно колбы выпадали темно-красные кристаллы дифенилнитроксильного радикала, разлагающиеся при $62-64^\circ\text{C}$.

Стабильность дифенилнитроксильного радикала невелика – в эфирном растворе он полностью разлагается уже через сутки при хранении как на воздухе, так и в вакууме. Виланд и Рот обнаружили, что происходит диспропорционирование радикала на дифениламин и оксид хинонила:



Кроме нитроксильных радикалов, выделяют также следующие классы азотсодержащих свободных радикалов:

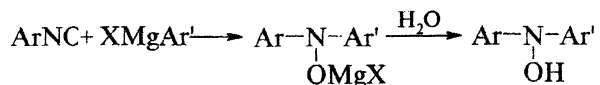


Ниже будут подробно рассмотрены нитроксильные радикалы как наиболее обширный, изученный и имеющий большое практическое значение класс азотсодержащих радикалов и дифенилпикрилгидразил – важнейший представитель класса гидразильных радикалов.

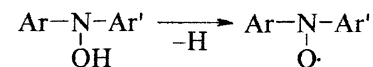
2.3.1. Основные методы получения стабильных нитроксильных радикалов

1. Окисление замещенных гидроксиламинов. Это наиболее распространенный метод получения стабильных нитроксильных радикалов. Исходные гидроксиламины достаточно легко синтезировать с помощью металлоорганических соединений.

В 1914–1922 гг. Виланд разработал следующую общую схему получения нитроксильных радикалов. Первая стадия – получение гидроксиламина из нитрозосоединений и магнийорганических соединений:

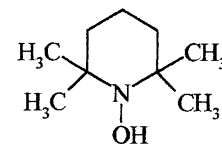


На второй стадии происходит одноэлектронное окисление гидроксиламина до нитроксильного радикала:

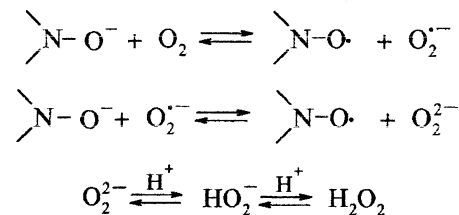


Этим способом были получены дифенил-, *n*-толилфенил- и ди-*n*-толилнитроксильные радикалы.

Окисление гидроксиламинов растворенным в воде кислородом изучено В.А. Голубевым на примере 2,2,6,6-тетраметил-1-оксиперидина:



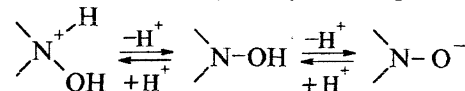
Скорость реакции растет с увеличением pH, и, таким образом, в щелочных средах окисляемым субстратом является анион гидроксиламина:



Скорость этой совокупности обратимых реакций, приводящих к образованию нитроксильного радикала и пероксида водорода, можно описать уравнением:

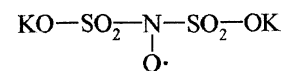
$$-\frac{dc}{dt} = kc[\text{O}_2][\text{OH}^-],$$

где k – константа скорости, равная при 60 °С 0,25 л²/(моль²·с), c – суммарная концентрация всех частиц, участвующих в равновесии:



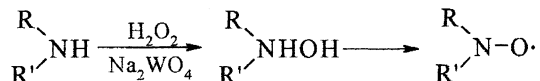
Отмечено, что реакция протекает быстрее в присутствии катализаторов – ионов меди и серебра.

В препаративных опытах в качестве окислителей используются PbO₂, Ag₂O, MnO₂, соль Фреми



2. Окисление аминов. Метод получения нитроксильных радикалов окислением аминов разработан позже, чем метод дегидрирования гидроксилминов, но на сегодняшний день он является важнейшим способом синтеза нитроксильных радикалов, особенно гетероциклических.

Препаративное значение в синтезе нитроксильных радикалов путем окисления аминов приобрели лишь немногие окислители. Одним из важнейших окислителей является пероксид водорода в присутствии солей вольфрамовой кислоты. Окислителем в данном случае является первольфрамат-ион, и окисление протекает через стадию образования гидроксилamina:



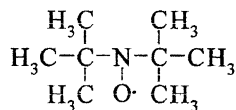
Показано, что применение фосфорновольфрамовой кислоты вместо вольфрамата натрия не дает удовлетворительных результатов.

В последнее время для синтеза нитроксильных радикалов широко применяют *надкислоты*. Наиболее часто используют *m*-хлорнадбензойную и *n*-нитронадбензойную кислоты. Этот метод позволяет проводить окисление в неводных средах, как правило, в хлороформе или метилхлориде. При этом выходы радикалов довольно высоки.

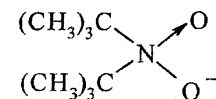
Вместо готовых надкислот могут быть использованы растворы карбаминовой, уксусной и трифторуксусной кислот в пероксиде водорода.

В качестве окислителей при получении нитроксильных радикалов из аминов используют также гидропероксиды, пероксид водорода с солями церия, пероксильные радикалы, оксид серебра, *трет*-бутилпероксид и озон.

3. Восстановление нитрозосоединений. В 1961 г. А. Гофман при восстановлении нитро-*трет*-бутана металлическим натрием (а также при электрохимическом восстановлении) получил *ди-трет*-бутилнитроксильный радикал:



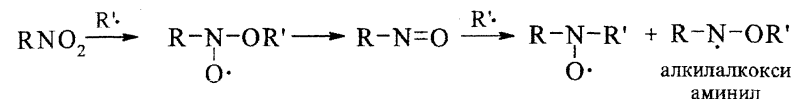
Гофман показал, что первичным актом процесса восстановления является образование анион-радикала $(\text{CH}_3)_3\text{CNO}_2^-$, который затем распадается на NO_2^- и $(\text{CH}_3)_3\text{C}\cdot$. Рекомбинация этого радикала с анион-радикалом приводит к образованию аниона оксида N,N -ди-*трет*-бутилгидроксилamina:



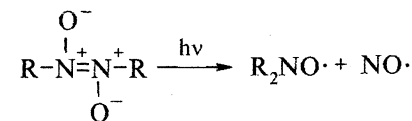
Гидролиз этой соли приводит к нитроксильному радикалу.

В качестве восстановителей нитросоединений Расс предложил реактив Гриньяра и литийалюминийгидрид.

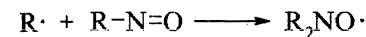
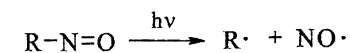
Нитросоединения иногда могут выступать в качестве *спин-ловушек* активных радикалов, при этом первичным продуктом является алкилалкокси нитроксильный радикал, который в ряде случаев удалось зафиксировать; однако он неустойчив и превращается в диалкил нитроксильный радикал или алкилалкоксиаминовый радикал по схеме:



4. Восстановление нитрозосоединений. В 1964 г. К. Мураяма сообщил об образовании нитроксильных радикалов при фотолизе замещенных нитрозобензолов. Полагают, что при этом нитроксильные радикалы образуются в результате диспропорционирования димера нитрозосоединения:

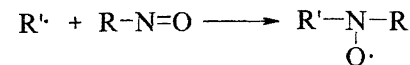


Существуют, однако, веские экспериментальные доказательства образования радикалов непосредственно из мономерной формы:



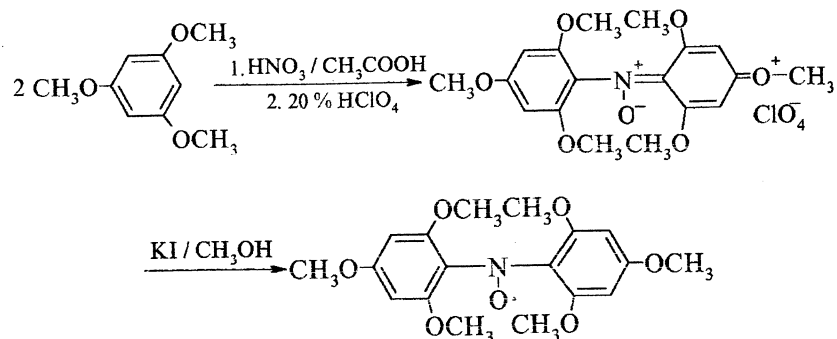
Алифатические нитрозосоединения образуют нитроксильные радикалы даже при красном свете. Образование нитроксильных радикалов происходит также и при термическом разложении нитрозосоединений.

Нитрозосоединения способны реагировать с активными радикалами, образуя стабильные нитроксильные радикалы. Это свойство нитрозосоединений в настоящее время широко используют для фиксации и установления строения различных радикалов, образующихся при полимеризации, радиолизе, фотолизе и в других процессах:



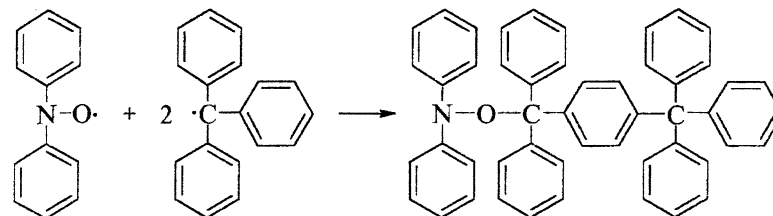
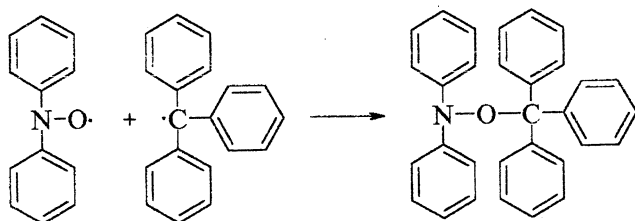
Нитроксильные радикалы также образуются при взаимодействии нитрозобензола со стабильными радикалами – трифенилметилом и 2,4,6-три-*tert*-бутилфеноксильным радикалом.

5. Метод Мейера (взаимодействие простых эфиров фенолов с азотной кислотой). Это старый, но удобный в препаративном отношении метод, заключающийся в окислении простых эфиров фенолов азотной кислотой с последующей обработкой хлорной кислотой. При этом вначале образуются оксиды диариламмониевых солей, восстановление которых дает нитроксильные радикалы, например:

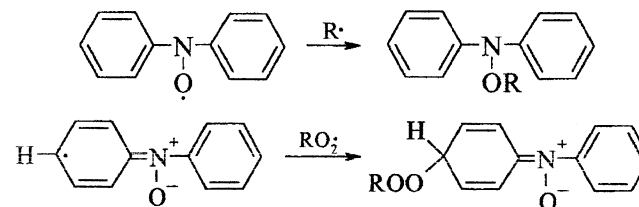


2.3.2. Химические свойства нитроксильных радикалов

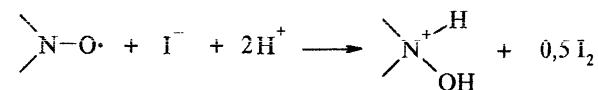
1. Реакции с радикалами. Диарилнитроксильные радикалы – достаточно реакционно способный класс органических соединений. Они легко взаимодействуют с другими стабильными радикалами. Образование тех или иных продуктов рекомбинации дифенилнитроксильного радикала с радикалом Гомберга существенно зависит от мольного соотношения реагентов:



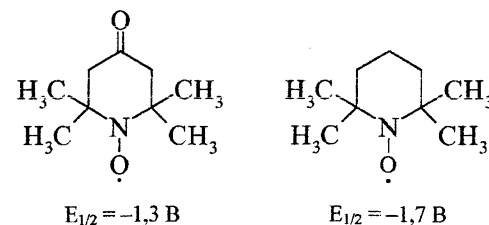
Важнейшее свойство, присущее нитроксильным радикалам, – ярко выраженная способность к захвату активных свободных радикалов. Они легко рекомбинируют как с углеводородными, так и с пероксильными радикалами, присоединяя последние в *n*-положение:



2. Реакции восстановления. Ароматические нитроксильные радикалы легко восстанавливаются до аминов иодистым водородом, гидразином, цинковой пылью, хлористым оловом и водородом в присутствии катализаторов гидрирования. Реакцию восстановления иодидами в кислой среде используют для количественного определения нитроксильных радикалов:



Потенциал полуволны полярографического восстановления ди-*tert*-бутилнитроксильного радикала равен –1,63 мВ. Восстановление идет до аниона. Для сравнения приведем также потенциал полуволны других радикалов в водной среде при pH = 7:



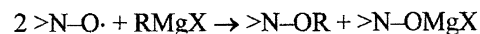
Гидразин, фенилгидразин, гидразобензол и алюмогидрид лития восстанавливают нитроксильные радикалы до гидроксилминов.

9,10-Дигидроантрацен легко дегидрируется в бензоле дифенилнитроксильным радикалом при комнатной температуре:



Из-за окисления образующегося гидроксиламина кислородом реакция приобретает каталитический характер. В водно-спиртовом растворе нитроксильные радикалы количественно восстанавливаются сероводородом до гидроксиламинов. Диарилнитроксильные радикалы восстанавливаются сероводородом до вторичных аминов. Нитроксильные радикалы могут восстанавливаться SH-группами белков, что необходимо учитывать при использовании нитроксильных радикалов в биологических системах.

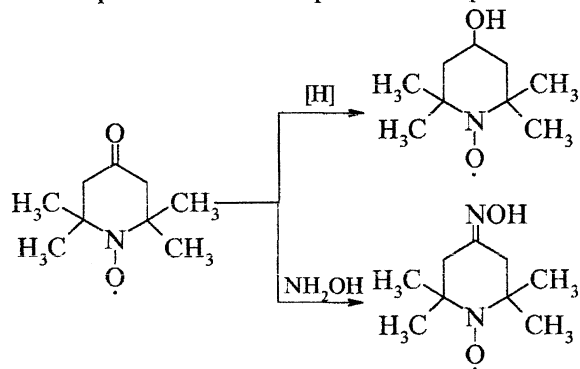
Магнийорганические соединения восстанавливают нитроксильные радикалы до солей и эфиров гидроксиламинов:



Параллельно также идет рекомбинация радикалов R· до углеводородов.

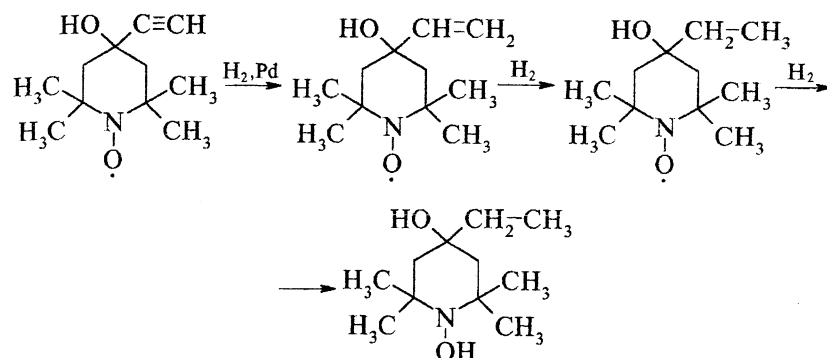
3. Реакции без участия радикального центра. Присутствие во многих радикалах функциональной группы, отделенной от радикального центра цепочкой σ -связей, и высокая устойчивость самой нитроксильной группы позволяют реализовать на практике новый класс реакций радикалов – *реакции без участия неспаренного электрона*.

Впервые эти «нерадикальные» реакции радикалов были осуществлены с 2,2,6,6-тетраметил-4-оксопиперидин-1-оксидом. Ниже представлены схемы некоторых из возможных реакций по карбонильной группе:

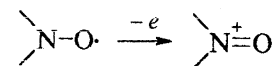


Показано, что при правильном подборе катализаторов можно осуществить селективное гидрирование двойных и тройных связей без затрагивания радикального центра. Так, гидрирование 4-этинил-4-окси-

2,2,6,6-тетраметилпиперидин-1-оксида на палладиевой черни протекает ступенчато по следующей схеме:



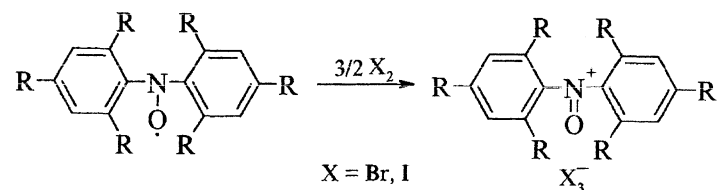
4. Реакции окисления. Методом циклической вольтамперометрии (ЦВА) были измерены потенциалы окисления ряда стабильных нитроксильных радикалов:



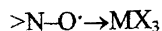
Потенциалы полувольт окисления в ацетонитриле CH_3CN находятся в интервале $+0,2 \div +0,5$ В, в воде $+0,8 \div +1,1$ В. Розанцев полагает, что эти значения следует рассматривать как весьма высокие потенциалы окисления, которые могут объяснить поведение нитроксильных радикалов в некоторых реакциях. Так, вследствие высоких потенциалов окисления равновесие в реакции пиперидиноксилов с иодом практически полностью смещено влево:



Однако устойчивые диарил нитроксильные радикалы при действии галогенов легко образуют оксоаммониевые соли:



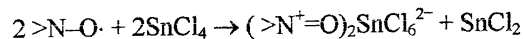
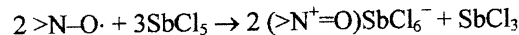
Кислоты Льюиса в безводных условиях образуют с нитроксильными радикалами достаточно устойчивые комплексы с донорно-акцепторными связями:



$\text{M} = \text{B}, \text{Al}, \text{Ga}, \text{In};$

$\text{X} = \text{F}, \text{Br}, \text{Cl}.$

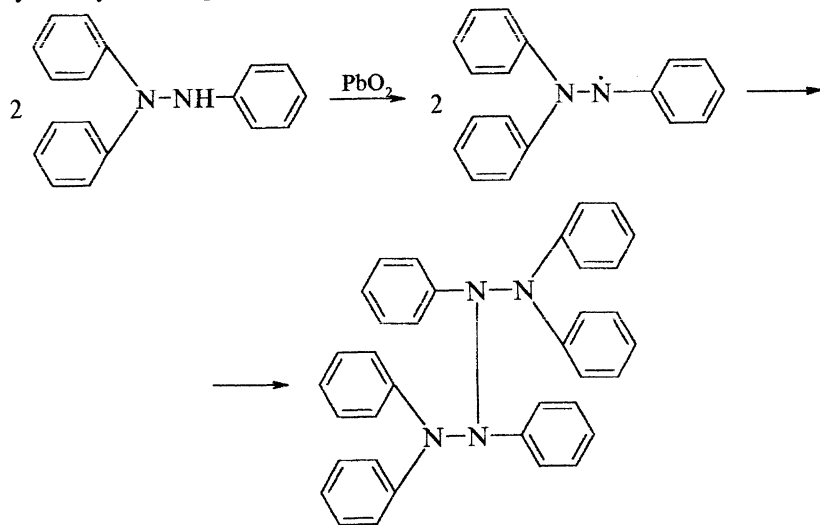
Галогениды сурьмы и олова с высоким выходом окисляют нитро-кислые радикалы в соответствующие соли:



2.3.3. Гидразильные радикалы. Дифенилпикрилгидразил

В 1920 г. Гольдшмидт окислением трифенилгидразина диоксидом свинца в метиловом эфире при -60°C и последующим выпариванием растворителя из образовавшегося темно-голубого раствора получил зеленые кристаллы гексафенилтетразана, которые при понижении температуры до -80°C полностью обесцвечивались. Поочередное термостатирование в интервале температур $-60\ldots-80^\circ\text{C}$ сопровождалось изменением окраски; при комнатной температуре она необратимо переходила в матово-коричневую.

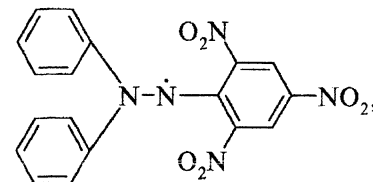
По аналогии с синтезом трифенилметильного радикала Гольдшмидт предположил, что образуется трифенилгидразильный радикал, существующий в равновесии с гексафенилтетразаном:



Однако этот радикал оказался настолько неустойчивым даже при относительно низких температурах, что его молекулярный вес определить не удалось.

Гольдшмидт получает ряд других триарил- и алкилдиарилгидразильных радикалов, но, несмотря на существенные различия в химической структуре, все они по устойчивости практически не отличались от трифенилгидразила.

В 1922 г. Гольдшмидт и Ренн синтезировали 1,1-дифенил-2-пикрилгидразил (ДФПГ):

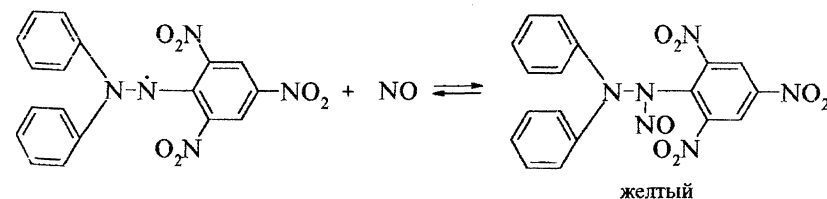


который поразил химиков своей необычайной устойчивостью и в растворе, и в свободном состоянии. Неслучайно сейчас дифенилпикрилгидразил — это, пожалуй, один из наиболее изученных стабильных радикалов.

ДФПГ может быть получен окислением дифенилпикрилгидразина в бензольном растворе диоксидом свинца; для полного завершения реакции требуется всего 2 ч.

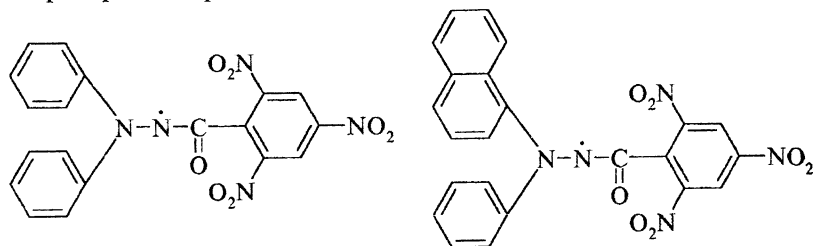
Фиолетовая окраска раствора дифенилпикрилгидразила весьма схожа с окраской водных растворов перманганата калия. Путем выпаривания растворителя и последующей перекристаллизации образовавшегося темного осадка из бензола дифенилпикрилгидразил может быть выделен в виде темно-фиолетовых призм, схожих с кристаллами перманганата калия.

В отличие от ранее синтезированных соединений, относящихся к классу гидразильных радикалов, дифенилпикрилгидразил не взаимодействует с оксидом азота. Это объясняется тем, что из-за относительно высокой стабильности радикала, равно как и оксида азота, равновесие реакции сильно смещено влево:

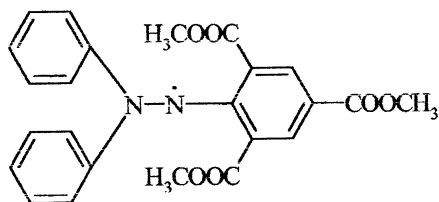


Однако под действием диоксида азота раствор дифенилпикрилгидразила меняет исходную окраску на желтую.

Получены также тринитробензоильные производные дифенил- и нафтилфенилгидразила:



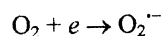
Впоследствии был обнаружен еще один радикал класса гидразидов, не уступающий по устойчивости – 1,1-дифенил-2-(2,4,6-триметоксикарбонилфенил)-гидразил:



Ввиду высокой стабильности дифенилпикрилгидразил используется в качестве стандарта в ряде физико-химических методов исследования свободных радикалов, прежде всего в методе электронного парамагнитного резонанса.

2.4. НЕОРГАНИЧЕСКИЕ ИОН-РАДИКАЛЫ И ИХ РОЛЬ В ОРГАНИЧЕСКИХ РЕАКЦИЯХ

Солеобразные производные анион-радикала молекулярного кислорода стали известны задолго до того, как их истинная природа могла быть понята. Так, супероксид калия $K^+O_2^-$ был описан Тенаром и Гей-Люссаком еще в 1811 г. Реально идея о способности молекулярного кислорода к захвату одного электрона возникла (и была сформулирована) впервые Боденштейном в 1913 г., открывшим цепной характер взаимодействия водорода с хлором. Боденштейн полагал, что ингибирующее действие кислорода на протекание этой цепной реакции связано с его способностью захватывать электроны, которые, как он считал, участвуют в зарождении цепей:



Тяжелые металлы образуют с кислородом большое число соединений, из которых в течение многих лет наиболее изученными были именно супероксиды MO_2 . Установлено, что адсорбция кислорода на различных оксидах металлов сопровождается образованием анион-радикалов $O_2^{\cdot -}$, O^- , $O_3^{\cdot -}$. Имеющиеся данные позволяют считать, что кислородные анион-радикалы обуславливают гетерогенно-каталитическое окисление различных веществ кислородом.

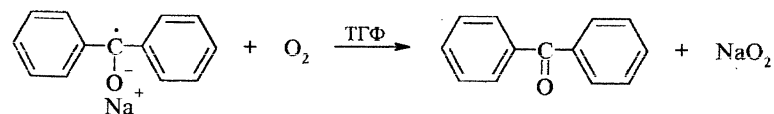
Образование анион-радикала $CO_2^{\cdot -}$, возможно, является первой стадией фиксации углекислоты в процессе фотосинтеза.

2.4.1. Анион-радикал молекулярного кислорода

Молекулярный кислород обладает существенным положительным сродством к электрону ($0,87 \pm 0,13$ эВ), по этой причине основные методы получения супероксидных соединений связаны с восстановлением кислорода.

Супероксиды K, Rb и Cs образуются при сгорании этих металлов на воздухе или в кислороде. Натрий образует при сгорании пероксид, так как надпероксид NaO_2 термически нестабилен и уже при 80–90 °C разлагается на пероксид натрия и кислород. Обратная реакция протекает при высоком давлении и используется в качестве промышленного способа получения NaO_2 . Наименьшей стабильностью из всех ионно-построенных супероксидов отличаются супероксиды лития и щелочноземельных металлов, получаемые озонированием пероксидов этих металлов при низких температурах. Супероксид бария устойчив лишь при температурах ниже –50 °C.

Препаративно удобно получать NaO_2 и KO_2 восстановлением кислорода растворами металлов в жидком аммиаке или *кетилами*, например, натрийбензофеноном в тетрагидрофуране:



Супероксиды тетраметил- и тетраэтиламмония могут быть получены по реакции обмена между KO_2 и соответствующим гидроксидом тетраалкиламмония:

