

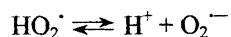
Тетраметил- и тетраэтиламмонийсупероксиды – желтые вещества с температурой плавления 97 °С и 50 °С соответственно. В отличие от термически стабильных супероксидов калия, рубидия и цезия, разложение тетраалкиламмониевых супероксидов интенсивно протекает уже при 100 °С.

В последние годы разработаны удобные способы препаративного электрохимического восстановления молекулярного кислорода в апротонных средах, приводящие к образованию растворов тетраалкиламмонийсупероксидов. Обычно раствор фонового электролита R_4NX в апротонном растворителе (ДМФА, ДМСО, пиридин, ацетонитрил) подвергают электролизу при контролируемом потенциале (–1,0 В) в токе газообразного кислорода. В качестве катода используют Hg, Pt, Au. Образующиеся окрашенные растворы при низкой температуре дают сигнал в спектре ЭПР, отвечающий супероксид анион-радикалу (СОАР).

Супероксиды щелочных металлов мало растворимы в органических растворителях (впрочем, растворимость KO_2 достаточна для получения спектров ЭПР). Из-за этого в органической химии супероксиды были плохо изучены. Ситуация изменилась к лучшему с препаративным получением тетраалкиламмониевых супероксидов, а также с растворением KO_2 в ДМСО и даже в бензоле в присутствии краун-эфиров.

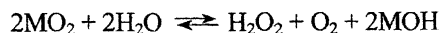
Кристаллическая решетка KO_2 построена из правильно чередующихся ионов K^+ и $O_2^{\cdot-}$ по типу хлористого калия. Длина связи в $O_2^{\cdot-}$ равна 1,29 Å.

Сопряженной кислотой для СОАР как основания является свободный гидропероксильный радикал:

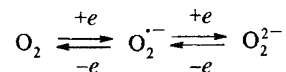


Этот радикал – довольно сильная кислота ($pK_a = 4,45-4,48$).

В водных растворах щелочные и тетраалкиламмониевые супероксиды неустойчивы и быстро дисмутируют до пероксида водорода и кислорода:

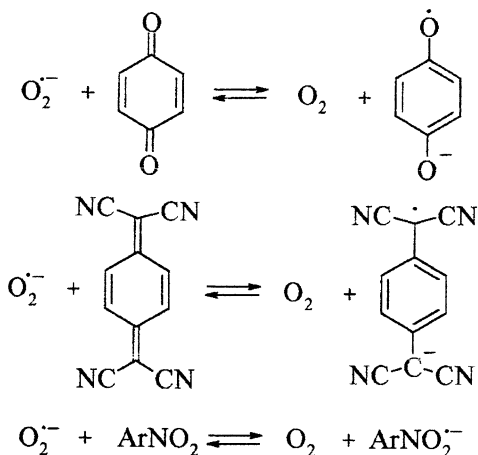


Благодаря промежуточному положению в редокс-триаде:

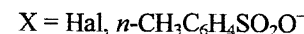
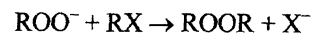
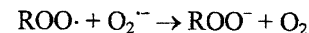
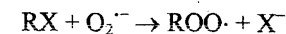


СОАР обладает двойственной реакционной способностью: в зависимости от характера субстрата он может выступать и как донор, и как акцептор электрона.

СОАР способен отдавать электроны хинонам, моно- и динитробензолу, превращая их в анион-радикалы (которые были зафиксированы методом ЭПР):

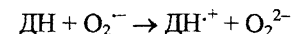


Взаимодействие СОАР с алкилгалогенидами и тозилатами (тозил – краткое обозначение аниона *n*-толуолсульфокислоты, $n\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{O}^-$) приводит в основном к образованию алкилпероксидов. Предложен трехстадийный механизм реакции, в которой первой стадией является бимолекулярное нуклеофильное замещение с участием СОАР в качестве нуклеофила:

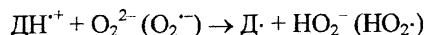
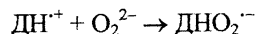


Основанием для такого вывода послужил факт обращения конфигурации углеродного атома, связанного с галогеном или тозилальной группой, в реакциях KO_2 с оптически активными галогенидами или тозилатами. Порядок изменения реакционной способности такой же, как и в обычных реакциях S_N2 -типа (перв. > втор. > трет.; $I > \text{Br} > \text{Cl}$).

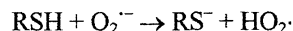
Несмотря на то, что электрохимическое восстановление СОАР до аниона O_2^{2-} хорошо известно, до сих пор нет работ, в которых была бы четко идентифицирована аналогичная реакция под действием химических доноров электрона (ДН), то есть реакция вида



Изучение такого рода превращений существенно осложняется тем, что стадия переноса электрона маскируется последующими быстрыми процессами. Например, перенос электрона в некоторых случаях должен сопровождаться фрагментацией катион-радикала с отщеплением протона:



СОАР может выступать в роли умеренного легитимирующего агента. Так, он отрывает водород от цистеина:

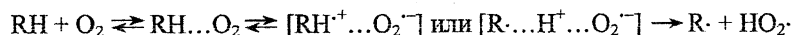


Гидропероксильный радикал в эту реакцию не вступает.

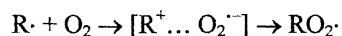
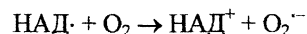
СОАР способен вступать в реакции как с π -электронодефицитными системами (нитроароматические соединения), так и с π -электроноизбыточными (фенолы).

Рассмотрим реакции, протекающие с промежуточным образованием СОАР.

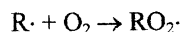
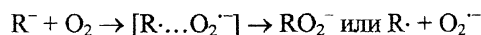
Приняв ту точку зрения, что после предварительного комплексообразования реагирующих частиц перемещением ядер атомов относительно друг друга обычно предшествует перенос электрона, окисление различных соединений кислородом можно представить схемой:



Такова, в частности, современная трактовка окисления *o*-ксилола кислородом. Одним из типов реакций, в которых возможно образование СОАР, является реакция нейтральных свободных радикалов с O_2 :

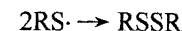
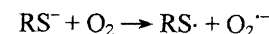


Карбанионы способны выступать по отношению к СОАР в качестве донора электрона. Эта их способность была реализована в ряде фундаментальных реакций металлоорганической химии. Основная схема одностороннего окисления карбанионов кислородом сформулирована Расселом (1966 г.):

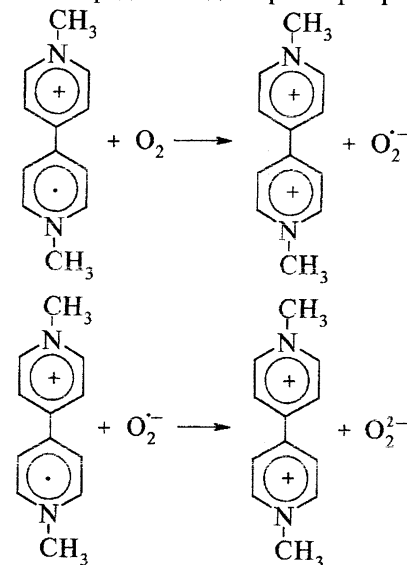


Образование свободных радикалов в реакциях металлоорганических соединений — надежно установленный факт (Разуваев и Брилкина, 1976 г.).

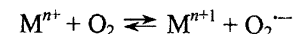
Для низкотемпературного окисления меркаптанов кислородом предложен следующий механизм:



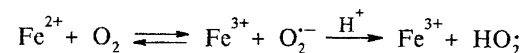
Методом импульсного радиолиза показано, что реакция катион-радикала параквата с кислородом в водном растворе протекает в две стадии:

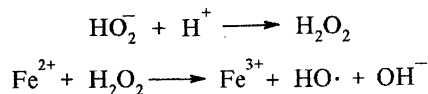


Многие соединения переходных металлов, являющиеся эффективными восстановителями, способны окисляться под действием O_2 , в этом случае тоже возможна реакция:



Впервые эту идею сформулировал Жуст (1906 г.), изучавший окисление солей Fe^{2+} кислородом. В дальнейшем представления об участии СОАР в этих реакциях были развиты Вайссом (1956 г.).



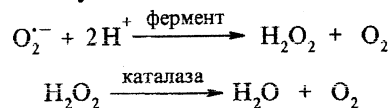


В 1964 г. Вайсс высказал мысль о том, что переносчики кислорода в крови – гемоглобин Hb и миоглобин Mb – следует рассматривать как соединения трехвалентного железа, содержащие супероксид-ион, то есть $\text{HbFe}^{3+}\cdot\text{O}_2^{\cdot-}$ и $\text{MbFe}^{3+}\cdot\text{O}_2^{\cdot-}$. Этот вопрос до сих пор является предметом дискуссий.

Работы Мак-Корда и Фридовича (1968–1970 гг.) положили начало новому разделу биохимии – *биохимии супероксид анион-радикала*. Стало ясно, что СОАР играет важную роль во всех аэробных клетках. В различных окислительных биохимических реакциях роль легкодоступного акцептора электрона выполняет кислород. В результате таких процессов электроны окисляемых субстратов переходят к ферментам – переносчикам субстратов и далее – к молекулам кислорода, превращая их в СОАР.

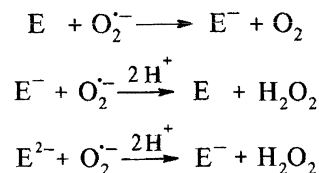
Высокая реакционная способность СОАР и всегда сопутствующего ему гидропероксидного радикала, а также возможность образования гидроксильных радикалов обуславливает токсическое действие СОАР на живые ткани.

В 1969 г. Мак-Корд и Фридович открыли первый представитель ферментов, осуществляющих функцию защиты живых систем от токсического действия СОАР путем его каталитической дисмутации:



Этим ферментом оказался известный к тому времени уже свыше 30 лет медьсодержащий белок эритрокупреин (Е). В дальнейшем были открыты и другие белки, осуществляющие аналогичную функцию и получившие общее название супероксиддисмутаз (СОД). Активными центрами СОД обычно являются атомы меди.

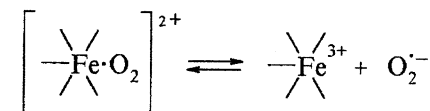
В настоящее время в качестве механизма ферментативной дисмутации СОАР принята следующая последовательность реакций:



Ферментативная дисмутация не приводит к возникновению синглетного кислорода.

Существует понятие *супероксиддисмутазного теста*: в биохимическую систему вводят СОД, и если наблюдается ингибирующий эффект по отношению к реакции, в которой предполагается участие СОАР, то делается вывод, что механизм данной реакции действительно включает промежуточное образование СОАР.

Известно очень много биохимических реакций, протекающих с участием СОАР. В частности, известно, например, что перенос кислорода осуществляется гемоглобином путем связывания его с образованием оксигемоглобина, диссоциация которого может привести к образованию СОАР:



Отмечено, что аутоокисление гемоглобина в присутствии адреналина ингибируется СОД.

Способностью восстанавливать кислород до СОАР обладает также такой фермент, как пероксидаза хрена.

Чрезвычайно важно, что процесс фотосинтеза также сопровождается генерированием СОАР. Предполагается, что он образуется при восстановлении кислорода ферридоксинами (белками, содержащими гемовое железо) и расходуется на дегидрирование аскорбиновой кислоты.

С помощью СОД показано участие $\text{O}_2^{\cdot-}$ в автоокислении фенолгидраза, меркаптанов, многоатомных фенолов и т. д.

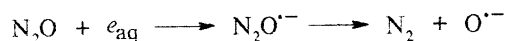
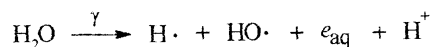
Исследования последних лет указывают на важную роль СОАР в механизме бактерицидного действия лейкоцитов человека. Однако непосредственным бактерицидным действием обладает не сам СОАР, а образующийся из него синглетный кислород.

Участие СОАР предполагается также в различных процессах окисления липидов, поскольку такие процессы могут ингибироваться действием СОД.

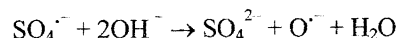
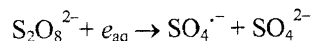
2.4.2. Анион-радикал атомарного кислорода

Свойства анион-радикала кислорода $\text{O}^{\cdot-}$ (АРК), в отличие от сопряженной ему кислоты – гидроксильного радикала ($\text{O}^{\cdot-} + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{OH}\cdot$), изучены пока мало. Сигнал ЭПР $\text{O}^{\cdot-} \cdot n\text{H}_2\text{O}$, представляющий собой широкую синглетную линию, наблюдается при УФ-облучении замороженных растворов пероксида водорода.

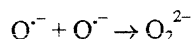
Обычный метод генерирования АРК – радиолит водных растворов щелочи, насыщенных закисью азота. Закись азота при этом акцептирует гидратированные электроны и распадается с образованием АРК:



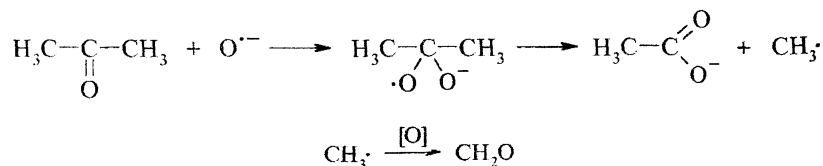
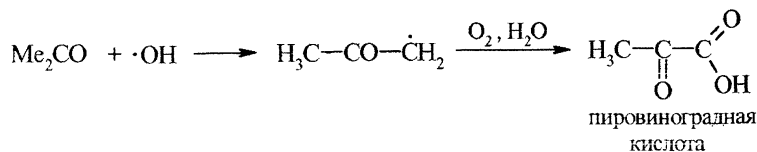
Закись азота может быть заменена персульфатом аммония:



Основное направление гибели АРК в водном растворе – рекомбинация в пероксидный анион:

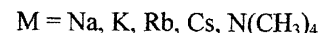
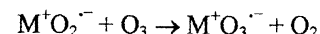
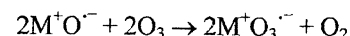
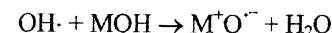
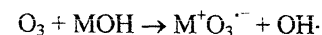


В большинстве изученных реакций АРК выступает в качестве акцептора электронов или атома водорода. Так, измерены константы скорости окисления анион-радикалом кислорода Br^- , I^- , CNS^- , Fe^{2+} , $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ и анилина, значения которой находятся в диапазоне $0,03 \div 3 \cdot 10^9$ л/моль·с. Изучена кинетика отрыва водорода от ряда органических субстратов: CH_3OH , CH_3CN , полиметилбензолов (константы скорости составляют $0,22 \div 21 \cdot 10^9$ л/моль·с). Тем не менее АРК несколько менее реакционно-способен (на 2–3 порядка), чем $\text{OH}\cdot$. Окисление ацетона анион-радикалом кислорода и гидроксильным радикалом приводит к образованию разных продуктов:



2.4.3. Анион-радикал озона

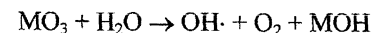
Молекула озона обладает весьма большим сродством к электрону ($2,14 \pm 0,15$ эВ) и легко присоединяет электрон, превращаясь в анион-радикал озона $\text{O}_3^{\cdot-}$ (АРО). В индивидуальном состоянии выделены соли АРО с щелочными металлами (Na, K, Rb, Cs) и катионом $\text{N}(\text{CH}_3)_4^+$. Обычно их получают действием озонированного кислорода на твердые щелочи или супероксиды щелочных металлов:



Озони́ды щелочных металлов стабильны лишь при низких температурах. Это оранжевые или красные кристаллические вещества, решетка которых построена из правильно чередующихся ионов щелочных металлов и $\text{O}_3^{\cdot-}$. Найдено, что длина связи O–O в ионе $\text{O}_3^{\cdot-}$ равна 1,19 Å, угол O–O–O равен 100°. Для сравнения в свободном озоне длина связи O–O 1,26 Å, угол O–O–O равен 127°.

Озони́ды щелочных металлов растворяются в жидком аммиаке, образуя парамагнитные растворы. Максимум полосы поглощения $\text{O}_3^{\cdot-}$ в видимой области спектра лежит в районе 450 нм в жидком NH_3 и 430–438 нм в H_2O .

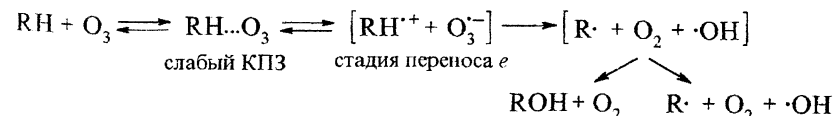
Соли АРО быстро разлагаются водой по схеме



Эта реакция может служить удобным источником гидроксильных радикалов.

Об органических реакциях озонидов щелочных металлов почти ничего не известно.

Окисление насыщенных углеводородов озоном протекает через образование АРО:



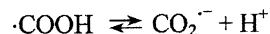
Реакция идет при низких температурах и облучении, то есть в режиме фотохимического окисления.

2.4.4. Анион-радикал диоксида углерода

Анион-радикал углекислого газа (АРУ) $\text{CO}_2^{\cdot-}$ принимает участие во многих химических и биохимических процессах, среди которых важнейшим является процесс фотосинтеза.

Существование АРУ было доказано в начале 1960-х гг. при исследовании спектров ЭПР кристаллов формиатов щелочных металлов, подвергнутых γ - или рентгеновскому облучению.

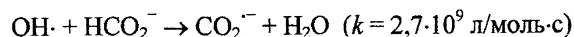
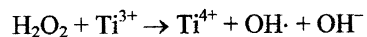
В отличие от молекулы CO_2 , АРУ нелинеен, угол $\text{O}-\text{C}-\text{O}$ составляет 135° . Спектр ЭПР АРУ в водном растворе представляет собой синглет с величиной g -фактора, равной 2,0040. Данные о величине pK_a равновесия



противоречивы: согласно одним источникам – 2,8, согласно другим – 1,4.

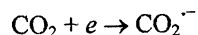
Нейтральная молекула диоксида углерода присоединяет электрон значительно труднее, чем молекулярный кислород. Так, потенциал электрохимического восстановления молекулярного кислорода в неводных средах равен $-0,7 \div -0,8$ В, тогда как у CO_2 он находится в районе $-2,0$ В. Это связано с тем, что молекула CO_2 , по-видимому, имеет отрицательное сродство к электрону ($-0,36$ эВ, согласно данным квантово-химического расчета). Тем не менее существуют различные методы препаративного получения $\text{CO}_2^{\cdot-}$, и химические свойства этого анион-радикала достаточно хорошо изучены.

В водной среде $\text{CO}_2^{\cdot-}$ получают взаимодействием гидроксильных радикалов с формиат-анионом. Гидроксильные радикалы получают при восстановлении пероксида водорода солями титана (III):

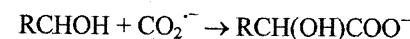
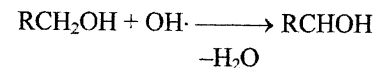
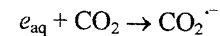
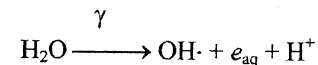


АРУ получают также при термическом разложении оксалатов трехвалентных марганца и кобальта, а также при одноэлектронном окислении оксалат-аниона.

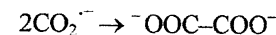
Кроме того, АРУ образуется при электрохимическом восстановлении диоксида углерода на катодах из различных металлов (Pt, Zn, Ag, Cu) в неводных (апротонных) средах:



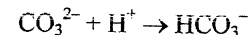
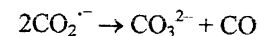
Образование АРУ может происходить также путем акцептирования молекулой диоксида углерода гидратированных электронов, возникающих при радиолизе воды. В этом случае образование АРУ доказывается, в частности, тем, что в присутствии алифатических спиртов происходит их карбонизация до α -оксикислот:



Полученный тем или иным способом анион-радикал диоксида углерода весьма нестабилен и претерпевает ряд быстрых превращений. Как радикальная частица $\text{CO}_2^{\cdot-}$ может димеризоваться, образуя оксалат-анионы:



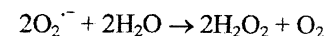
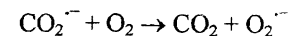
Кроме оксалат-аниона, при восстановлении CO_2 до анион-радикала наблюдается образование карбонат-аниона и оксида углерода (II):



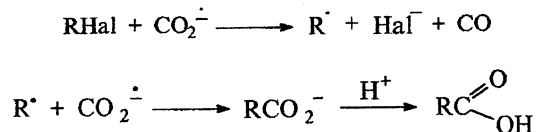
Присоединение одного электрона к нейтральной молекуле CO_2 чрезвычайно ее активирует и позволяет в таком состоянии вводить во взаимодействие с различными органическими и неорганическими молекулами.

Наиболее характерными для АРУ являются такие реакции, в которых он выступает в роли одноэлектронного восстановителя.

Как известно, в воздухе кислород и углекислый газ не реагируют друг с другом. Однако, если провести термическое разложение оксалата Mn^{3+} в присутствии кислорода, то в растворе фиксируется образование пероксида водорода в результате следующих реакций, включающих промежуточное образование СОАР:



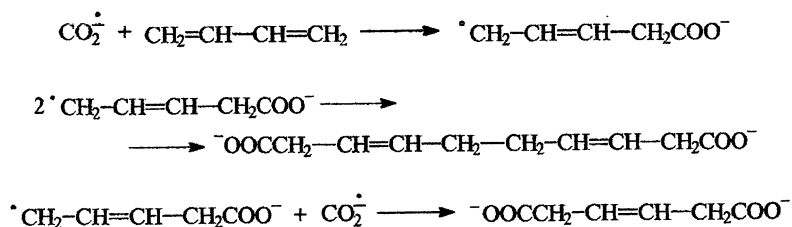
Взаимодействие АРУ с алкилгалогенидами, а также с соединениями со связью N–Hal приводит к диссоциативному захвату электрона молекулами галогенидов. Образующиеся при этом свободные радикалы идентифицированы методом ЭПР. Конечными продуктами взаимодействия являются, в случае алкилгалогенидов, карбоновые кислоты или соответствующие эфиры:



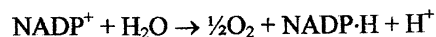
Эта реакция может быть полезна в практическом отношении при утилизации фреонов. В частности, из фреона Ф13Б1 (CF₃Br) таким образом можно получить трудно доступную трифторуксусную кислоту.

Доказана способность АРУ к передаче электрона *n*-нитрофенил-дiazониевому катиону, хинонам, алифатическим нитросоединениям, нитробензолу, ацетальдегиду, ацетону и другим карбонильным соединениям, рибофлавиону и ряду красителей.

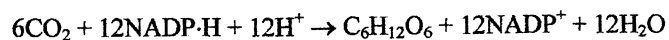
Взаимодействие АРУ с олефинами (этиленом, бутадиеном, изопреном и др.) позволяет перевести их в высокореакционное ион-радикальное состояние:



Как было сказано выше, в настоящее время считается доказанным участие АРУ в процессах фотосинтеза. Существующая в листьях некоторых растений павелевая кислота может быть продуктом димеризации АРУ. Напомним, что фотосинтез включает световую и темновую стадии. Световая стадия фотосинтеза заключается в протекании следующей реакции:



Фиксация углекислого газа является темновым процессом:

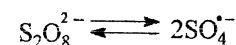


Таким образом, восстановление диоксида углерода до анион-радикала представляет собой весьма эффективный способ активации этой малой молекулы.

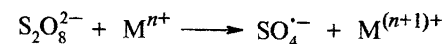
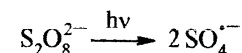
При рассмотрении свойств анион-радикалов кислорода и углекислоты отчетливо прослеживается, как присоединение одного электрона к малой молекуле резко повышает ее реакционную способность, приводит к появлению новых свойств.

2.4.5. Сульфат анион-радикал

Впервые образование анион-радикала сульфата (САР) SO₄^{·-} было постулировано как начальная стадия окисления с участием персульфатов щелочных металлов:



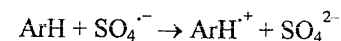
В дальнейшем эта точка зрения стала общепринятой. Образование САР достаточно быстро протекает лишь при нагревании водных растворов персульфатов до 80–100 °С. При более низких температурах САР удобно генерировать либо фотохимически, либо действием на персульфаты восстановителей (Fe²⁺, Ti³⁺ и др.):



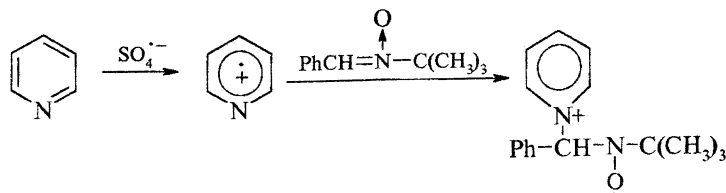
Получен сигнал ЭПР САР в растворе и в кристалле BaSO₄.

По своим химическим свойствам САР является сильным одноэлектронным окислителем.

Ароматические соединения обычно окисляются САР в катион-радикалы:

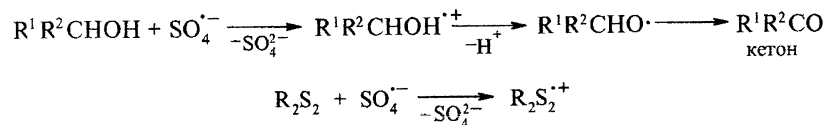


Прямые доказательства образования катион-радикалов в реакции САР с ароматическими соединениями получены с помощью метода ЭПР. Действием САР удается окислить до катион-радикала даже пиридин и его производные. Образование нестабильного катион-радикала пиридина доказано при помощи спиновой ловушки (фенил-*трет*-бутилнитрона):



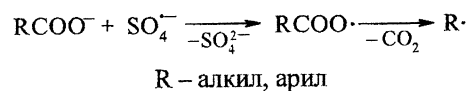
Известно достаточно много подобных реакций с ароматическими соединениями.

Взаимодействие САР с некоторыми насыщенными соединениями также начинается с отрыва от последних электрона:



Ранее реакция со спиртами трактовалась как отрыв α -атома водорода радикалом $\text{SO}_4^{\bullet-}$.

Важное применение находит САР в простом и удобном методе генерирования алкильных и арильных радикалов в водных растворах путем окислительного декарбоксилирования карбоновых кислот:

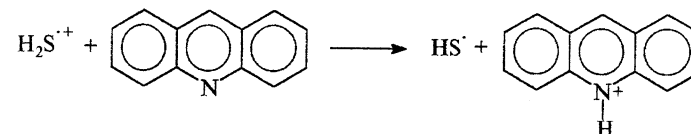
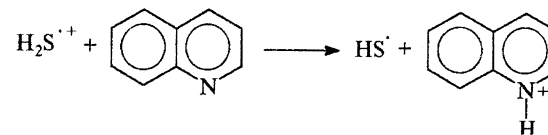
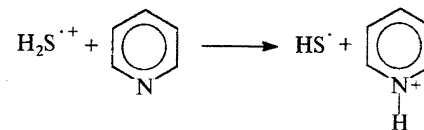


2.4.6. Катион-радикал сероводорода

Рассмотрим теперь другую разновидность активации малых молекул – окислительную. Катион-радикалы неорганических соединений, образующиеся в результате окисления, изучены в меньшей степени, чем анион-радикалы, и, наверное, поэтому еще более интересны.

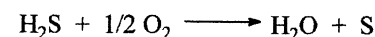
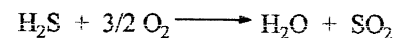
Хорошо известно, что молекулярный сероводород можно назвать кислотой лишь условно ($\text{pK}_a \text{H}_2\text{S} = 7,04$). Со средними и слабыми органическими основаниями, такими как пиридин, хинолин и акридин, сероводород не реагирует. Однако одноэлектронное окисление сероводорода резко увеличивает его кислотную функцию.

А это означает, что катион-радикал сероводорода уже не просто сильная кислота, это – сверхкислота. И эксперимент это подтверждает. Не реагировавшие с раствором сероводорода в ацетонитриле органические основания практически мгновенно протонируются катион-радикалом как сверхкислотой:

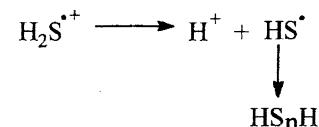
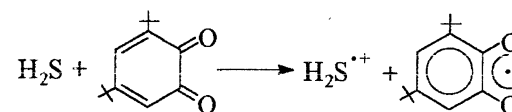


Катион-радикал сероводорода можно получать по-разному: электрохимическим окислением сероводорода в неводных средах; химическим путем – действием различных одноэлектронных окислителей, а также действием γ -облучения во фреоновой матрице. В последнем случае можно зарегистрировать спектр ЭПР катион-радикала сероводорода.

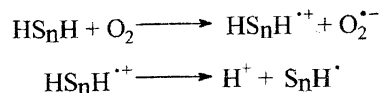
Теперь, когда более ясно, как окисляется сероводород, можно подобрать целенаправленно «ключи» к ряду реакций, механизм которых, казалось, был очевидным. Хорошо, например, известно, что зажженный на воздухе сероводород сгорает голубым пламенем, и при этом образуется вода и диоксид серы, а при ограниченном доступе воздуха – вода и сера:



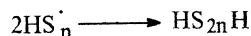
Без горения на воздухе сероводород крайне медленно окисляется по второй реакции. Однако добавка следовых количеств одноэлектронных окислителей (например, пространственно-затрудненных *o*-бензохинонов) приводит к увеличению скорости аутоокисления сероводорода в 100 раз.



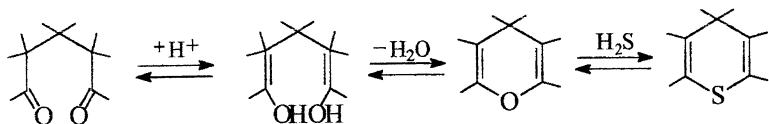
Образовавшиеся полисульфаны легче окисляются кислородом, чем исходный сероводород:



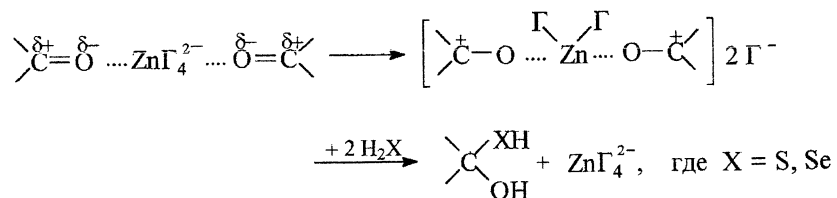
Далее реакция развивается по цепному механизму, как и большинство реакций окисления и горения. Обрыв цепи может происходить при рекомбинации радикалов, например:



Традиционным методом получения замещенных тиопиранов является взаимодействие 1,5-дикетонов с сероводородом в присутствии сильных кислот типа хлорной, трифторуксусной, ледяной уксусной и бромистого водорода. Классическая схема образования тиопиранов из H_2S и 1,5 дикетонов предполагает первоначальное протонирование дикетонов и перевод в енольную форму, затем следует циклизация, приводящая к образованию пирана, и, наконец, в последней стадии происходит замена гетероатома – кислород меняется на серу:



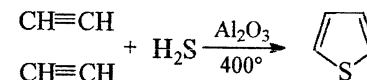
Последние исследования в этой области показали, что сильные минеральные или органические кислоты могут быть заменены на неорганические кислоты Льюиса ZnCl_2 , ZnBr_2 и др., которые способны сократить время реакции образования конечных продуктов в 4–6 раз и увеличить выход целевого продукта. Наблюдаемый каталитический эффект можно объяснить образованием кислотно-основного комплекса:



Такое объяснение имеет право на существование, поскольку комплексообразование действительно всегда предшествует стадии переноса электрона. Но, по-видимому, не следует упускать из виду еще одно свойство льюисовских кислот: они являются одноэлектронными окислителя-

ми, способными окислить сероводород до катион-радикала. Добавки льюисовских кислот генерируют сверхкислоту из сероводорода и далее реакция идет по классической схеме.

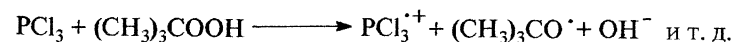
Факт образования катион-радикала сероводорода целесообразно учитывать при синтезе тиофена из ацетилена, а также насыщенных углеводородов $\text{C}_4\text{--C}_8$ и сероводорода на алюмооксидных катализаторах (реакция Чичибабина):



Для реакции постулируется гомолитический механизм. Однако в работах М.В. Вишнецкой и Б.В. Романовского показано, что на поверхности алюмооксидных катализаторов даже трудно окисляющиеся алканы ($E_{\text{па}} > 3,0 \text{ В}$) окисляются до катион-радикалов. Потенциал окисления сероводорода значительно ниже (+1,6 В), следовательно, весьма логично ожидать образование катион-радикала на катализаторах этого типа. Действительно, оказалось, что искусственное генерирование катион-радикала $\text{H}_2\text{S}^{\cdot+}$ (электрохимическим или химическим путем) в присутствии ацетилена приводит к появлению тиофена, правда, пока с весьма низким выходом (5–10 %).

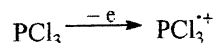
2.4.7. Катион-радикал треххлористого фосфора

Реакции галогенидов фосфора (III) с кислородом воздуха и олефинами обычно описываются как цепной свободнорадикальный процесс. Подобные реакции инициируются органическими пероксидами, УФ и γ -облучением. Кажется весьма правдоподобным предположение о возникновении в инициирующей стадии двух радикальных частиц ($\text{PCl}_2^{\cdot}$ и $\text{Cl}^{\cdot}$) с последующей радикальной атакой терминального атома углерода олефина. Для генерирования таких радикальных частиц часто используется *трет*-бутилпероксид – $(\text{CH}_3)_3\text{COOH}$. Период его полураспада при 60 °С равен 11 годам, и как самостоятельный источник радикалов реально он может быть использован при температурах выше 100 °С. Часто реакции фосфорилирования ведут в присутствии *трет*-бутилпероксида при 25 °С, что делает маловероятным гомолиз пероксида в инициирующей стадии процесса. Принимая в расчет окислительно-восстановительные свойства пероксидов, логичнее допустить, что реальным источником свободнорадикальных частиц является прямое окисление реагента инициатором:

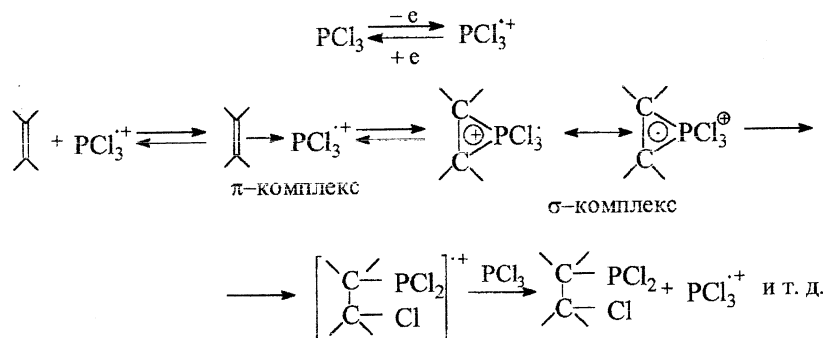


Сочетанием свободнорадикального и цепного ион-радикального процессов удается объяснить всю гамму образующихся продуктов.

Используя электрохимические методы (циклическую вольтамперометрию и вращающийся дисковый электрод с кольцом), а также метод электронного парамагнитного резонанса, удалось показать, что катион-радикал $\text{PCl}_3^{+\cdot}$ вполне реальная частица, образующаяся при одноэлектронном окислении:

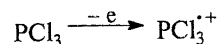


Время жизни его в растворе при 25 °С составляет 0,003 с. Оказалось, что катион-радикал трихлорида фосфора может вести цепь. Реакция фосфорилирования будет выглядеть следующим образом:

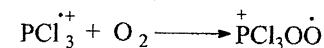


Как катион $\text{PCl}_3^{+\cdot}$ образует трехчленный интермедиат (σ -комплекс) с олефинами, подобный аналогичным комплексам других катионов, с той лишь разницей, что такой σ -комплекс несет еще и свободную валентность. Присоединению к олефину способствует также свободнорадикальная природа $\text{PCl}_3^{+\cdot}$; истинному положению вещей отвечает, по-видимому, структура σ -комплекса.

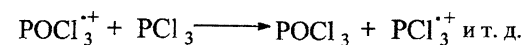
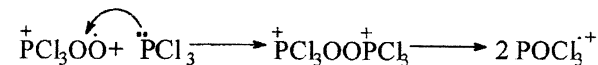
Проведение фосфорилирования в присутствии окислителей (анода, перхлората трифенилпирилия, *о*-бензохинонов) показало, что реакция идет, но выходы целевых продуктов были малы. Оказалось, что выходы продуктов фосфорилирования выше в отсутствии кислорода воздуха. Это, несомненно, связано с аутоокислением трихлорида фосфора (III) в хлороксид фосфора (V), которое также инициируется образованием катион-радикала $\text{PCl}_3^{+\cdot}$:



Как свободный радикал $\text{PCl}_3^{+\cdot}$ присоединяет молекулу триплетного кислорода.



Как окислитель образующийся новый катион-радикал присоединяет молекулу трихлорида с последующим быстрым гомолизом связи кислород – кислород в дикатионе.

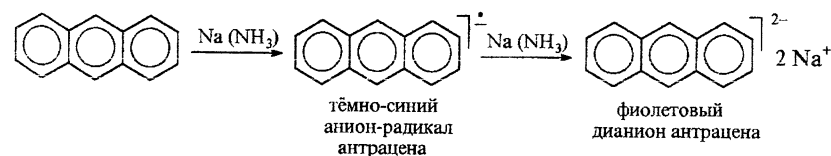


Таким образом, возможность катион-радикального механизма некоторых реакций треххлористого фосфора заслуживает дальнейшего обсуждения.

2.5. ОРГАНИЧЕСКИЕ ИОН-РАДИКАЛЫ

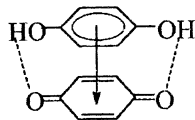
2.5.1. Анион-радикалы

Первые упоминания об органических анион-радикалах встречаются в середине прошлого века (1867 г.). Благодаря скрупулезному описанию методик проведения синтетических экспериментов Бертло, а за ним Шленк, заметили, что нафталин, антрацен и фенантрен в диметоксиэтаноле (ДМЭ) с расплавами щелочных металлов образуют окрашенные растворы, обладающие свойствами свободных радикалов. Замена диметоксиэтанола на жидкий аммиак делает возможным ступенчатый перенос и второго электрона, приводящий к образованию дианиона:



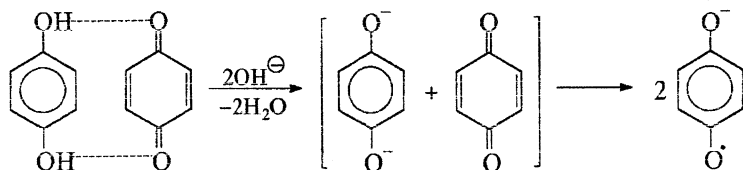
С 1844 г. известен хингидрон. Это интенсивно окрашенное, практически черное, молекулярное соединение хинона и гидрохинона (состав 1:1). Хингидрон имеет структуру сэндвичего типа. Это комплекс с переносом заряда (КПЗ), в котором имеется общая молекулярная орбиталь

с неспаренным электроном. Однако полного переноса электрона не происходит, и в целом молекула хингидрона не обладает радикальными свойствами. В хингидроне оба фрагмента связаны водородными связями:

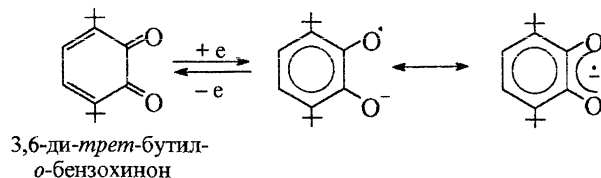
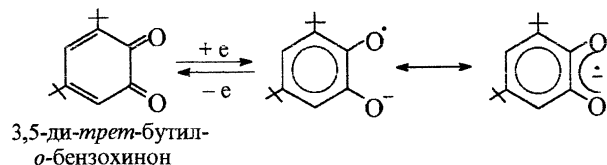


Специальными опытами с использованием дейтерированного *p*-бензохинона показано, что образование хингидрона не сопровождается взаимопревращениями *p*-бензохинона и гидрохинона.

При обработке щелочью хингидрон теряет два протона. Образующийся при этом дианион гидрохинона сразу же окисляется выделяющимся в свободном состоянии *p*-бензохиноном. В результате два фрагмента, входившие в состав хингидрона, как бы усредняются, образуя одинаковые анион-радикалы, так называемые семихиноны (полухиноны):

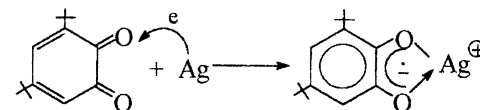


Особенно интересными семихинолятные анион-радикалы оказываются в том случае, когда два атома кислорода находятся рядом, то есть в *орто*-положении и по возможности экранированы объемными заместителями, например, *трет*-бутильными группами. Экранирующими могут быть и другие группы. При восстановлении таких пространственно-затрудненных *орто*-бензохинонов образуются стабильные анион-радикалы:



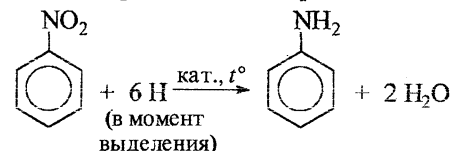
Неспаренный электрон и отрицательный заряд в равной степени принадлежат как двум атомам кислорода, так и всей молекуле в целом. Оказалось, что подобные анион-радикалы способны образовывать ком-

плексы со многими солями металлов и с самими металлами. Например, можно извлечь серебро со старинных разрушенных икон путем проведения реакции с образованием анион-радикальных комплексов:

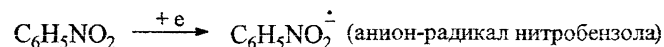


Меняя заместители в *o*-бензохинонах, можно менять и окислительные свойства молекулы в целом. В зависимости от величины окислительного потенциала можно из смеси избирательно извлекать нужный металл, то есть таким способом производить рафинирование металлов. Кроме того, такого рода комплексы (сидерохромы) образуются в живом организме и служат для переноса железа через клеточные мембраны. Поскольку спектры электронного парамагнитного резонанса стабильных *o*-семихинолятов известны, их очень удобно использовать для доказательства стадии одноэлектронного переноса, используя для этого пространственно-затрудненные *o*-бензохиноны в качестве окислителей. О подобных удивительных свойствах семихинонов можно рассказывать бесконечно долго: это бессеребряная фотография, химический анализ, хроматография и мн. др.

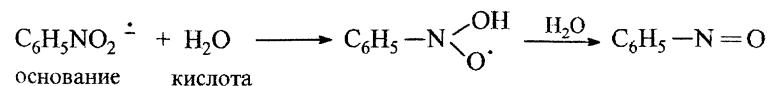
В школьном курсе химии получение анилина описывается известной реакцией Зинина, которая была им открыта в 1848 г.:



Это запись суммарного брутто-процесса. На самом деле в зависимости от кислотности среды можно выделить различные промежуточные продукты. Более того, при проведении реакции в неводных средах фиксируются одноэлектронные стадии, а следовательно, реакция идет через последовательное образование анион-радикалов:



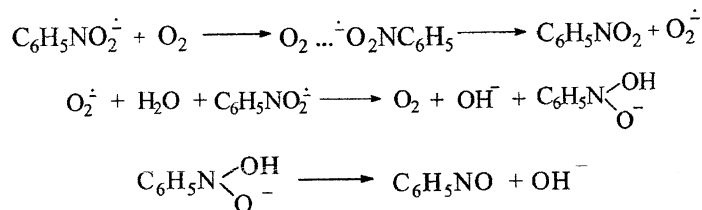
Анион-радикал нитробензола достаточно известен и хорошо описан. Одним из основных свойств анион-радикалов является взаимодействие их с протонами. В роли кислоты может выступать вода:



Образовавшееся нитрозосоединение далее восстанавливается по такому же механизму. В целом при восстановлении нитробензола в кислой среде наблюдается следующий набор продуктов (далеко не полный):

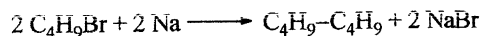


Протонирование анион-радикала нитробензола катализируется молекулярным кислородом. Роль кислорода объясняют следующими превращениями:

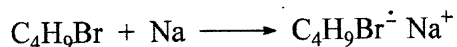


О.Ю. Охлобыстин на основе анализа огромного количества собственных экспериментальных и литературных данных пришел к важному выводу: первым актом взаимодействия органических соединений со щелочными металлами является одноэлектронный перенос, приводящий к промежуточному образованию соответствующих анион-радикалов. Этот вывод позволяет по-новому взглянуть на многие реакции такого типа и объяснить образование побочных продуктов.

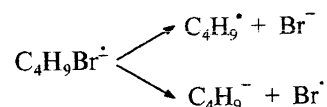
Возьмем к примеру всем известную реакцию Вюрца:



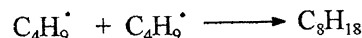
Итак, если электрон от натрия переходит на бромистый бутил, то происходит образование анион-радикала бромистого бутила:



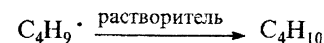
Далее мы сталкиваемся с еще одним свойством анион-радикала – фрагментацией. Она может происходить двумя путями:



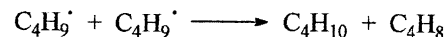
Теперь понятен и различный характер продуктов. Так, на поверхности металла идет димеризация двух активных радикалов.



Если же активный радикал вышел в раствор, то происходит отрыв атома водорода от растворителя:



Кроме того, как известно, свободные радикалы способны к реакциям диспропорционирования (переносу атома водорода):



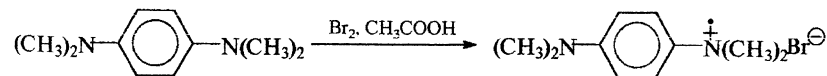
При втором пути фрагментации анион-радикала бромистого бутила образуется карбанион C_4H_9^- . Он, в первую очередь, будет реагировать с протоном, превращаясь в бутан, который образуется и в первом пути фрагментации.

Итак, кроме основного продукта реакции Вюрца (октана) образуются бутан и бутилен. Кроме того, могут быть продукты радикального взаимодействия с растворителем. При использовании различных галогидных алкилов и металлического натрия, легко просто на бумаге предсказать всю смесь побочных продуктов. Проведение реакции Вюрца в условиях хроматографического контроля прекрасно подтверждает предсказанные продукты реакции.

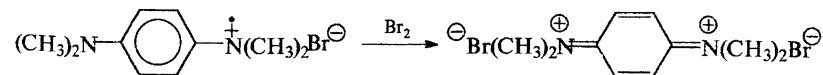
В данном разделе рассмотрено лишь несколько примеров образования органических анион-радикалов. В действительности их значительно больше и химия их очень увлекательна.

2.5.2. Катион-радикалы

Склонность к передаче одного электрона, ведущая к образованию катион-радикалов, особенно ярко выражена у соединений, содержащих гетероатом (O, N, S), имеющий неподеленную пару электронов. Одним из первых стабильных катион-радикалов, полученных еще в 1789 г., был «синий Вюрстер», названный так по имени химика, синтезировавшего его. При окислении тетраметил-*n*-фенилендиамина бромом в уксусной кислоте он получил соединение синего цвета:



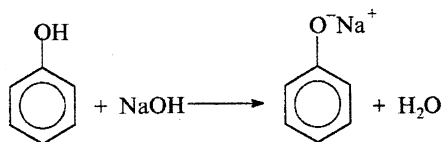
Если взять двойной избыток брома, то синяя, практически фиолетовая, окраска меняется на светло-желтую – образуется диимониевая соль:



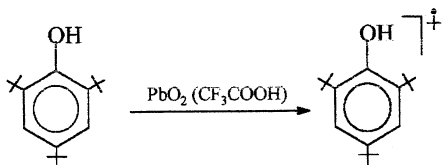
В аналогичных условиях при окислении *n*-аминодиметил-анилина был получен катион-радикал – «красный Вюрстер».

Эти окрашенные соединения стали называть мерихиноидными, по аналогии с хингидроном, однако измерение магнитной восприимчивости, эбулиоскопическое определение молекулярного веса показало, что это не молекулярные комплексы, а ион-радикальные соли.

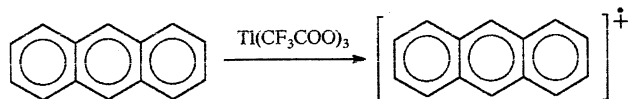
Хорошо известно, что в присутствии акцепторов протона (оснований или нуклеофилов) фенолы легко образуют фенолят-анионы:



Однако действие окислителей в сильно кислой среде (трифторуксусная и фторсульфоновая кислоты) на замещенные фенолы приводит к образованию довольно устойчивых катион-радикалов:

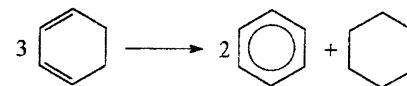


Стабильные катион-радикалы образуются при окислении конденсированных ароматических углеводородов, при этом уходит один электрон с высшей занятой молекулярной орбитали:



Обширный класс реакций дегидрирования часто называют гидридным переносом. Однако и эти реакции также включают стадию одноэлектронного переноса, приводящего к образованию катион-радикалов. К этому типу реакций относятся, например, каталитическое окисление спиртов (метанола в формальдегид), дегидроциклизация алканов в ароматические соединения, реакции гидрометаллирования, протекающие с участием элементорганических гидридов, превращение насыщенных и ненасыщенных циклических соединений в ароматические и мн. др.

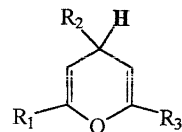
Необратимое превращение циклогексена и циклогексадиена в смесь циклогексана и бензола, обнаруженное в начале века, в химическую литературу вошло под названием необратимого катализа Зелинского:



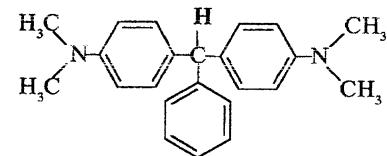
Механизм этой реакции в главных своих чертах казался почти очевидным. Если отвлечься от природы самого катализа металлами (Pt, Pd), весь процесс в целом легко представить как дегидрирование циклогексена с последующим гидрированием за счет отщепления водорода другой молекулы олефина.

Экспрессным и информативным методом для изучения механизма окислительного дегидрирования является электрохимия в неводных средах (циклическая вольтамперометрия, вращающийся дисковый электрод с кольцом, препаративный электролиз).

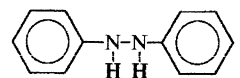
С помощью электрохимических методов и метода ЭПР на достаточно разнородных объектах (пиранах, лейкоосновании Малахитового Зеленого, гидразобензоле, халькогенаантраценах, NADH и др.) было показано, что ключевой стадией таких реакций является одноэлектронное окисление, приводящее к образованию соответствующих катион-радикалов:



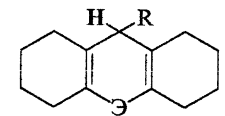
пиран



лейкооснование Малахитового Зеленого



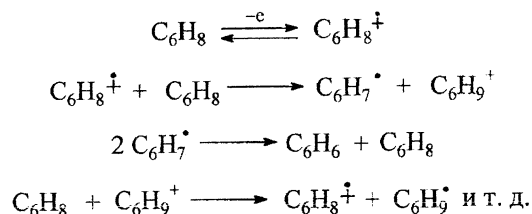
гидразобензол



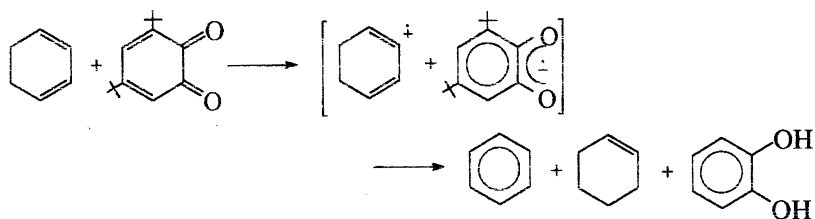
где Э – O, S, Se
халькогенаантрацен

Оказалось, что в безводном ацетонитриле и циклогексадиен довольно легко окисляется с отщеплением одного электрона; в реакционной смеси при этом накапливаются бензол и циклогексен. Очевидно, при окислении циклогексадиена образуется катион-радикал, который депротонируется и по отношению к легко протонирующимся олефинам играет

роль сильной кислоты. Дальнейшие превращения приводят к образованию продуктов необратимого катализа:



C_6H_8 и C_6H_{10} далее реагируют по той же схеме вплоть до образования смеси C_6H_6 и C_6H_{12} . Итак, одноэлектронное электрохимическое окисление диена приводит к образованию тех же продуктов, что и «необратимый катализ». Химическое одноэлектронное окисление приводит к тому же результату. Добавление к циклогексадиену 3,5-ди-*трет*-бутил-*о*-бензохинона позволяет наблюдать методом ЭПР появление семихинолятного анион-радикала. Реакция завершается образованием смеси бензола, циклогексена и пирокатехина:



Следовательно, на координате превращения циклогексадиена в бензол также лежит катион-радикал исходного субстрата.

Наиболее распространенным путем фрагментации катион-радикалов является их распад с выбросом протона:



В настоящее время проведены теоретические расчеты и поставлены экспериментальные опыты, подтверждающие возможность протекания крекинга углеводородов на катализаторах кислотного типа через начальное одноэлектронное окисление молекулы субстрата с образованием катион-радикала. Обнаружено, что введение катион-радикальных ингибиторов и инициаторов в реакционную систему существенным образом сказывается на скорости процесса, его селективности и стабильности катализатора. Ион-радикальный вариант механизма каталитического крекинга алканов открывает новые горизонты создания катализаторов нового поколения.

Впервые идея о разрыве С–С-связи при крекинге углеводородов на алюмосиликатных катализаторах, инициируемом путем окисления алканов, то есть через образование катион-радикальных форм, была высказана Франклином и Николсом еще в 1956 г. Авторы пришли к этому выводу на основе детального анализа кинетических данных по крекингу алканов C_3 – C_6 . Сделав предположение о катион-радикальном механизме крекинга, Франклин и Николсон установили наличие корреляции между энергиями активации в крекинге алканов и потенциалами их ионизации.

Вновь к рассмотрению катион-радикального механизма вернулись лишь в 1983 г. Маквикер и Крамер. Ими был изучен крекинг изобутана на модифицированной галогенами поверхности оксида алюминия, аморфных и кристаллических алюмосиликатах. Из сопоставления распределения продуктов термического и каталитического крекинга авторы сделали вывод о возможности комбинаций ион-радикального и свободно-радикального механизмов.

Позже, в 1988 г., идея катион-радикального механизма, предложенная Маквикером и Крамером, была подвергнута детальному анализу.

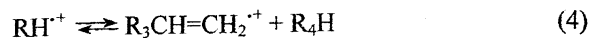
Но вначале остановимся на катион-радикальных превращениях углеводородов.

Использование спектральных и электрохимических методов к настоящему времени позволило изучить основные пути генерации, стабилизации и превращений катион-радикалов.

Катион-радикалы, получающиеся в результате одноэлектронного окисления незаряженной молекулы субстрата (RH), как правило, неустойчивы и в отсутствие стабилизирующих факторов претерпевают вторичные превращения. Преимущественное направление этих превращений зависит от электронного строения катион-радикалов, относительной устойчивости образующихся ионов и радикалов, а также от свойств среды, где протекает реакция. В основных средах или в присутствии нуклеофилов главным направлением является *перенос протона* (1), а образующиеся при этом вторичные интермедиаты дают начало радикальным маршрутам. Напротив, в сильных протонодонорных средах, каковыми являются алюмосиликаты и цеолиты, а также сверхкислоты, образуются карбкатионы и радикалы:



Кроме того, возможна фрагментация исходного катион-радикала с образованием нового катион-радикала и нейтральной молекулы:



Образующиеся в реакциях (2) и (3) карбкатионы инициируют ионные маршруты превращений углеводов. Очевидно, что с точки зрения рассматриваемого катион-радикального механизма роль кислотно-основной функции катализатора сводится к регулированию равновесий (1)–(4), что в итоге и приводит к широкому спектру продуктов – от характерных для радикальных маршрутов до типичных для ионных.

Катион-радикалы, как правило, представляют собой очень сильные СН-кислоты.

Так, величина pK_a катион-радикалов алкилбензолов в воде составляет от -9 до -13 , при этом катион-радикалы намного превосходят исходные молекулы по своей протонодонорной способности. Например, различие в кислотности толуола и его катион-радикала в газовой фазе составляет 58 единиц pK_a .

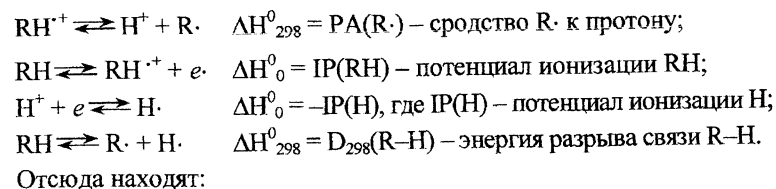
Вот почему во многих случаях депротонирование не зависит от кислотности среды и может протекать даже в сильных кислотах.

Исследований кислотно-основных равновесий



известно мало. Трудности изучения этого равновесия связаны, в первую очередь, с тем, что радикальные частицы, образующиеся в результате разрыва С–Н-связи, очень реакционноспособны и имеют короткое время жизни, что затрудняет определение равновесных концентраций. Несмотря на это, существуют относительно простые способы изучения кислотно-основных свойств катион-радикалов в растворах.

Для газовой фазы значения $pK_a(RH^+)$ можно оценить, комбинируя реакции:



Отсюда находят:

$$D_{298}(R-H) = PA(R\cdot) + IP(RH) - IP(H)$$

$$PA(R\cdot) = D_{298}(R-H) + IP(H) - IP(RH)$$

$$pK_a(RH^+) = \Delta G / 2,303 RT$$

Термодинамические данные представлены в табл. 1.

Таблица 1

Термодинамические данные, полученные в результате расчетов, для некоторых углеводов

RH	ΔG , ккал/моль	$PA(R\cdot)$, ккал/моль	$pK_a(RH^+)$
CH ₄	>118,7	>127	>86,3
C ₂ H ₆	140	149	102
C ₂ H ₄	>171	>180	>125
C ₃ H ₆	168	175	122
C ₆ H ₆	202	211	147
Ph-CH ₃	191	198	139

Кислотная функция катион-радикалов в газовой фазе может быть получена из данных ион-циклотронного резонанса, который позволяет рассчитать сродство радикала к протону в ккал/моль.

В работе Бордвелла и Джин-Пей Ченга (1989 г.) описан метод расчета $pK_a(RH^+)$ для катион-радикалов в растворе ДМСО, основанный на комбинации величин $pK_a(RH)$, окислительных потенциалов кислоты $E_{ox}(RH)$ и соответствующего сопряженного основания, $E_{ox}(R\cdot)$ (см. главу 3, разд. 3.7). При этом были получены следующие значения pK_a катион-радикалов (табл. 2).

Таблица 2

Значения pK_a катион-радикалов, рассчитанные по методу Бордвелла

RH	$pK_a(RH)$	$E_{ox}(R\cdot)$	$E_{ox}(RH)$	$pK_a(RH^+)$
PhSH	10,3	-0,515	1,82	-12
PhOH	18,0	0,55	2,10	-8,1
PhCH ₂ CN	21,9	-0,034	3,15	-32
PhNH ₂	30,6	-0,117	1,32	-6,5
Ph ₂ CH ₂	32,2	-0,665	2,72	-25

Холл и Ломбард выдвинули следующие аргументы против принятия катион-радикального механизма крекинга Маквикера и Крамера.

1. Потенциал ионизации алканов слишком высок для образования их катион-радикалов, и только многоядерные ароматические системы с низкими потенциалами ионизации могут подвергаться одноэлектронному окислению, тем более что катион-радикалы алканов спектрально зафиксировать не удавалось.

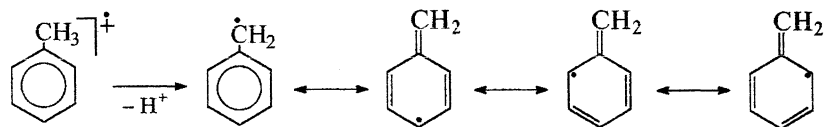
2. Окислительным центром алюмосиликатов может быть только кислород; добавление молекулярного водорода в систему должно уничтожать эти центры, а следовательно, ингибировать крекинг.

Однако введение водорода в систему при крекинге неопентана и изобутана не влияло на активность алюмосиликатного катализатора.

Действительно, минимальная спектрально наблюдаемая концентрация катион-радикалов на алюмосиликатных катализаторах составляет 10^{18} спин/г. Это предельно допустимое значение, при котором уже наблюдаются ион-молекулярные реакции. Время жизни катион-радикалов мало, и их трудно фиксировать. По выводам Паркера, катион-радикалы являются инициаторами цепного механизма, поэтому их собственная концентрация может быть невелика.

Кроме того, окислителем на алюмосиликатных катализаторах может быть не только O_2 , но и различные *промоторы*: переходные металлы, суперкислоты, концентрированная H_2SO_4 . Было замечено, что введение H_2 не влияет на сигналы спектров ЭПР. Кислород, скорее, нужен как противоион в ион-радикальной паре. И наконец, было установлено, что образование катион-радикалов на алюмосиликатах требует значительно меньшей энергии, чем в газовой фазе. Так, фотоиницирование окисления алкенов в газовой фазе происходит при действии света с длиной волны 400 нм, а на цеолите NaY – с длиной волны 700 нм, что объясняется сильным поляризующим действием цеолита.

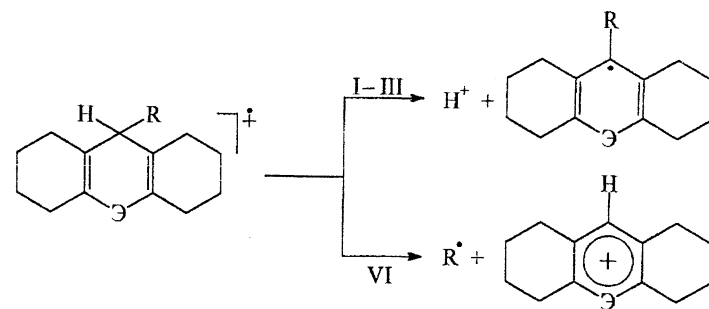
Кислотность катион-радикала зависит, в первую очередь, от стабильности радикала, образующегося после выброса протона. В случае фрагментации катион-радикала толуола возникает очень стабильный (в силу резонансного фактора) бензильный радикал:



В результате образования стабильного радикала выброс протона в этой реакции энергетически выгоден. Величина pK_a катион-радикала фенола равна $-2,0$, а 2,4,6 – трифенилфенола – $5,0$; поскольку в последнем случае получается более стабильный радикал. Тем не менее разница в кислотности катион-радикалов значительно меньше, чем в стабильности соответствующих радикалов.

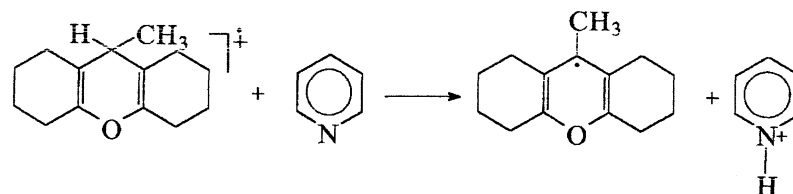
О протондонорной активности гетероциклических катион-радикалов известно мало, хотя очевидно, что эти катион-радикалы являются сильны-

ми кислотами. Для катион-радикалов замещенных халькогенантраценов возможны два альтернативных пути фрагментации: депротонирование и разрыв C–C-связи.



где Э – O, S, Se; R=H(I); CH_3 (II); C_6H_5 (III); $C_6H_4OCH_3$ (IV); 2-тиенил(V); $C_6H_5CH_2$ (VI).

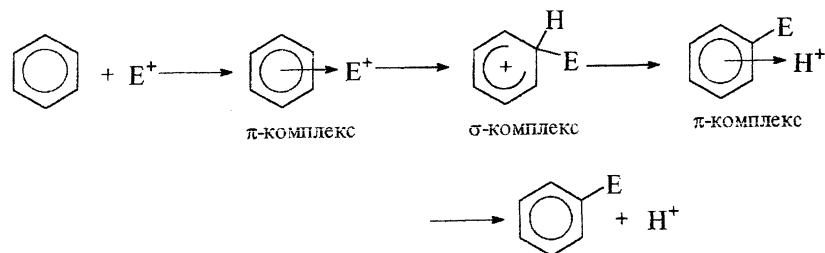
Электрохимически весьма наглядно прослеживается увеличение кислотных свойств при переходе к катион-радикальной форме. Так, халькогенаантрацены как чрезвычайно слабые C–H-кислоты не реагируют со слабым органическим основанием – пиридином. В том случае, если окисление затрагивает область генерирования катион-радикала гетероцикла, то на циклической вольтамперограмме сразу возникает протонированная форма пиридина:



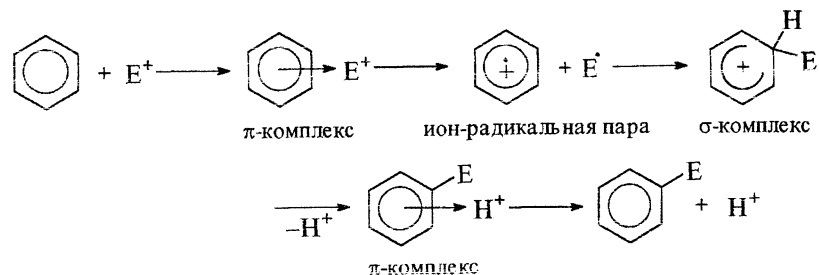
Очевидно, кислотные свойства органических катион-радикалов можно будет использовать в органическом синтезе. Например, в крекинге нефтепродуктов в последнее время предлагается использовать кислоты Ола (сверхкислоты с несольватированным протоном, например, $HSbF_6$, HBF_4), вызывающие протонирование алканов и последующее образование изомеризирующихся карбокатионов. Целесообразнее и безопаснее будет генерировать карбокатионы путем окисления алканов в адсорбированном слое.

Число реакций, для которых экспериментально показан ион-радикальный механизм, неуклонно возрастает. Чисто гетеролитических или гомолитических реакций становится все меньше.

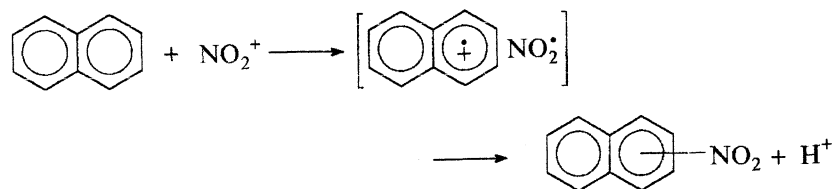
Реакции электрофильного замещения в ароматическом ряду, как хорошо известно, протекают через образование трех интермедиатов: π -комплекса – с электрофилом, σ -комплекса, π -комплекса – с уходящим протоном:



Однако еще в 1954 г. Нагакура и Танака теоретически рассчитали, что стадии образования σ -комплекса может предшествовать стадия переноса электрона с ароматического субстрата на электрофильный реагент:



А.С. Морковнику и О.Ю. Охлобыстину экспериментально удалось подтвердить эти теоретические расчеты. Стадии одноэлектронного переноса (образование ион-радикалов ароматических субстратов) были зафиксированы ими для ряда гетероциклических субстратов (бензодиоксина, феноксадина), а также для нафталина:



Подобных доказательств становится с каждым днем все больше. Ион-радикальный механизм нашел экспериментальное подтверждение и в случае реакции нуклеофильного замещения в ароматических соединениях.

3. МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ СВОБОДНЫХ РАДИКАЛОВ

Методы исследования и анализа веществ разделяют на *химические*, *физические* и *физико-химические*. Принято говорить, что это разделение основано на различии в характере *аналитического сигнала*, используемого в этих методах.

Аналитический сигнал – это любое проявление химических или физических свойств вещества, которое можно использовать для установления качественного состава анализируемого объекта или для количественной оценки содержащихся в нем компонентов, то есть для *качественного* или *количественного* анализа.

Стоит, вероятно, напомнить, что качественный анализ имеет цель обнаружить элементы анализируемого объекта в виде атомов, молекул, ионов или идентифицировать индивидуальное (чистое) соединение. Количественный анализ имеет цель определить содержание (то есть концентрацию) компонентов в объекте. Качественный анализ основан на *интенсивных свойствах*, количественный – на *экстенсивных свойствах* вещества. Экстенсивные свойства обладают *аддитивностью*, то есть способностью суммироваться; интенсивные свойства не складываются, а выравниваются или усредняются.

Пробой или *образцом* называют подготовленный для анализа объект.

В химических методах (гравиметрии, титриметрии) используют различные химические реакции: кислотно-основные, окислительно-восстановительные, реакции комплексообразования, процессы осаждения, растворения, экстракции. Аналитический сигнал в этом случае – выделение газа, изменение окраски, выпадение осадка – фиксируют его визуально.

Физико-химические методы включают электрохимические, спектроскопические, оптические, люминесцентные, хроматографические, кинетические, термометрические методы. С помощью этих методов измеряют аналитический сигнал, возникающий с участием *внешних (валентных) электронов*, функционально (то есть математически, через некую функцию) связанный с природой и концентрацией вещества. Например, окислительно-восстановительный потенциал связывается с концентрацией вещества уравнением Нернста, скорость реакции – кинетическим уравнением, количество поглощаемого электромагнитного излучения – законом Бугера–Ламберта–Бэра. Аналитический сигнал возникает при взаимодействии вещества с различными видами энергии (электрической,

тепловой, энергией электромагнитного излучения и др.). Часто в физико-химических методах для получения аналитического сигнала определяемый компонент переводят из одной химической формы в другую, более удобную для данного метода. Например, в фотометрическом и люминесцентном анализе до измерения сигнала определяемый компонент переводят в соединение с большим светопоглощением или большим квантовым выходом. В физико-химических методах в основном получают аналитический сигнал при взаимодействии энергии с веществом, находящимся в растворе. Это позволяет использовать эти методы не только для чисто аналитических целей, но и для исследования химических процессов, протекающих в растворах, например, химического равновесия.

Физические методы включают спектроскопические (неоптические), масс-спектрометрические, ядерно-физические и радиохимические методы. В этих методах возникновение аналитического сигнала связано с участием *внутренних электронов или ядер* атомов, агрегатное состояние и химическая форма вещества в большинстве случаев не имеют значения.

Следует отметить, что четких границ между химическими и физико-химическими, физико-химическими и физическими методами нет. Так, важнейший метод исследования радикалов – метод ЭПР – может быть отнесен как к физико-химическим (энергия электромагнитного излучения поглощается неспаренными, то есть внешними, электронами), так и к физическим методам (поглощаемое излучение относится к радиоволновой, то есть неоптической, части спектра).

Химические методы часто также называют *классическими*, а физико-химические и физические методы – *инструментальными*.

Инструментальные методы имеют свои особенности, одна из них – необходимость *калибровки шкалы прибора* с помощью *эталонов*, то есть образцов, состав которых точно известен. Напротив, химические методы являются безэталонными и позволяют непосредственно найти содержание определяемого вещества.

Другая особенность инструментальных методов – обязательное проведение опыта с *холостой пробой* (холостого опыта), что позволяет учесть посторонние мешающие сигналы – от примесей, растворителя, реагентов. Холостая проба содержит все компоненты, кроме определяемого, она должна быть проведена через все стадии анализа. Аналитический сигнал, полученный от этой пробы, вычитают из общего сигнала.

3.1. КРИОСКОПИЯ. ЭБУЛЛИОСКОПИЯ

Криоскопия и *эбуллиоскопия* (греч. kryos – холод, мороз, лед, skopeo – смотрю; лат. ebullio – вскипаю) – методы исследования разбавленных растворов, основанные на фундаментальном свойстве растворов – понижении температуры замерзания и повышении температуры кипения по отношению к температурам замерзания и кипения чистого растворителя. Величины ΔT замерзания и кипения для разбавленных растворов линейно связаны с моляльной концентрацией растворенного вещества:

$$\Delta T_{\text{зам}} = K m; \Delta T_{\text{кип}} = E m,$$

где m – моляльная концентрация, K – криоскопическая, E – эбуллиоскопическая постоянные:

$$K = \frac{RT_{1,\text{зам}}^2 M_1}{1000 \Delta H_{1,\text{плав}}}; E = \frac{RT_{1,\text{кип}}^2 M_1}{1000 \Delta H_{1,\text{кип}}},$$

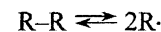
где $T_{1,\text{зам}}$ и $T_{1,\text{кип}}$ – температуры замерзания и кипения чистого растворителя, $\Delta H_{1,\text{плав}}$ и $\Delta H_{1,\text{кип}}$ – молярные теплоты плавления и кипения чистого растворителя, M_1 – молярная масса растворителя.

Это дает возможность определить количество моль растворенного вещества и, следовательно, его молекулярную массу при известной навеске:

$$M_{\text{эксп}} = \frac{g}{v_{\text{эксп}}},$$

где $M_{\text{эксп}}$ – экспериментальная молярная масса растворенного вещества, g – масса навески, $v_{\text{эксп}}$ – экспериментально определенное количество моль растворенного вещества.

Методы криоскопии и эбуллиоскопии применимы для изучения систем, в которых радикал находится в растворе в равновесии со своим димером:



Степень диссоциации димера на радикалы можно определить из соотношений:

$$\alpha = \frac{0,5 v_R}{v_{R-R}^0} = \frac{v_{\text{эксп}} - v_{R-R}^0}{v_{R-R}^0} = \frac{M_{\text{теор}}}{M_{\text{эксп}}} - 1,$$

где α – степень диссоциации, v_R – количество моль радикала в растворе, v_{R-R}^0 – количество моль димера при отсутствии диссоциации, $M_{\text{теор}}$ – теоретическая молекулярная масса (молекулярная масса димера).

Согласно закону разбавления Оствальда, исходя из значения степени диссоциации, можно рассчитать константу диссоциации димера на радикалы:

$$K_{\text{дисс}} = \frac{\alpha^2}{1-\alpha} C_0,$$

где C_0 – молярная концентрация димера при отсутствии диссоциации.

В 1900 г., как указывалось выше, был получен первый органический свободный радикал в несвязанном состоянии – трифенилметильный радикал, или *радикал Гомберга*.

В 1904 г. Гомберг методом криоскопии измерил молекулярную массу полученного радикала в разбавленном растворе в бензоле (температура плавления бензола 5,5 °C). Значение молекулярной массы отличалось на небольшую величину в сторону уменьшения от удвоенной массы трифенилметильного радикала. Несколько большие отклонения были получены в нафталине, имеющем более высокую температуру плавления (80,3 °C), что объясняется тем, что с повышением температуры диссоциация димера на радикалы усиливается.

В 1923 г. Вальден и Гомберг сделали вывод, что диссоциация на радикалы подчиняется закону разведения Оствальда. Вальден рассчитал константы диссоциации большого количества триарилметильных радикалов.

Криоскопические и эбуллиоскопические исследования растворов свободных радикалов, проводившиеся в начале XX в., позволили охарактеризовать устойчивость ряда свободных радикалов и их тенденцию к димеризации.

Методы криоскопии и эбуллиоскопии имеют ряд особенностей. Они пригодны только для стабильных радикалов. Вследствие этого необходимо защитить аппаратуру от контакта с атмосферой (например, вытеснить воздух слабым током азота). Далее, эти методы пригодны только для разбавленных растворов. Поэтому понижение (или повышение) температуры замерзания (кипения) обычно значительно меньше величин криоскопической или эбуллиоскопической постоянных (поскольку моляльность раствора много меньше единицы). Это, разумеется, снижает точность дальнейших расчетов.

Итак, перечислим основные недостатки методов криоскопии и эбуллиоскопии.

1. Невысокая точность определения молекулярной массы и, как следствие, степени диссоциации. Уменьшение молекулярной массы в процессе диссоциации представляет собой малую разность двух больших величин. Достоверные значения степени диссоциации удается получать только для случаев, когда $\alpha > 5\%$. Эбуллиоскопические измерения дают особенно завышенные концентрации радикалов, что определяется из сравнения с данными, например, магнитных измерений.

2. Неизбежность ошибок, связанных с разложением радикалов в ходе эксперимента, который имеет относительно большую длительность. Это особенно справедливо для эбуллиоскопии, так как при более высоких температурах (по сравнению с криоскопией) вероятность химических превращений радикалов увеличивается.

3. Нельзя определить степень и константу диссоциации в малом интервале температур, что необходимо для расчета энергии диссоциации по уравнению изобары химической реакции Вант-Гоффа.

Следовательно, методы криоскопии и эбуллиоскопии имеют в настоящее время только историческое значение как первые физико-химические методы исследования радикалов и на практике не используются, будучи вытесненными более совершенными методами.

3.2. КОЛОРИМЕТРИЯ. СПЕКТРОФОТОМЕТРИЯ

Колориметрия и спектрофотометрия – методы молекулярной абсорбционной спектроскопии, основанные на поглощении веществами излучения в видимой и ультрафиолетовой областях спектра.

Поглощение электромагнитного излучения видимого диапазона обуславливает окраску соединений. Любое тело при прохождении через него полихроматического белого света (то есть излучения, содержащего весь спектр длин волн видимой области) поглощает излучение определенных длин волн, пропуская все остальные. При этом пропущенное излучение воспринимается как цвет, дополнительный по отношению к поглощенному свету. В этом заключается *принцип дополнительности цветов*. В табл. 3 приведены основные и дополнительные цвета и соответствующие им интервалы длин волн.

Таблица 3

Основные и дополнительные цвета видимой части спектра

Цвет раствора (дополнительный)	Область максимального поглощения лучей раствором, нм	Цвет поглощаемых лучей (цвет светофильтра, основной цвет)
Желто-зеленый	400–450	Фиолетовый
Желтый	450–480	Синий
Оранжевый	480–490	Зелено-синий
Красный	490–500	Сине-зеленый
Пурпурный	500–560	Зеленый
Фиолетовый	560–575	Желто-зеленый
Синий	575–590	Желтый
Зелено-синий	590–625	Оранжевый
Сине-зеленый	625–750	Красный

В соответствии с этой таблицей, если, например, радикал имеет желтую окраску, то его максимум поглощения находится в области 450–480 нм.

Основным законом светопоглощения является закон Бугера–Ламберта–Бэра: количество электромагнитного излучения, поглощенного раствором, пропорционально концентрации поглощающих частиц и толщине слоя раствора. Математическая запись закона имеет вид

$$A = \epsilon Cl,$$

где ϵ – молярный коэффициент светопоглощения (коэффициент экстинкции), C – молярная концентрация, l – толщина слоя раствора, A – оптическая плотность, определяемая как

$$A = \lg(I_0/I),$$

где I_0 – интенсивность светового потока до прохождения через раствор, I – интенсивность светового потока, прошедшего через раствор.

При поглощении излучения в видимой и УФ-областях в молекулах происходят так называемые *электронные переходы*, то есть переходы электронов со связывающих или несвязывающих орбиталей на разрыхляющие. Рассмотрим различные виды электронных переходов.

В молекулах органических веществ в переходах могут участвовать электроны трех типов:

1) σ -электроны, образующие одинарные ковалентные связи (например, в молекулах углеводородов); для возбуждения σ -электронов нужна большая энергия, поэтому их линии поглощения лежат в далекой УФ-области (< 180 нм, например, у алканов);

2) n -электроны, не участвующие в образовании химических связей, например, электроны атомов кислорода, азота, серы, галогенов; для возбуждения n -электронов требуется энергия в видимой и УФ-областях;

3) π -электроны, участвующие в образовании двойных и тройных связей; их энергия возбуждения невелика, и линии поглощения лежат в видимой и УФ-областях.

Связывающие σ - и π -электроны, возбуждаясь, переходят на разрыхляющие орбитали (σ^* и π^*).

В органических молекулах возможны *четыре типа переходов*: $\sigma \rightarrow \sigma^*$, $n \rightarrow \sigma^*$, $n \rightarrow \pi^*$, $\pi \rightarrow \pi^*$. Наибольшее значение в спектрофотометрии имеют $n \rightarrow \pi^*$ и $\pi \rightarrow \pi^*$ -переходы, поскольку их энергия обычно соответствует видимой и ближним УФ-областям спектра, где большинство растворителей не поглощает. Особенно ценны $\pi \rightarrow \pi^*$ -переходы, так как интенсивность соответствующих спектральных линий часто велика ($\epsilon > 10^3$).

Чем больше в молекуле размер сопряженной π -системы, тем меньше энергия $\pi \rightarrow \pi^*$ -переходов и сильнее смещается полоса поглощения в сторону больших длин волн, то есть по направлению от УФ-области к видимой. Поэтому часто радикалы, содержащие большую сопряженную π -систему, окрашены, а их нерадикальные аналоги – бесцветны.

Так, в трифенилметане, не являющемся радикалом, отсутствует единая сопряженная π -система, так как центральный атом углерода находится в sp^3 -гибридизации. Как следствие, трифенилметан не имеет окраски. При отрыве атома водорода центральный атом углерода переходит в sp^2 -гибридное состояние, возникает единая сопряженная π -система, включающая 19 атомов углерода, и радикал уже является окрашенным.

Фотометрические методы могут использоваться как для качественного, так и для количественного анализа радикалов. Качественный анализ (идентификация) радикала может быть произведен по его характерному спектру поглощения в УФ- и видимой областях, прежде всего – по положению (длинам волн) максимумов поглощения.

Количественный анализ основан на законе Бугера–Ламберта–Бэра, связывающем оптическую плотность и концентрацию раствора.

Кроме того, фотометрические методы могут использоваться для доказательства наличия в растворе равновесия между радикалом и его димерной формой. Критерием в этом случае является наличие отклонения от закона Бугера–Ламберта–Бэра.

В 1911 г. Пиккар наблюдал усиление окраски растворов гексафенилэтана и *симм*-тетрафенил-ди-*пара*-дифенилэтана при разбавлении, что противоречило закону Бугера–Ламберта–Бэра. Однако это соответствовало закону разведения Оствальда, согласно которому при разбавлении диссоциация димера на радикалы усиливается. Поэтому экспериментальные данные Пиккара явились подтверждением частичного распада исследованных димерных форм в растворе на свободные радикалы.

В 1913 г. Виланд открыл таким путем диссоциацию тетраанизил-гидразина на два аминильных радикала.

В 1920 г. Гольдшмидт аналогичным путем открыл диссоциацию гексафенилтетразана $(Ph_2N-NPh)_2$, что, как указывалось выше, положило начало исследованиям нового класса соединений – гидразильных радикалов.

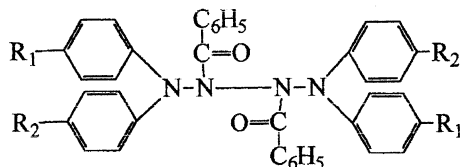
В 1929 г. был разработан метод определения концентрации трифенилметильного радикала по спектрам поглощения (максимум поглощения – при 516 нм). Карл Циглер (Германия) подтвердил этим методом, что диссоциация гексафенилэтана подчиняется закону Оствальда в большом интервале концентраций – от 10^{-1} до 10^{-6} моль/л.

Погрешность в определении констант диссоциации фотометрическими методами составляет не более 5 %.

Из температурной зависимости константы диссоциации можно вычислить по уравнению изобары химической реакции Вант-Гоффа теплоту диссоциации. Для гексафенилэтана она составила, согласно Циглеру, 11,3 ккал/моль в диапазоне температур 7,5–48,0 °С, причем в различных растворителях (исследовались девять растворителей) получена примерно одна и та же величина, хотя константы диссоциации существенно различались.

Следует отметить, что при работе с малоустойчивыми радикалами, подобно трифенилметильному, необходимы фотометрические кюветы, обеспечивающие полное отсутствие воздуха.

В 1955 г. В. Вилмарт и Н. Шварц использовали фотометрический метод для изучения равновесия диссоциации тетразан – гидразил в ацетоновом растворе при пониженных температурах от –10 до –60 °С:



Было установлено, что диссоциация повышается при введении донорных заместителей и уменьшается при введении акцепторных. Определены константы уравнения Гаммета: $\rho = -1,52$, $\sigma(CH_3) = -0,340$, $\sigma(Br) = 0,464$.

Были получены уравнения, связывающие термодинамические параметры ΔH и ΔS с константой σ :

$$\Delta H = 3,2\sigma + 8,9 \text{ (ккал/моль)}; \Delta S = 4,3\sigma + 21,2 \text{ (ккал/К·моль)}.$$

В целом следует отметить, что фотометрические методы достаточно точны и используются и в настоящее время для определения концентрации свободных радикалов и кинетических измерений.

3.3. МЕТОД ЗЕРКАЛ

Метод зеркал – исторически *первый метод исследования короткоживущих радикалов* – был предложен немецким химиком Фридрихом Адольфом Панетом в 1929 г.

Начиная с 1918 г. Панет открыл и исследовал гидриды висмута и полония. Стремясь получить гидрид свинца максимальной чистоты, Панет исследовал термическую стабильность $(CH_3)_4Pb$, предполагая, что гидрид свинца может содержать примеси металлоорганических соединений.

Установка для исследования термической стабильности тетраметилсвинца имела следующий вид (рис. 4.).

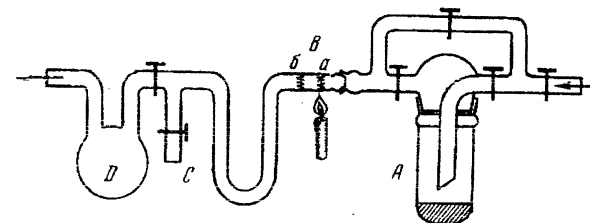
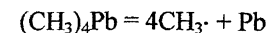


Рис. 4. Установка, использованная Ф. Панетом в методе зеркал

Схема опыта Панета состояла в следующем. Газ-носитель (первоначально – очищенный водород), подаваемый в кварцевую трубку диаметром 5 мм и длиной 60 см со скоростью потока 10–15 м/с при абсолютном давлении на входе в трубку 1–2 мм рт. ст., пропусклся через жидкий $(CH_3)_4Pb$, находящийся при температуре –70 °С (емкость А, рис. 4). Далее кварцевую трубку с потоком газа-носителя, уже содержащего пары тетраметилсвинца, нагревали в двух местах, дальше и ближе от емкости с $(CH_3)_4Pb$ (точки а и б). При этом последовательно образовывались два зеркала свинца. Сначала нагревание производили в точке б. Затем, при нагревании в точке а, первое зеркало исчезало. Однако было обнаружено дополнительное условие: зеркало в точке б исчезало, если расстояние между зеркалами составляло не более 30 см. Таким образом, был сделан вывод, что образующиеся при разложении $(CH_3)_4Pb$ по реакции



метильные радикалы перемещаются с потоком газа по трубке и, доходя до первоначального зеркала, вступают во взаимодействие с металлическим свинцом.

Позднее было выявлено, что в этих же условиях алифатическими радикалами снимаются зеркала Bi, Sn, As, Sb, Zn. Интересно отметить, что радикалы H·, в отличие от алифатических радикалов, не снимают свинцовое зеркало.

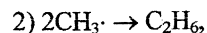
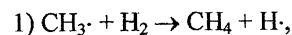
Панет идентифицировал метильный радикал выделением продукта снятия цинкового зеркала $Zn(CH_3)_2$ и определением его температур кипения и плавления.

Метод зеркал – это ценный метод получения кинетических характеристик радикалов. Так, этим методом была впервые произведена оценка времени жизни свободных радикалов. Время снятия зеркала экспоненциально убывает с расстоянием от места получения. Это говорит о том, что процесс исчезновения радикала подчиняется кинетическому уравнению первого порядка. Из экспериментальных данных можно определить константу скорости k этого процесса, а исходя из нее – период полураспада и среднее время жизни свободного радикала:

$$\tau_{1/2} = \ln 2 / k; \tau_{cp} = 1 / k.$$

Для метильного радикала было получено: $\tau_{1/2} = 5,8 \cdot 10^{-3}$ с; $\tau_{cp} = 8,4 \cdot 10^{-3}$ с. Для сравнения $\tau_{1/2}(H) = 0,1$ с. Время жизни радикала мало зависит от газа-носителя и сильно зависит от температуры и диаметра трубки. Для этила $\tau_{1/2}$ изменяется от $5 \cdot 10^{-3}$ с при диаметре трубки 5 мм до $15 \cdot 10^{-3}$ с при диаметре 15 мм.

Анализ кинетических данных позволяет судить также о возможных путях гибели радикалов. Панет рассматривал два основных маршрута гибели:

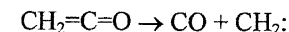


сравнительная интенсивность которых зависит от концентрации радикалов и температуры. Небольшая концентрация радикала и нагревание уменьшают образование этана и благоприятствуют получению метана. Применением инертного газа в качестве носителя исключается реакция образования метана, а увеличение температуры препятствует рекомбинации метильного радикала в этан. При использовании инертного газа гелия и 500 °C $\tau_{1/2}(CH_3\cdot)$ возрастает до 0,1 с.

При сравнении поведения различных радикалов изопропильный и изобутильный радикалы оказались менее стойкими, чем метильный и этильный. Они распадаются с образованием метильного радикала, который и снимает зеркала. Бензильный радикал в этих условиях не распадается.

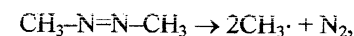
Метод зеркал вслед за Панетом был применен в работах многими другими исследователями. В частности, он был использован как способ идентификации нестабильных радикалов: по строению образующихся в ходе реакции с металлом металлалкилов MeR_n можно сделать вывод о строении исходных радикалов.

В 1933 г. Т. Пирсон, П. Робинсон, Э. Стоддарт предложили метод *индикаторных зеркал* (Pb – Sb – Te) для отдельного определения H· и различных R·. Кроме того, Пирсон изучил методом зеркал реакцию фотоллиза кетена, протекающую с образованием метиленового радикала:



В 1932 г. Ф. Райс обнаружил методом зеркал метильный и этильный радикалы в продуктах пиролиза (при температурах 800–1 200 °C или электрическом разряде) углеводородов, спиртов, альдегидов, кетонов и органических кислот. Райс определил также энергии активации разрыва связей C–H и C–C в органических соединениях путем экстраполяции кривой в координатах «время снятия зеркала – расстояние зеркала от печи» к нулевому расстоянию. Полученные таким путем величины констант скоростей при разных температурах подставлялись в уравнение Аррениуса. Энергии активации составили для C–H-связи 100 ккал/моль (в метане), для C–C-связи 80 ккал/моль в этане и 67–69 ккал/моль в ацетоне.

В 1933 г. Лирмекерс доказал методом зеркал образование метильного радикала в реакции



протекающей в условиях пиролиза.

Кроме того, в реакции образуется метилен, который, как было обнаружено, не взаимодействует с зеркалами Zn, Cd, Pb, Bi, Tl, но взаимодействует с Te, Se, Sb, As с образованием, например, полимера $(TeCH_2)_n$.

В 1930 г. Поляни применил метод зеркал для идентификации радикалов при изучении реакции Вюрца.

3.4. МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЯ

Масс-спектрометр представляет собой аналитический прибор, позволяющий идентифицировать вещество по массе и заряду ионов, которые образуются в результате ионизации молекул.

Ионизация молекулы происходит в ионизационной камере, далее ион попадает в магнитное поле, в котором траектория его движения искривляется, причем квадрат радиуса кривизны траектории прямо пропорционален отношению массы иона к его заряду в соответствии с соотношением

$$r^2 = \frac{m}{q} \frac{2U}{H^2},$$

где r – радиус кривизны, m – масса иона, q – заряд иона, U – напряжение электрического поля, использованное для разгона иона перед его попаданием в магнитное поле, H – напряженность магнитного поля.

При этом происходит разделение ионов в соответствии с их массой и зарядом.

Применяют два способа ионизации молекул: метод электронного удара (бомбардировка электронами, разогнанными в электрическом поле напряженностью 50–100 В) и метод фотоионизации.

Энергия, необходимая для отрыва электрона от нейтральной частицы, называется энергией или потенциалом ионизации (ПИ).

Масс-спектрометрия сама по себе не может различать стабильные молекулы и свободные радикалы. Детектирование свободных радикалов в их смеси с молекулами возможно потому, что потенциал радикала R всегда меньше, чем молекулы RX (табл. 4), так что ионизация радикала R в процессе столкновения с электроном происходит при энергии электрона, заметно меньшей, чем в столкновении с молекулой RX .

Таблица 4

Потенциалы ионизации радикалов и соответствующих углеводородов

	CH ₃	C ₂ H ₅	Me ₂ CH	Me ₃ C	Cyclo-C ₆ H ₁₁	PhCH ₂
ПИ(R·), эВ	9,9	8,7	7,9	7,4	7,7	7,8
ПИ(RH), эВ	12,6	11,5	9,7	10,6	9,8	8,8

Это различие в потенциалах ионизации молекул и радикалов используется в масс-спектрометрии для детектирования радикалов. Для ионизации последних используются электроны с энергией, несколько большей, чем потенциал ионизации радикала, но меньшей, чем потенциал ионизации соответствующей молекулы. По потенциалу появления ионизационного тока и судят о наличии в системе радикалов.

Зависимость ионного тока от энергии бомбардирующих электронов называется *кривой эффективности ионизации* (рис. 5).

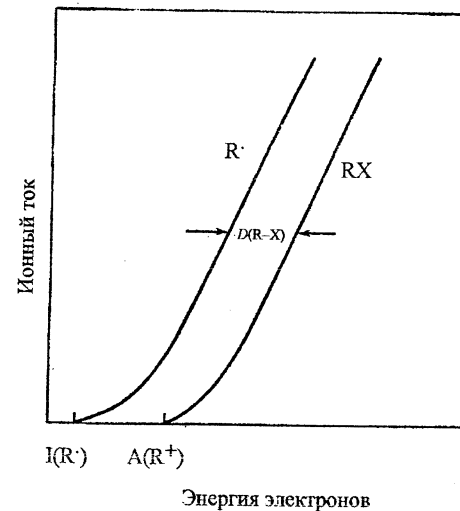


Рис. 5. Кривая эффективности ионизации

Пусть радикал R · образуется путем термического разложения или фотолиза исходной молекулы RX . Тогда в ионном источнике будут находиться радикалы и избыток молекул RX , а также продукты их превращений, например, димер R_2 . Возможны следующие реакции:



$$A(R^+) = \text{ПИ}(R\cdot) + D(R-X) + E_{\text{кин}}$$

Последнее соотношение показывает взаимосвязь между ПИ радикала, энергией $A(R^+)$, необходимой для получения катиона R^+ из нейтральной молекулы RX , энергией диссоциации $D(R-X)$ и различием в кинетической энергии электронов в реакциях (1) и (2) $E_{\text{кин}}$.

Энергию ионизирующего электронного пучка поддерживают на уровне, меньшем, чем $A(R^+)$, но большем, чем $\text{ПИ}(R\cdot)$.

Значения потенциалов ионизации могут быть использованы для определения энергий диссоциации различных молекул и расчета теплот образования радикалов. По правилу Стивенсона, кинетическая энергия $E_{\text{кин}}$ пренебрежимо мала, если выполняется соотношение $\text{ПИ}(X\cdot) > \text{ПИ}(R\cdot)$. Обычно это условие выполняется.

Теплота образования радикала может быть найдена из соотношения:

$$D(R-X) = \Delta H_{\text{обр}}(R\cdot) + \Delta H_{\text{обр}}(X\cdot) - \Delta H_{\text{обр}}(RX).$$

Таким образом, одно из достижений масс-спектрометрии – возможность измерения потенциалов ионизации радикалов. В табл. 5, в дополнение к табл. 4, приведены потенциалы ионизации ряда простейших радикалов. Особый интерес представляет сравнение ПИ в ряду изомерных радикалов.

Таблица 5

Потенциалы ионизации некоторых радикалов
(в скобках приведены спектроскопические данные)

Радикал	ПИ(R·), эВ	Радикал	ПИ(R·), эВ	Радикал	ПИ(R·), эВ
ОН	13,2	<i>n</i> -Pr	8,7	CH ₂ Br	8,3–9,3
NH	13,1	<i>i</i> -Pr	7,9	CHF ₂	9,5
HO ₂	11,5	<i>n</i> -Bu	8,6	CHCl ₂	9,3–9,5
NI ₂	11,4	<i>i</i> -Bu	8,4	CHBr ₂	8,1
NF ₂	12,0	<i>s</i> -Bu	7,9	CF ₃	10,2
Me	9,9 (9,84)	<i>t</i> -Bu	7,4	CCl ₃	8,8
CD ₃	9,9 (9,83)	CH ₂ F	9,4		
Et	8,7	CH ₂ Cl	9,3–9,7		

Преимущество метода масс-спектрометрии в том, что он позволяет анализировать все компоненты системы одновременно. Наиболее полезна масс-спектрометрия при анализе газофазных реакций.

Теоретический порог чувствительности для обнаружения и идентификации радикала методом масс-спектрометрии составляет примерно один радикал на миллион основных молекул в системе. На практике лишь немногие радикалы были идентифицированы при таких низких концентрациях. Обычно для получения однозначных результатов в системе должно содержаться несколько процентов радикала.

Проведем сравнительный анализ методов электронного удара и фотоионизации. В первом случае поперечное сечение ионизации молекул достаточно велико. Источник электронов для бомбардировки молекул представляет собой нить накаливания, которая испускает электроны в широком интервале энергии. Поэтому кривые эффективности ионизации радикала и молекулы не имеют резкого порога ионизации, меняя свой наклон в области низких энергий. Если кривизна графика эффективности ионизации исходных молекул такова, что кривая попадает в область слишком низких энергий, то становится трудно или невозможно обнаружить свободные радикалы. Фотоионизация позволяет получить более резкий порог ионизации, что весьма желательно при попытках различить свободные радикалы и исходные молекулы при низких потенциалах появления. При фотоионизации можно обеспечить чрезвычайно уз-

кий интервал энергии фотонов, причем эта энергия точно известна. Однако поперечное сечение фотоионизации большинства молекул мало, поэтому данный метод в масс-спектрометрии свободных радикалов далеко не всегда применим.

Проще сравнивать концентрации радикалов в системе, значительно сложнее оценить абсолютные концентрации радикалов. Прежде всего необходимо установить чувствительность аппаратуры к радикалам данного типа. Обычно калибруют прибор по известным количествам веществ – стабильных продуктов реакции – и количественно определяют их содержание. Затем, исходя из 100%-го баланса системы по углероду, определяют относительную чувствительность прибора к радикалам и стабильным продуктам реакции (например, S(CH₃·)/S(CH₄)). Калибровку по радикалам надо проводить для каждого прибора и каждого набора условий эксперимента.

Абсолютные измерения концентраций радикалов проведены лишь для тех систем, для которых известны все продукты реакции, а концентрация радикалов достаточно высока.

3.5. МАГНИТНЫЕ МЕТОДЫ (МЕТОДЫ ИЗМЕРЕНИЯ МАГНИТНОЙ ВОСПРИИМЧИВОСТИ)

В 1923 г. Дж. Льюис на основе выдвинутой им теории гомеопольной связи, используя выводы квантовой теории строения атома Бора, пришел к заключению, что радикалы должны содержать неспаренный электрон с некомпенсированным магнитным моментом и быть *парамагнитными*. Подтверждение этого заключения было дано Н. Тейлором в результате измерения магнитной восприимчивости неорганических радикалов NO, NO₂, ClO₂ и α-нафтилдифенилметильного радикала.

В 1924 г. В. Герлах и О. Штерн экспериментально обосновали выводы квантовой теории магнетизма атомов и молекул, показав, что магнитные моменты свободных атомов квантуются, а наименьшая величина (элементарный квант) магнитного момента равна магнетону Бора:

$$\mu_B = eh / 4\pi mc = 9,174 \cdot 10^{-21} \text{ эрг/гаусс}.$$

Опыты Герлаха и Штерна по определению магнитных моментов атомов путем разделения пучков вещества во внешнем магнитном поле послужили основой для разработки метода изолирования парамагнитных частиц, главным образом атомов металлов и некоторых простейших молекул, например, O₂, NO и т. д.

Квантово-механическая теория магнетизма свободных радикалов была разработана в начале 1930-х гг. Дж. Ван-Флеком. Для многоатомных систем с низкой молекулярной симметрией, какими являются все органические радикалы, теория предсказывает снятие орбитального вырождения и гашение орбитального магнетизма.

Остаточному чисто спиновому магнетизму отвечает значение мольной парамагнитной восприимчивости, которое определяется по закону Кюри как

$$\chi_p = \mu_s^2 N_A / 3kT,$$

где μ_s – эффективный магнитный момент, N_A – число Авогадро, k – постоянная Больцмана, T – температура.

Эффективный магнитный момент связан со спином системы S соотношением

$$\mu_s = 2\mu_B \sqrt{S(S+1)}.$$

Итак, наличие постоянного магнитного момента неспаренного электрона приводит к ориентационному парамагнетизму свободных радикалов. Кроме того, замкнутые электронные токи молекулы радикала (как и любой частицы вообще) во внешнем магнитном поле индуцируют магнитный момент, направленный противоположно внешнему магнитному полю. В результате этого возникает *диамагнитная восприимчивость* с отрицательным знаком. Полная восприимчивость радикала χ является алгебраической суммой парамагнитной и диамагнитной восприимчивости:

$$\chi = \chi_p + \chi_d.$$

Однако диамагнитная восприимчивость χ_d представляет собой *аддитивную величину*, которую можно вычислить по справочным данным о диамагнитных вкладах отдельных атомов и групп атомов.

Поэтому, определив из опыта величину полной магнитной восприимчивости, можно всегда определить парамагнитную составляющую χ_p как разность между χ и χ_d .

Для измерения магнитной восприимчивости свободных радикалов получили распространение два метода: манометрический метод и метод магнитных весов.

Метод Квинке (манометрический метод). Схема манометрического метода измерения магнитной восприимчивости представлена на рис. 6. В этом методе сила, с которой раствор, содержащий парамагнитные частицы, втягивается в магнитное поле, уравнивается силой давления столба жидкости.

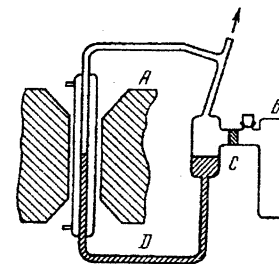


Рис. 6. Схема установки Квинке для измерения магнитной восприимчивости радикалов в растворе: A – полусные наконечники; B – реакционный сосуд; C – пористый фильтр; D – стеклянная трубка

Основное уравнение метода Квинке имеет вид

$$0,5\chi_p H^2 = g\rho\Delta h,$$

откуда

$$\chi = 2g\Delta h / H^2,$$

где H – напряженность магнитного поля, равная 22÷24 тыс. э, Δh – высота поднятия столба жидкости в капилляре, g – постоянная силы тяжести, ρ – плотность раствора. Величина Δh обычно лежит в пределах 1÷3 см.

Метод Гюн (метод магнитных весов). Идея этого метода заключается в использовании аналитических весов, на одно плечо которых подвешен образец с парамагнитными частицами, втягивающийся в магнитное поле, на другое плечо – чаша с разновесами. Как и в методе Квинке, точность измерения величины χ составляет примерно 1 %.

В обоих методах определение концентрации радикала проводят обычно с использованием стандартного раствора радикала с известной концентрацией, по которому калибруют установку. В качестве стандарта может быть использован раствор высокостабильного радикала ДФПГ или соли Mn^{2+} .

В конце 1930-х гг. Михаэлис предложил использовать метод магнитных весов для определения наличия свободных радикалов в реакционной системе. Михаэлис изучал таким путем кинетику процесса восстановления *n*-бензохинона глюкозой. Было обнаружено, что в ходе реакции зависимость магнитной восприимчивости раствора от времени проходит через максимум. Так было впервые показано, что восстановление *n*-бензохинона протекает через две одноэлектронные стадии с промежуточным образованием семихинолятного анион-радикала.

Существенный недостаток обоих методов – их так называемая зависимость от диамагнетизма, которая и обуславливает невысокую чувствительность методов. При низкой концентрации радикалов в растворе их парамагнитный вклад в общую восприимчивость раствора будет «затушевываться» диамагнитными вкладами остальных молекул – молекул растворителя. Кроме того, эти методы не позволяют определить строение радикала.

3.6. СПЕКТРОСКОПИЯ ЭЛЕКТРОННОГО ПАРАМАГНИТНОГО РЕЗОНАНСА

3.6.1. Значение и преимущества метода ЭПР

Метод ЭПР является наиболее совершенным аналитическим методом исследования свободных радикалов в конденсированной фазе и в растворе. Благодаря этому методу получены однозначные доказательства существования как долгоживущих, так и короткоживущих свободных радикалов в реагирующих системах. С его помощью были проверены все прежние гипотезы относительно участия свободных радикалов в некоторых химических реакциях, удалось обнаружить новые типы радикалов и новые гомолитические реакции.

Преимущества метода ЭПР перед другими методами исследования радикалов.

1. Высокая чувствительность – обнаружение свободных радикалов возможно при концентрациях порядка 10^{-8} моль/л.
2. Независимость от диамагнетизма (в отличие от магнитных методов).
3. Принципиальная возможность раздельного определения свободных радикалов или различных видов резонансного поглощения благодаря различию g -факторов и характера сигналов.
4. Возможность определения структуры и конформации свободных радикалов.
5. Возможность оценки спиновой плотности в различных положениях радикала.

Явление электронного парамагнитного резонанса было открыто в 1944 г. в Казани Е.К. Завойским.

3.6.2. Физические основы метода ЭПР и схема эксперимента

ЭПР представляет собой радиоспектроскопический метод, то есть основан на поглощении веществом излучения в радиочастотном диапазоне. Явление электронного парамагнитного резонанса заключается в по-

глощении парамагнитным образцом, помещенным в постоянное магнитное поле, СВЧ-излучения определенной частоты. При этом в образце происходят индуцированные переходы из низшего спинового состояния в высшее. Иначе говоря, энергия поглощаемого излучения затрачивается на изменение ориентации спинового магнитного момента парамагнитной частицы. Основное уравнение метода ЭПР, представляющее собой условие резонансного поглощения,

$$\Delta E = h\nu = g\mu_B H$$

связывает частоту СВЧ-излучения ν , напряженность постоянного магнитного поля H и так называемый g -фактор (фактор Ланде), представляющий собой отношение спинового магнитного и спинового механического моментов. Для свободного электрона в вакууме $g = 2,0023$.

Величина ΔE представляет собой разность в энергиях высшего и низшего спиновых состояний.

Спектрометр ЭПР может быть сконструирован таким образом, что в нем может изменяться либо частота при постоянном магнитном поле, либо напряженность магнитного поля при постоянной частоте. Для изучения органических радикалов обычно применяют частоту около 9 000 МГц, а напряженность магнитного поля варьируют. Величина H при резонансе равна примерно 0,33 Т (1 мТ = 10 Гс). Спектрометр записывает кривую в виде первой производной поглощения (dI/dH), благодаря этому обеспечивается большая чувствительность и лучшее разрешение.

Чтобы получить достаточно высокую стационарную концентрацию радикалов для исследований методом ЭПР, используют три подхода:

- 1) генерирование свободных радикалов в матрице при очень низких температурах;
- 2) непосредственное облучение в резонаторе ЭПР-спектрометра растворов, содержащих предшественники радикалов (например, пероксиды или азосоединения), УФ-светом или рентгеновскими лучами;
- 3) проточную систему: два реагента, генерирующие радикалы, независимо вводятся в камеру смешения, после чего смесь поступает в резонатор спектрометра. Если использовать очень большие скорости подачи реагентов и поместить камеру смешения максимально близко к датчику, то можно детектировать свободные радикалы не позднее, чем через 10^{-2} с после их образования.

3.6.3. Параметры линии спектра ЭПР

Полосы поглощения в спектрах ЭПР характеризуются следующими параметрами: g -фактором, константой сверхтонкого расщепления, шириной линий, а также интегральной интенсивностью линий, то есть площадью пиков. Детальное изучение параметров спектра позволяет уточнить структурную информацию о данном свободном радикале.

Спектрометры ЭПР устроены таким образом, что в них регистрируется не само поглощение энергии, а первая производная поглощения (рис. 7). Это несколько повышает чувствительность и разрешающую способность аппаратуры.

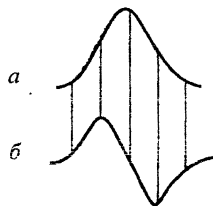


Рис. 7. Спектры ЭПР:

а — кривая поглощения; б — кривая первой производной поглощения

Площадь, ограниченная кривой поглощения, пропорциональна числу спинов в образце и позволяет определить концентрацию радикалов в образце. Эта площадь может быть определена путем интегрирования кривой поглощения, которая, в свою очередь, получается путем интегрирования кривой первой производной. Далее для определения концентрации радикалов необходимо сравнить полученную величину площади с площадью, полученной для образца с известной концентрацией радикала (то есть стандарта). В качестве такого стандарта обычно используются соединения двухвалентного марганца, двухвалентной меди, ДФПГ, соль Фреми $(\text{KSO}_3)_2\text{NO}\cdot$.

По величине g -фактора проводят качественный анализ, то есть идентификацию радикала, а также получают сведения о его электронной структуре. Чем ближе значение g -фактора к 2,0023, тем в большей степени магнетизм радикала носит *чисто спиновый характер* и тем сильнее подавлен орбитальный магнетизм. Как правило, π -радикалы, имеющие большую сопряженную систему, характеризуются g -фактором, близким к 2,0023.

Ширина линии спектра связана со временем релаксации (перераспределения) поглощенной энергии излучения. Чем шире линия спектра ЭПР, тем время релаксации меньше, и наоборот.

3.6.4. Сверхтонкая структура спектров ЭПР

Как правило, спектры ЭПР даже достаточно простых радикалов состоят из множества линий. Причиной появления большого количества линий в спектре ЭПР (так называемой сверхтонкой структуры спектра), является *сверхтонкое взаимодействие магнитного момента неспаренного электрона с магнитными моментами ядер атомов радикала*. Магнитный момент имеют те ядра, спин которых отличен от нуля. Ядра с нулевым спином не проявляются в спектрах ЭПР (табл. 6). Сверхтонкое взаимодействие приводит к расщеплению уровней энергии неспаренного электрона, благодаря чему становятся возможны не один, а несколько видов переходов при поглощении СВЧ-излучения.

Рассмотрим, как определяется количество линий в сверхтонкой структуре (СТС).

При наличии в свободном радикале n химически эквивалентных ядер со спином I количество линий в спектре ЭПР равно

$$N = 2nI + 1.$$

Если в радикале содержится несколько видов химически неэквивалентных ядер, то есть различающихся спином либо, при одинаковом спине, геометрическим расположением в молекуле, то число линий рассчитывается по формуле

$$N = (2n_1I_1 + 1) \cdot (2n_2I_2 + 1) \cdot \dots \cdot (2n_kI_k + 1),$$

где k — число видов химически неэквивалентных ядер.

Таблица 6

Значения ядерного спина изотопов важнейших элементов и их распространенность в природе

Ядро	Спин	Содержание изотопа в природе, %
^1H	$\frac{1}{2}$	99,985
^2H	1	0,015
^6Li	1	7,42
^7Li	$\frac{3}{2}$	92,58
^{10}B	3	19,61
^{11}B	$\frac{3}{2}$	80,39
^{12}C	0	98,892
^{13}C	$\frac{1}{2}$	1,108
^{14}N	1	99,635
^{15}N	$\frac{1}{2}$	0,365

Ядро	Спин	Содержание изотопа в природе, %
^{16}O	0	99,759
^{18}O	0	0,204
^{18}O	0	0,204
^{19}F	1/2	100
^{23}Na	3/2	100
^{28}Si	0	92,21
^{29}Si	1/2	4,70
^{30}Si	0	3,09
^{31}P	1/2	100
^{32}S	0	95,0
^{33}S	3/2	0,76
^{34}S	0	4,22
^{36}S	0	0,014
^{35}Cl	3/2	24,47
^{37}Cl	3/2	75,53
^{39}K	3/2	93,10
^{41}K	3/2	6,90
^{79}Br	3/2	50,537
^{81}Br	3/2	49,463

Известна закономерность: если массовое число ядра четно, то спин ядра целый, если нечетно – полуцелый. При четном числе протонов и нейтронов их спины компенсируются – спин ядра в основном состоянии равен нулю (например, для изотопов ^{12}C и ^{16}O).

В качестве примера рассмотрим СТС спектра ЭПР этильного радикала. В этильном радикале есть два вида химически неэквивалентных ядер с ненулевым спином. Это ядра водорода метильной и метиленовой групп. Число линий равно

$$N = (2 \cdot 3 \cdot 1/2 + 1) \cdot (2 \cdot 2 \cdot 1/2 + 1) = 4 \cdot 3 = 12.$$

Таким образом, в спектре присутствует четыре линии от протонов метильной группы, каждая из которых расщепляется на три линии от протонов метиленовой группы (рис. 8).

Такой спектр может быть сокращенно описан как *квартет триплетов*. Расстояние между соседними линиями в мультиплете называется *константой расщепления* (a), ее величина тем больше, чем больше влияние ядер данного вида на неспаренный электрон.

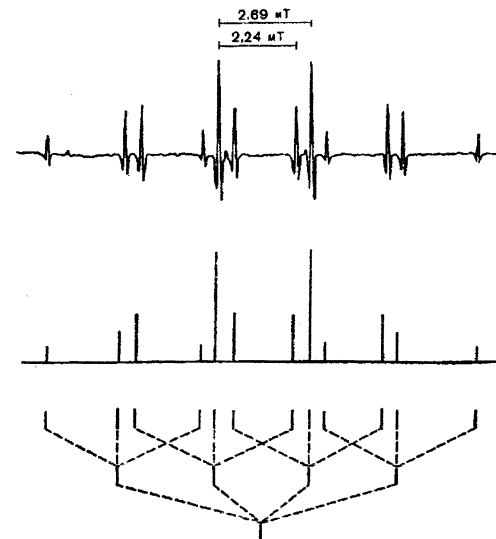


Рис. 8. Спектр ЭПР этильного радикала и его расщипровка

В данном случае константа расщепления для метильных протонов составляет 2,69 мТ, а для метиленовых протонов – 2,24 мТ, из чего можно сделать вывод, что протоны метильной группы сильнее взаимодействуют с неспаренным электроном.

Для эквивалентных ядер со спином $1/2$ (например, протонов) относительная интенсивность линий рассчитывается по *треугольнику Паскаля*:

Нет расщепления (синглет)	1
1 ядро (дублет)	1 1
2 ядра (триплет)	1 2 1
3 ядра (квартет)	1 3 3 1
4 ядра (квинтет)	1 4 6 4 1
	и т. д.

Таким образом, треугольник Паскаля строится так: в каждой строке первое и последнее число – 1, а остальные числа получаются как сумма двух чисел, стоящих над данным числом в строке выше.

Рассмотрим это на примере. Согласно треугольнику Паскаля, если имеется три эквивалентных протона, как, например, в метильной группе, то четыре линии, получаемые в спектре ЭПР от этих трех протонов, имеют такую относительную высоту, что две средние линии одинаковы по высоте и в три раза выше двух крайних линий.

Если в радикале неспаренный электрон полностью или частично локализован на атоме азота (спин ядра азота равен 1), то в спектре будет наблюдаться триплет с линиями равной интенсивности:

$$N = 2 \cdot 1 \cdot 1 + 1 = 3.$$

Такой спектр имеют, в частности, нитрокислые радикалы (рис. 9).

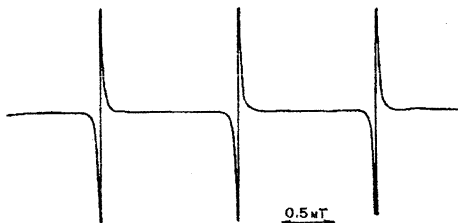


Рис. 9. Спектр ЭПР соли Фреми $(\text{KSO}_3)_2\text{NO}\cdot$.

Несколько эквивалентных ядер со спином, большим, чем $\frac{1}{2}$, встречаются в радикалах относительно редко. Рассмотрим систему из двух ядер азота. Одно ядро азота дает в спектре ЭПР три линии одинаковой высоты. В случае, если два ядра неэквивалентны, то число линий равно $3 \cdot 3 = 9$, причем все девять линий будут одинаковой высоты. Число линий в случае, если ядра азота эквивалентны, равно $N = 2 \cdot 2 \cdot 1 + 1 = 5$. Таким образом, в спектре ЭПР будут наблюдаться 5 линий, причем они будут иметь относительную интенсивность $1 : 2 : 3 : 2 : 1$.

Такой спектр ЭПР – квинтет с распределением интенсивности $1 : 2 / 3 : 2 : 1$ – характерен для гидразильных радикалов, например, для ДФПГ. Вид спектра является наглядным доказательством того, что два ядра азота являются эквивалентными, то есть вклады резонансных структур с неспаренным электроном на каждом из этих ядер примерно одинаковы.

Заметим, что сумма относительных интенсивностей линий одинакова независимо от того, эквивалентны ядра или нет. В этом легко убедиться: $1 + 2 + 3 + 2 + 1 = 9$.

Тщательный анализ сверхтонкой структуры спектров позволяет идентифицировать радикалы, установить их строение и сделать выводы о направлении протекания реакций. Например, спектр радикала, полученного при окислении этанола гидроксильными радикалами, представляет собой восемь линий в виде квартета, каждая компонента которого расщеплена в дублет (рис. 10).

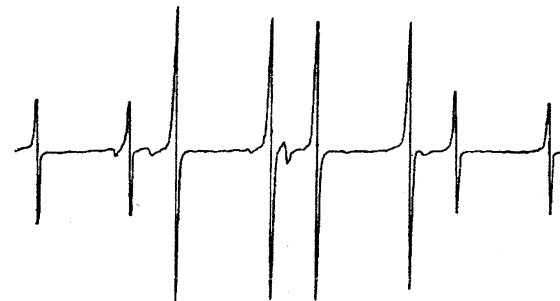


Рис. 10. Спектр ЭПР радикала $\text{CH}_3\dot{\text{C}}\text{HON}$.

Это согласуется со структурой радикала $\text{CH}_3\dot{\text{C}}\text{HON}$, но не радикала $\cdot\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ (квартет получается от трех протонов группы CH_3 , а дублет – от одного протона CH -группы). В случае радикала $\cdot\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ следовало ожидать в спектре девять линий в виде триплета триплетов (каждая из групп CH_2 дает расщепление в виде триплета). Следовательно, гидроксильный радикал отрывает атом водорода от CH_2 -группы этанола, а не от группы CH_3 .

3.7. ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ

Электрохимические методы анализа и исследования основаны на взаимодействии вещества с энергией электрического поля и процессах, протекающих на электродах или в межэлектродном пространстве. В зависимости от измеряемого параметра и условий измерения все электрохимические методы анализа принято разделять на четыре группы: потенциометрические, кулонометрические, кондуктометрические и вольтамперометрические. В исследованиях радикальных частиц наибольшее значение имеют два метода – циклическая вольтамперометрия (ЦВА) и метод вращающегося дискового электрода с кольцом (ВДЭК), относящиеся к группе вольтамперометрических методов. Эти два метода и будут рассмотрены ниже.

3.7.1. Циклическая вольтамперометрия

Вольтамперометрическими называют методы анализа, основанные на регистрации и изучении зависимости тока, протекающего через электролитическую ячейку, от внешнего наложенного напряжения. Графическое изображение этой зависимости называют *вольтамперограммой*. Анализ вольтамперограммы дает информацию о качественном и количественном составах анализируемого раствора.

Для регистрации вольтамперограмм нужна электролитическая ячейка, состоящая из *индикаторного электрода* (иногда его называют *рабочим электродом*) и *электрода сравнения*. Электродом сравнения обычно служит насыщенный каломельный электрод или слой ртути на дне электролизера (донная ртуть). В качестве индикаторного используют ртутный капающий электрод, микродисковые платиновый или графитовый электроды (вращающиеся или стационарные).

В зависимости от типа индикаторного электрода вольтамперометрические методы принято делить на *полярографию* и собственно вольтамперометрию. Если в качестве индикаторного электрода используют ртутный капающий электрод, то полученные зависимости силы тока от напряжения называют полярограммами и соответственно метод анализа – полярографией. При работе с любым другим индикаторным электродом, в том числе и со стационарным ртутным, дело имеют с вольтамперометрией.

Особенностью циклической вольтамперометрии, как следует из названия метода, является *циклическая схема развертки потенциала*, при этом основной переменной является скорость развертки. ЦВА представляет собой относительно несложный метод, дающий возможность получить много полезной информации при незначительных затратах труда. Методом ЦВА можно изучать обратимые и необратимые реакции переноса электрона, перенос электрона с предшествующей или последующей относительно медленной химической стадией и адсорбцию на электродах.

Типичная экспериментальная установка для ЦВА приведена на рис. 11, циклическая развертка потенциала и циклическая вольтамперограмма приведены на рис. 12.

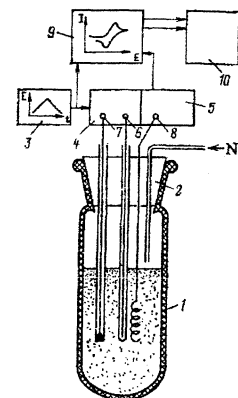


Рис. 11. Экспериментальная установка для циклической вольтамперометрии: 1 – ячейка, 2 – пробка из фторопласта, 3 – функциональный генератор, 4 – потенциостат, 5 – преобразователь ток-напряжение, 6 – рабочий электрод, 7 – электрод сравнения, 8 – вспомогательный электрод, 9 – двухкоординатный самописец или осциллограф, 10 – компьютер

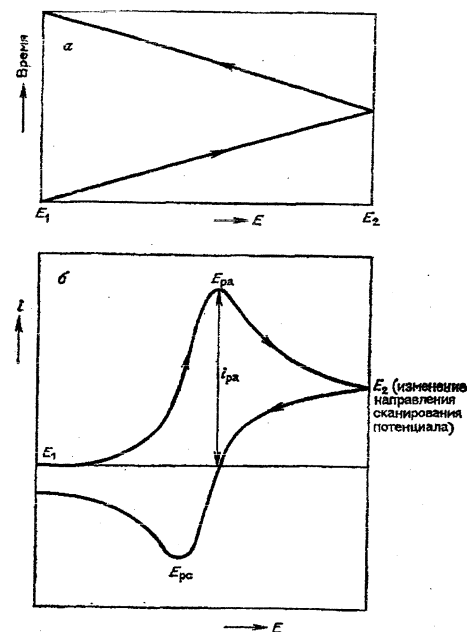
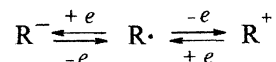


Рис. 12. Циклическая развертка потенциала (а) и циклическая вольтамперограмма (б), получающаяся в результате развертки: i – сила тока, E – потенциал, i_{pa} – сила тока пика анодного, E_{pa} – потенциал пика анодного (пика окисления), E_{pc} – потенциал пика катодного (пика восстановления)

Область применения метода ЦВА для изучения радикалов довольно обширна. Метод ЦВА позволяет получить сведения о механизме электрохимического окисления или восстановления органических соединений, оценить степень обратимости редокс-процессов и время жизни образующихся на первой стадии ион-радикалов. Так, методом ЦВА было показано, что первой стадией электроокисления и электровосстановления нитробензола является перенос одного электрона с образованием соответственно катион- и анион-радикалов.

Изучение окислительно-восстановительных реакций свободных радикалов методом ЦВА основано на определении легкости одноэлектронных переходов, связывающих радикалы с соответствующими ионами:



Такие переходы полностью обратимы, если вполне стабильны участвующие в равновесии частицы. Отклонения от обратимости служат мерой нестабильности этих частиц в данной среде.

Данные ЦВА по потенциалам окисления кислоты и соответствующего сопряженного основания позволяют рассчитать показатель кислотности катион-радикала $pK_a(RH^+)$, образующегося при окислении кислоты, этот подход был предложен Бордвеллом в 1989 г.:

$$pK_a(RH^+) = pK_a(RH) - \frac{[E_{Ox}(R^-) - E_{Ox}(RH)] \cdot 23,06}{1,37},$$

где $E_{Ox}(RH)$ и $E_{Ox}(R^-)$ – потенциалы окисления кислоты и соответствующего сопряженного основания.

В ряде случаев применяют комбинирование ЦВА с другими, например, спектроскопическими методами, такими как ЭПР. Для этого электрохимическую ячейку помещают непосредственно в резонатор ЭПР-спектрометра, что позволяет получить спектр ЭПР ион-радикалов, генерированных методом ЦВА, либо радикалов, образующихся в результате фрагментации первоначальных ион-радикалов. Такая схема позволяет путем расшифровки спектра ЭПР получить ценную информацию о распределении спиновой плотности в короткоживущих радикалах и ион-радикалах.

3.7.2. Метод вращающегося дискового электрода с кольцом

В 1959 г. А.Н. Фрумкин и Л.Н. Некрасов предложили новый вид электрода – вращающийся дисковый электрод с кольцом. Вокруг дискового электрода концентрически расположен второй электрод в виде тон-

кого кольца (рис. 13). Диск и кольцо независимы, так как разделены тонкой прокладкой из изолирующего материала (например, тефлона), а механически они представляют единое целое и вращаются вокруг общей оси. Зазор $r_2 - r_1$ между диском и кольцом невелик – меньше 1 мм.

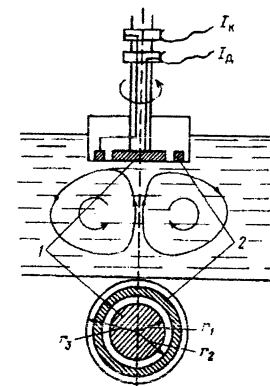


Рис. 13. Схема вращающегося дискового электрода с кольцом: 1 – дисковый электрод (ток I_d); 2 – кольцевой электрод (ток I_k)

На дисковом электроде протекает основная электрохимическая реакция. Продукты этой реакции затем вместе с потоком жидкости проходят мимо кольца и могут быть зафиксированы на нем при помощи токов восстановления или окисления. Таким образом, задача кольцевого электрода – количественное, а иногда и качественное определение продуктов реакции (промежуточных и конечных), образующихся на диске и переходящих в раствор; для этого на кольцо накладывают такой потенциал, при котором эти продукты электрохимически реагируют – восстанавливаются или окисляются.

Гидродинамическая теория конвективной диффузии позволяет точно рассчитать долю частиц, отбрасываемых от дискового электрода, которые достигают поверхности кольцевого электрода и вступают на ней в реакцию. Эта доля зависит от соотношения радиусов диска и кольца и обычно составляет около 40 %. Таким образом, по предельному току кольцевого электрода I_k можно судить о скорости образования продуктов реакции на дисковом электроде.

Если продукт реакции устойчив, то отношение тока на кольце I_k к току на диске I_d дает некоторый коэффициент N , который определяется только радиусами диска и кольца. Если же продукт реакции нестойкий

(это могут быть, например, ион-радикальные частицы), то отношение $I_k/I_d < N$, поскольку часть продукта за счет химических превращений оказывается электрохимически неактивной. Отношение I_k/I_d тем меньше, чем больше константа нестойкости и чем меньше скорость вращения электрода.

Метод ВДЭК полезен для установления химической природы электродной реакции и для количественных расчетов при протекании электродной реакции по нескольким параллельным путям.

Количественная теория ВДЭК на основе экспериментальной зависимости I_k/I_d от угловой скорости вращения электрода позволяет рассчитать константы нестойкости промежуточных продуктов (в том числе ион-радикалов) и выявить их природу. Такая информация оказывается чрезвычайно важной при изучении кинетики и механизма сложных многостадийных электрохимических реакций.

В частности, используя метод ВДЭК, можно рассчитать кинетические параметры катион-радикалов. Так, константу скорости мономолекулярного распада катион-радикала рассчитывают по уравнению Олбери–Брукенштайна:

$$k = \frac{w \left(\frac{N_{\text{эфф}}}{N_{\text{наб}}} - 1 \right)}{1,28 \left(\frac{v}{D} \right)^{1/3}},$$

где w – скорость вращения электрода (рад/сек); $N_{\text{эфф}}/N_{\text{наб}}$ – величина, обратная выходу по току (при этом $N_{\text{эфф}}$ представляет собой коэффициент эффективности прибора, $N_{\text{наб}}$ – наблюдаемый коэффициент эффективности прибора); v – коэффициент кинематической вязкости растворителя (см²/сек); D – коэффициент диффузии (см²/сек).

На основании значения константы скорости распада катион-радикала можно рассчитать его время полупревращения, которое для реакции, описываемой кинетическим уравнением первого порядка, связано с константой скорости соотношением:

$$t_{1/2} = \frac{2,303 \lg 2}{k}.$$

В целом, подводя итог краткому рассмотрению электрохимических методов, следует отметить, что в настоящее время они широко используются для генерирования свободных ион-радикалов и радикалов, для определения окислительно-восстановительных потенциалов свобод-

ных радикалов и их концентрации в растворе (по величине тока). При этом достоинством этой группы методов является высокая точность определения потенциалов (до 0,001 В) и концентраций. Методы ВДЭК и ЦВА позволяют надежно фиксировать короткоживущие активные парамагнитные частицы со временем жизни порядка миллисекунд. В этом смысле электрохимия служит хорошим и труднозаменимым дополнением к методу ЭПР, который пригоден лишь в тех случаях, когда парамагнитные частицы достаточно устойчивы или каким-либо способом стабилизированы. Особенно эффективны электрохимические методы именно в непосредственном сочетании (комбинировании) со спектроскопией ЭПР, как это было показано для метода ЦВА.

Представления о строении и структуре радикалов, характере различных радикальных реакций находятся в состоянии непрерывного развития, углубления и уточнения. Круг изучаемых радикальных реакций постоянно расширяется. Раскрытие радикального механизма многих хорошо известных реакций, как правило, не ведет к полному опровержению существующих теоретических воззрений, но предполагает более детальное рассмотрение отдельных стадий тех или иных процессов.

Следует еще раз подчеркнуть, что более глубокое проникновение в механизмы различных, в том числе радикальных, реакций имеет не только научный, но и практический интерес с точки зрения выработки новых подходов в вопросах прогнозирования и управления химическими процессами. Понимание этой взаимосвязи особенно важно для будущего инженера – специалиста в области химической технологии и биотехнологии.

Разумеется, в настоящем учебном пособии, ограниченном по объему, невозможно представить полный материал по всем классам свободных радикалов, методам их исследования и сферам применения химии радикальных частиц. Однако авторы надеются, что полученные студентами сведения будут способствовать более глубокому пониманию материала курса органической химии, дополнят их знания по физической и аналитической химии, физико-химическим методам анализа, расширят их представления об областях пересечения химии с другими естественными науками – физикой, биологией, медициной.

1. Нонхибел Д., Уолтон Дж. Химия свободных радикалов. М.: Мир, 1977. 606 с.
2. Нонхибел Д., Теддер Дж., Уолтон Дж. Радикалы. М.: Мир, 1982. 266 с.
3. Кошкин Л.В., Мусабеков Ю.С. Возникновение и развитие представлений об органических свободных радикалах. М.: Наука, 1967. 216 с.
4. Розанцев Э.Г., Шолле В.Д. Органическая химия свободных радикалов. М.: Химия, 1979. 344 с.
5. Охлобыстин О.Ю. Жизнь и смерть химических идей: Очерки по истории теоретической химии. М.: Наука, 1989. 192 с.
6. Климов Е.С., Охлобыстин О.Ю. Основные классы и реакции свободных радикалов. Орджоникидзе: СОГУ, 1986. 132 с.
7. Охлобыстин О.Ю., Климов Е.С. Введение в химию свободных радикалов. Орджоникидзе: СОГУ, 1984. 100 с.
8. Травень В.Ф. Органическая химия: В 2 т. М.: ИКЦ «Академкнига», 2004.
9. Марч Дж. Органическая химия: В 4 т. М.: Мир, 1987–1988.
10. Бучаченко А.Л., Вассерман А.М. Стабильные радикалы. М.: Химия, 1973. 408 с.
11. Походенко В.Д. Феноксильные радикалы. Киев: Наукова думка, 1969. 194 с.
12. Походенко В.Д., Белодед А.А., Кошечко В.Г. Окислительно-восстановительные реакции свободных радикалов. Киев: Наукова думка, 1977. 276 с.
13. Берберова Н.Т. Роль неорганических ион-радикалов в органических и неорганических реакциях // Соросовский образовательный журнал. 1999. № 1. С. 28–34.
14. Берберова Н.Т. Из жизни свободных радикалов // Соросовский образовательный журнал. 2000. № 5. С. 39–44.
15. Берберова Н.Т. Органические ион-радикалы // Соросовский образовательный журнал. 1999. № 5. С. 48–53.
16. Альтигулер С.А., Козырев Б.М. Электронный парамагнитный резонанс. М.: Физматгиз, 1961. 368 с.
17. Вилков Л.В., Пентин Ю.А. Физические методы исследования в химии. Резонансные и электрооптические методы. М.: Высшая школа, 1989. С. 54–86.
18. Денисов Е.Т., Саркисов О.М., Лихтенштейн Г.И. Химическая кинетика. М.: Химия, 2000. 568 с.
19. Эмануэль Н.М., Кнорре Д.Г. Курс химической кинетики. М.: Высшая школа, 1984. 463 с.
20. Ёсида К. Электроокисление в органической химии. Роль катион-радикалов как интермедиатов в синтезе. М.: Мир, 1987. 336 с.
21. Прайер У. Свободные радикалы. М.: Атомиздат, 1970. 335 с.
22. Жданов Р.И. Иминоксильные радикалы в химии и биологии. М.: Знание, 1973. 64 с.
23. Дорохова Е.Н., Прохорова Г.В. Аналитическая химия. Физико-химические методы анализа. М.: Высшая школа, 1991. 256 с.

Надежда Титовна БЕРБЕРОВА
Константин Петрович ПАЩЕНКО

ВВЕДЕНИЕ В ХИМИЮ СВОБОДНЫХ РАДИКАЛОВ

Учебное пособие

Начальник информационно-издательского центра Ж.Г. Алексеева
Директор издательства А.В. Гречкин
Редактор Н.А. Долина
Компьютерная верстка А.В. Калмыкова
Дизайн обложки Л.В. Алексеева

Подписано в печать 29.04.05. Формат 60×84/16.
Гарнитура Times New Roman. Усл. печ. л. 7,91. Уч.-изд. л. 6,33.
Тираж 200 экз. Заказ 264.
Информационно-издательский центр АГТУ.
414025, Астрахань, Татищева, 16.