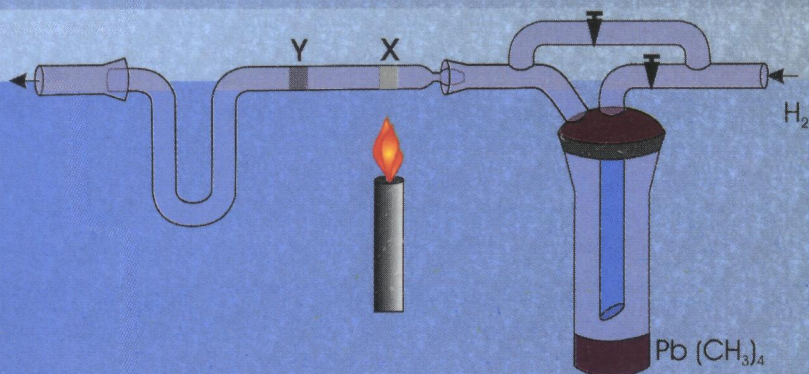




Н.Т. БЕРБЕРОВА
К.П. ПАЩЕНКО

ВВЕДЕНИЕ В ХИМИЮ СВОБОДНЫХ РАДИКАЛОВ



АСТРАХАНСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ
ЮЖНЫЙ НАУЧНЫЙ ЦЕНТР РАН

Н.Т. Берберова
К.П. Пашенко

ВВЕДЕНИЕ В ХИМИЮ СВОБОДНЫХ РАДИКАЛОВ

Учебное пособие

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

АСТРАХАНЬ
2005

УДК 541.515:547.1(075)

ББК 24.213.7я7

Б 48

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

Берберова Н.Т., Пашенко К.П.

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

ISBN 5-89154-147-5

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

Для студентов вузов специальностей химического и биологического профиля.

УДК 541.515:547.1(075)
ББК 24.213.7я7

ISBN 5-89154-147-5

© Берберова Н.Т., Пашенко К.П., 2005

© Астраханский государственный
технический университет, 2005

ОГЛАВЛЕНИЕ

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

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

ПРЕДИСЛОВИЕ

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

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

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.

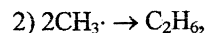
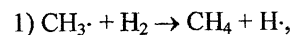
Панет идентифицировал метильный радикал выделением продукта снятия цинкового зеркала $Zn(CH_3)_2$ и определением его температур кипения и плавления.

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:

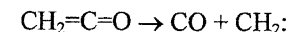


сравнительная интенсивность которых зависит от концентрации радикалов и температуры. Небольшая концентрация радикала и нагревание уменьшают образование этана и благоприятствуют получению метана. Применением инертного газа в качестве носителя исключается реакция образования метана, а увеличение температуры 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.

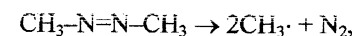
Метод зеркал вслед за Панетом был применен в работах многими другими исследователями. В частности, он был использован как способ идентификации нестабильных радикалов: по строению образующихся в ходе реакции с металлом металлалкилов MeR_n можно сделать вывод о строении исходных радикалов.

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).

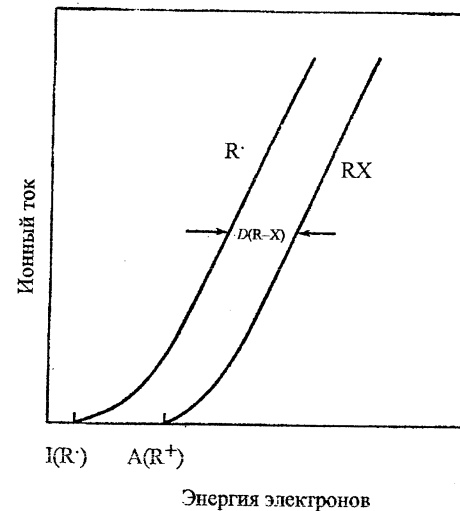


Рис. 5. Кривая эффективности ионизации

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:

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

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.