

Теоретические основы органической ХИМИИ

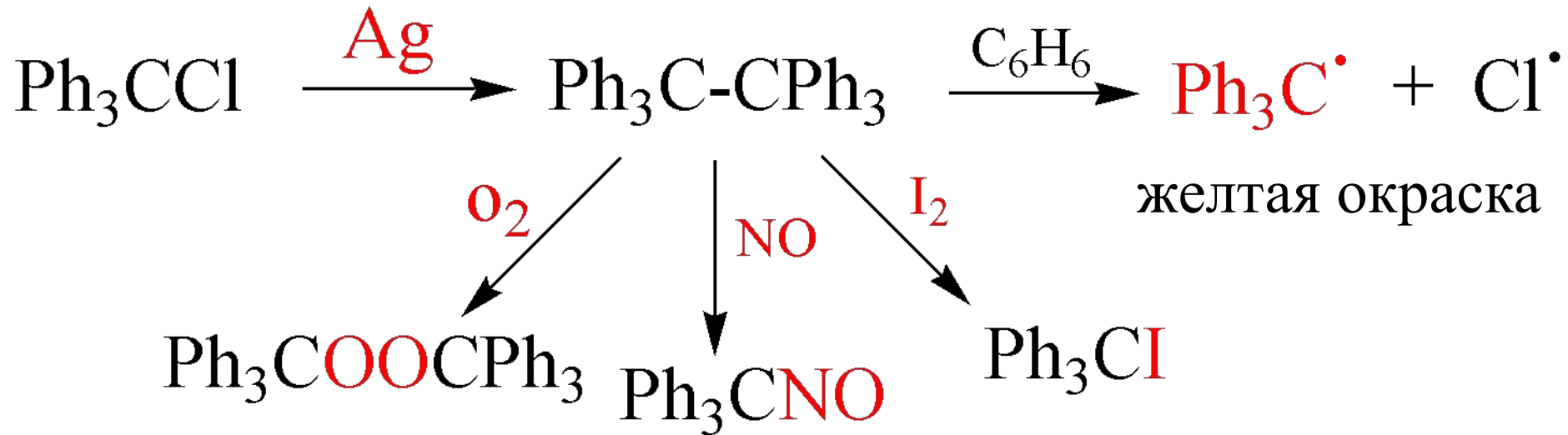
Строение и свойства свободных радикалов

Лекция 24
(электронно-лекционный курс)

Проф. Бородкин Г.И.

Свободные радикалы

Гомберг, 1900 г



При 0°C степень
диссоциации
в бензоле 5%

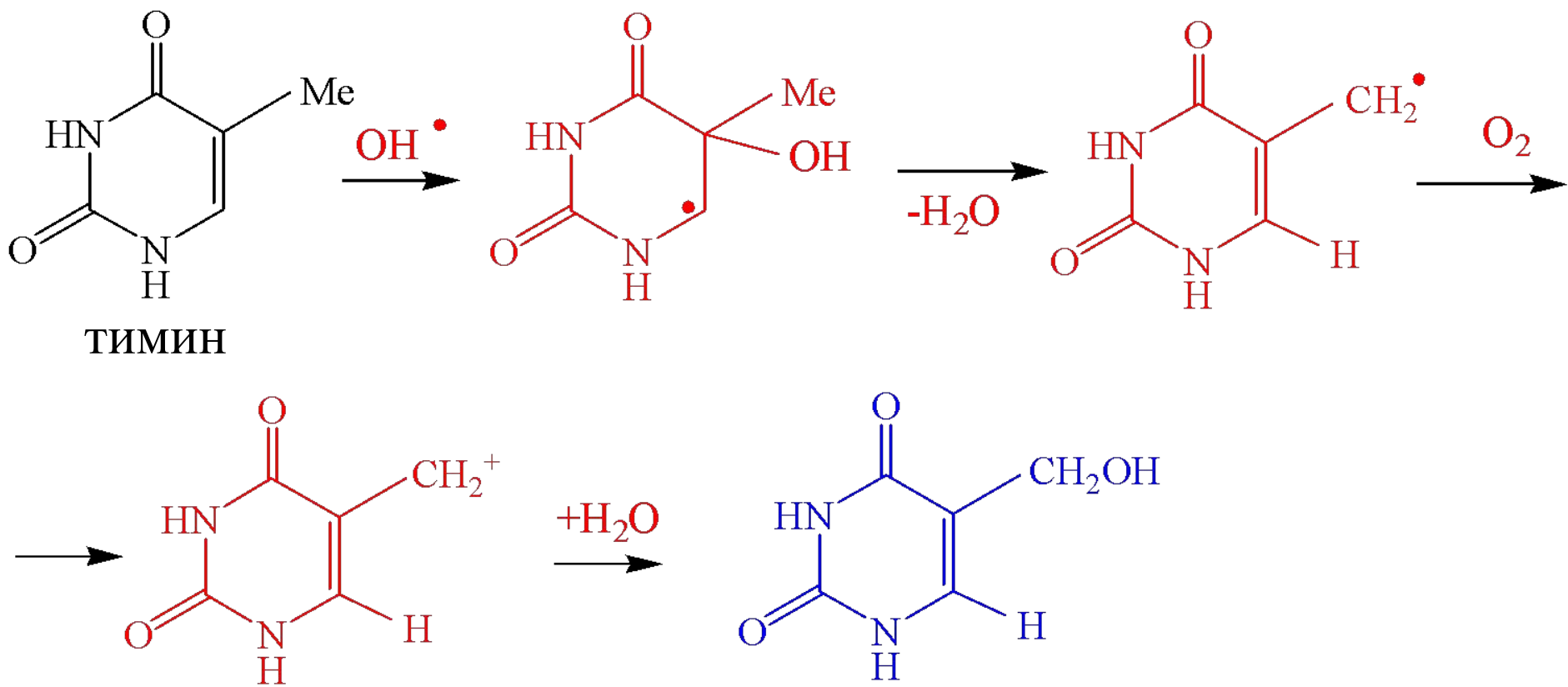
OH^\cdot , RO_2^\cdot , OH^\cdot - эндогенные повреждающие агенты

Свободно-радикальная теория старения

OH^\cdot реагирует с биомолекулами с диффузионными скоростями

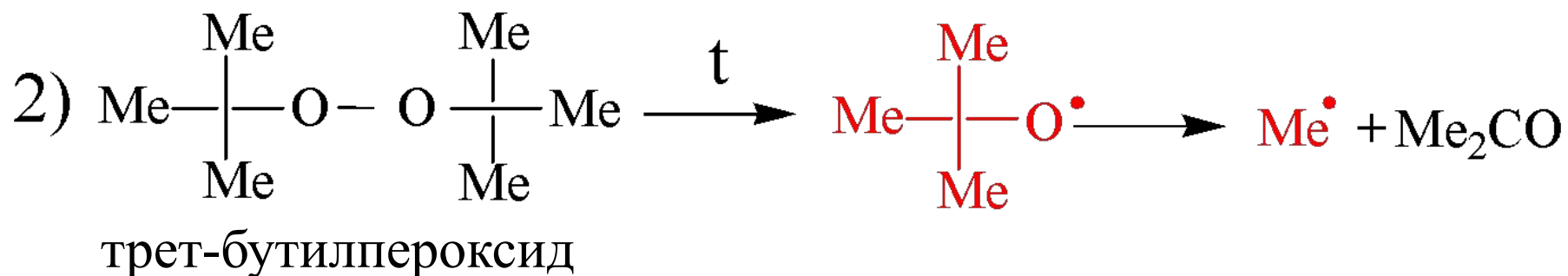
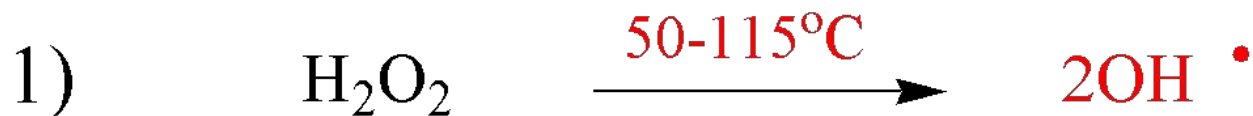
Увеличение O_2 в атмосфере сокращает жизнь дрозофилы

Химические геропротекторы – вещества, уменьшающие скорость старения живых клеток

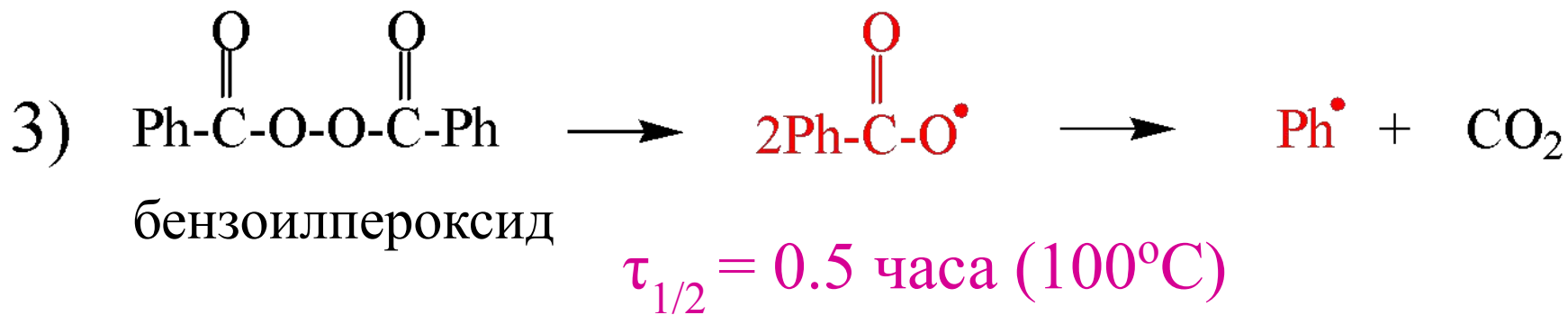


Методы генерации

1. Термические

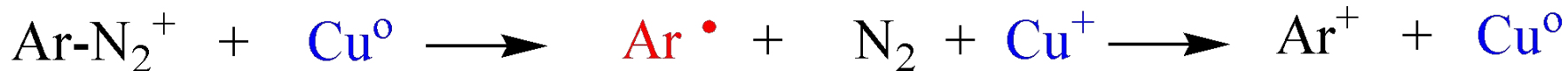
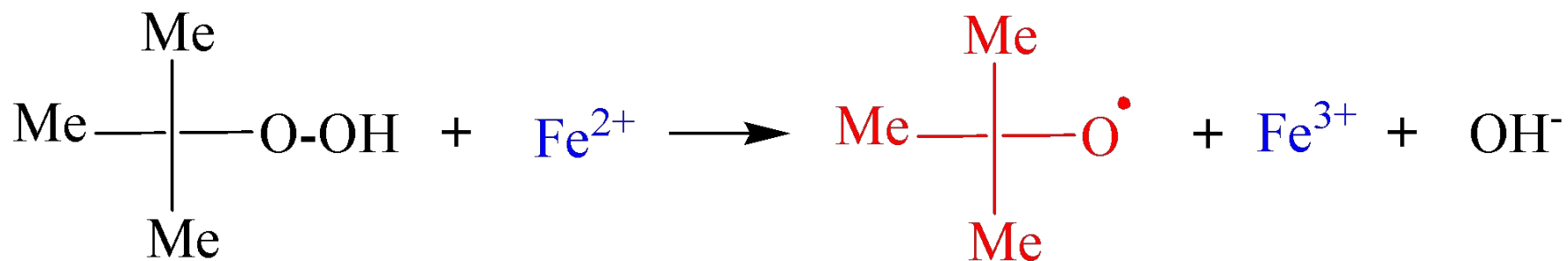


$$\tau_{1/2} = 2 \text{ часа (140}^\circ\text{C); 35 сек. (180}^\circ\text{)}$$

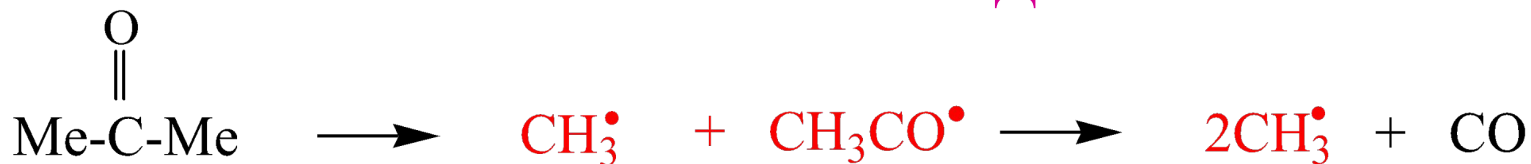


$$\tau_{1/2} = 0.5 \text{ часа (100}^\circ\text{C)}$$

2. Каталитические методы



3. Фотохимические методы



Квантовый выход = $\frac{\text{число прореагировавших молекул}}{\text{число погашенных квантов}}$

$$\lambda = 254 \text{ нм} \quad \varphi = 1$$

$$313 \text{ нм} \quad \varphi =$$

4. Радиационно-химические методы

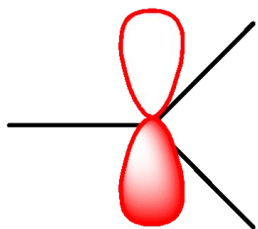


5. Электрохимические методы

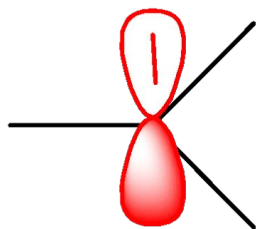
Анодное окисление



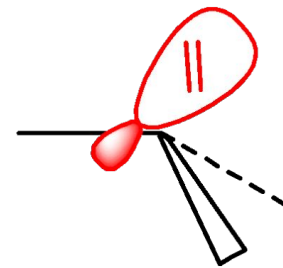
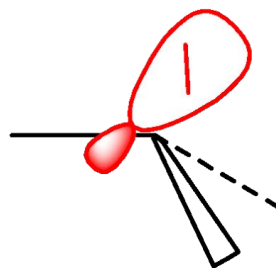
Алкильные радикалы



катион sp^2



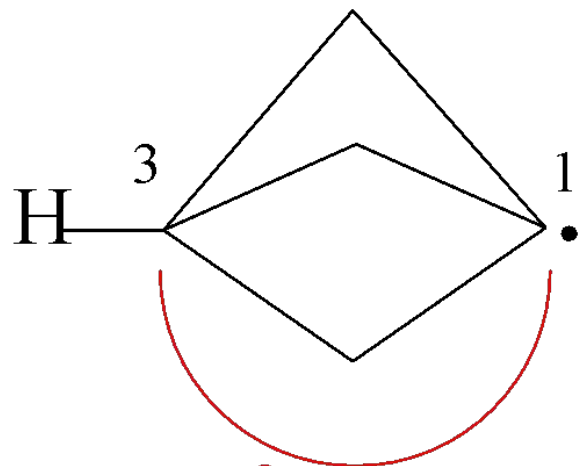
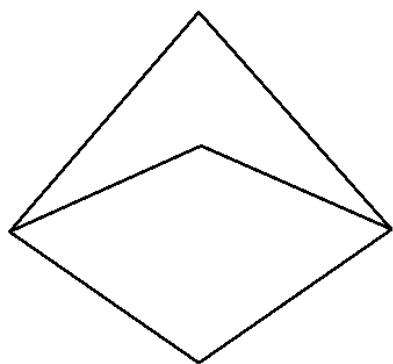
радикал sp^2, sp^3



анион sp^3

	a_H	a_C	
$CH_3\cdot$	23G	38.5G	sp^2 π -типа
$CH_2F\cdot$	21.1G	54.8G] sp^2, sp^3
$CHF_2\cdot$	22.2G	148.8G	
$CF_3\cdot$		271.6G	sp^3

Циклоалкильные радикалы

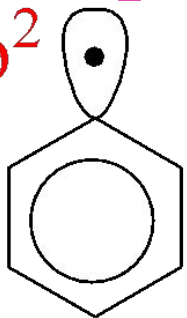


$$a_{\text{H}}^3 = 69.6\text{G} !!!$$

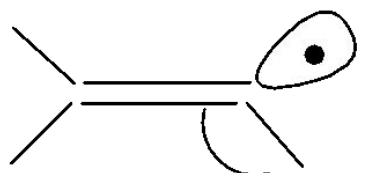
$$a(\text{CH}_2) = 1,2\text{G}$$

Арильные и винильные радикалы

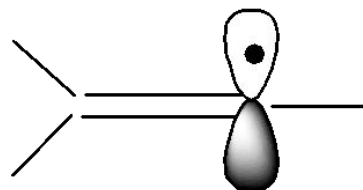
sp^2 0.99



π -радикал



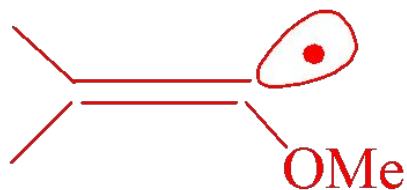
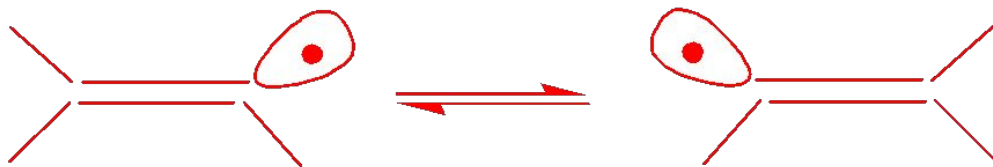
140-150°



π -радикал

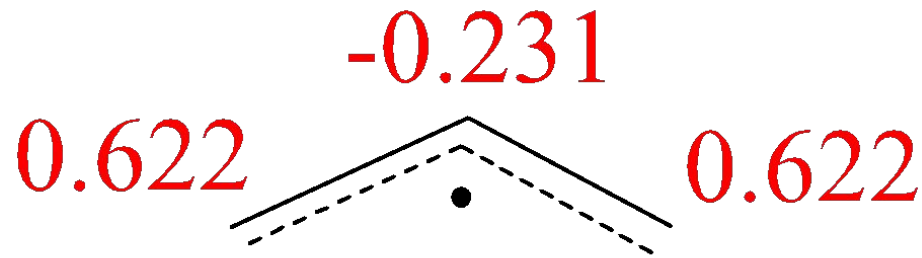
Динамика по ЭПР

$k_{-180}^{\circ} \sim 10^{10} \text{ сек}^{-1}$

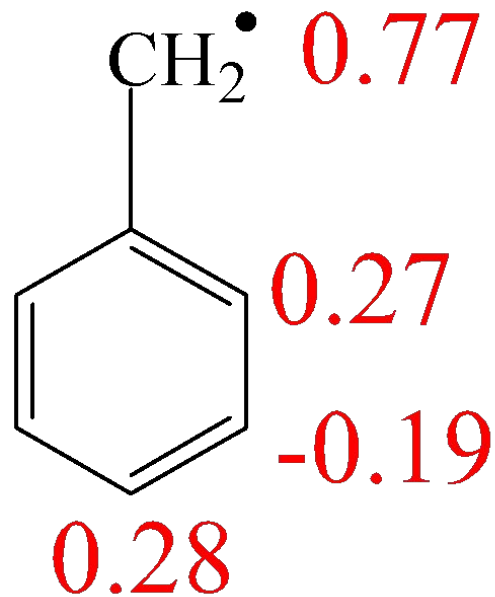


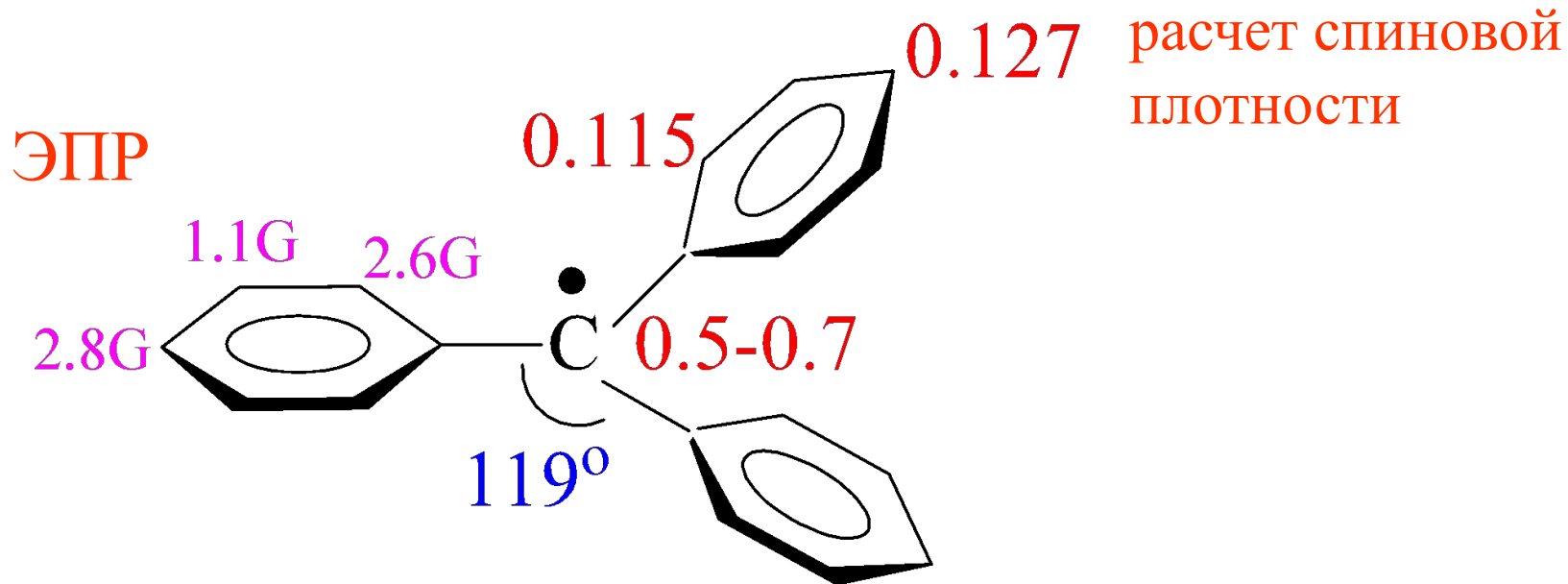
устойчива изогнутая форма

Аллильные и бензильные радикалы



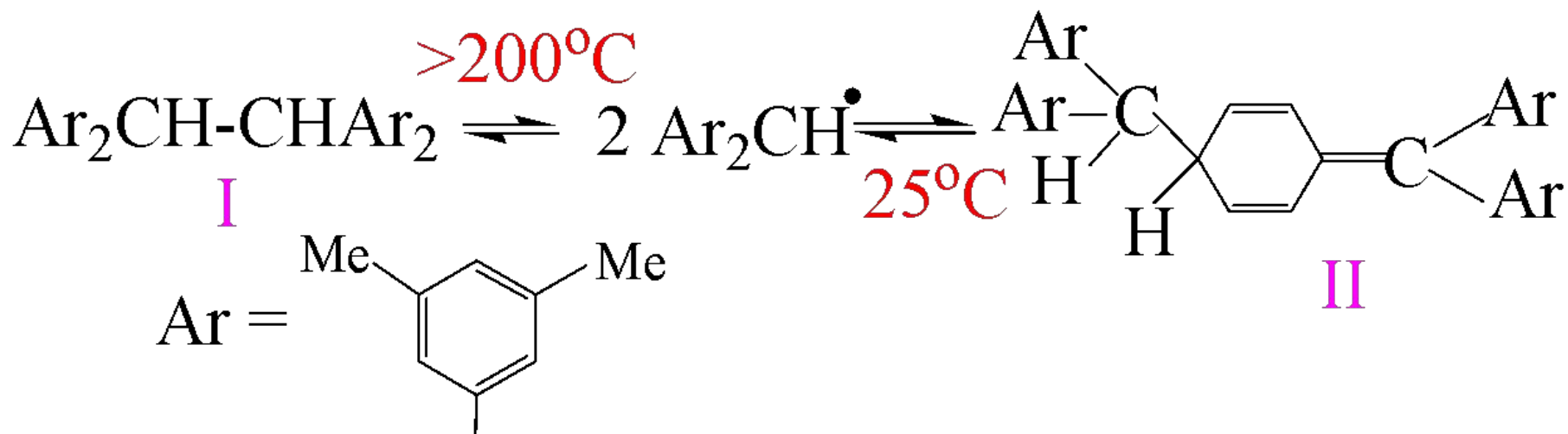
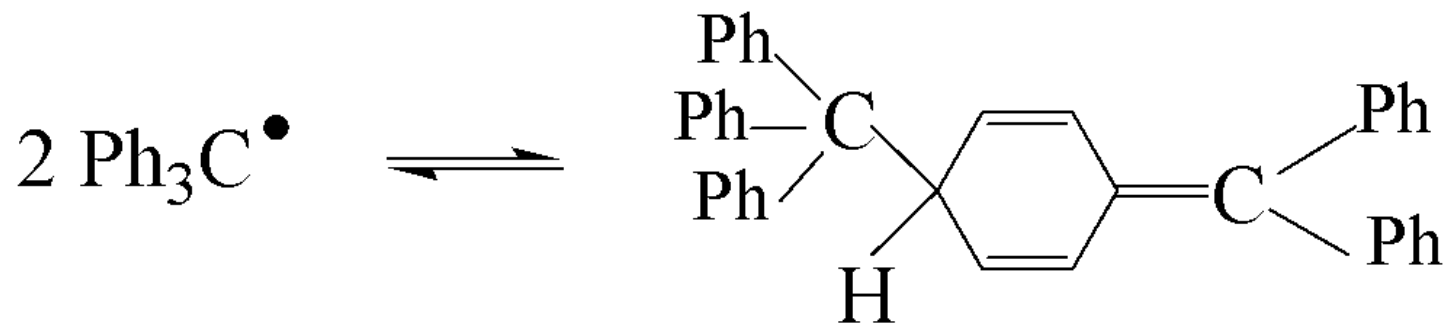
Расчет
по Хартри-Фоку





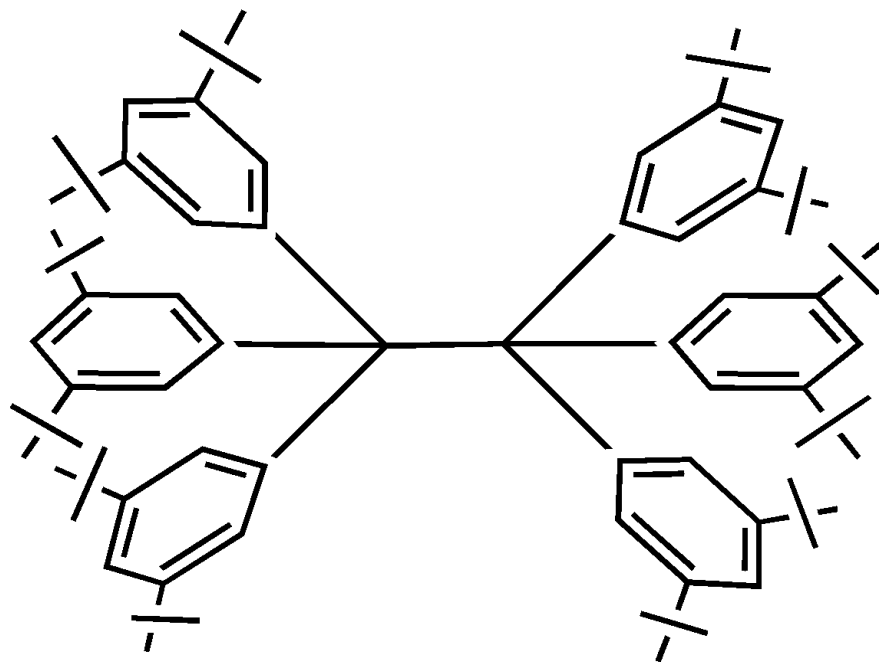
Дифракция электронов: пропеллер, кольца повернуты на 40-45°, p-орбитали C[•] и Ph некопланарны и перекрывание неполное

Lankamp, Nauta, Maclean, 1968



Гекса(3,5-ди-т-бутилфенил)этан

Стерическое
сжатие (диспер. взм.)



Стабилен,
т. пл. 214 °С,
X-ray

B. Kahr, D. van Engen, K. Mislow,
J. Am. Chem. Soc. 1986, 108,
8305 – 8307; Ang.Chem,Int. 2011_12639 (DFT)



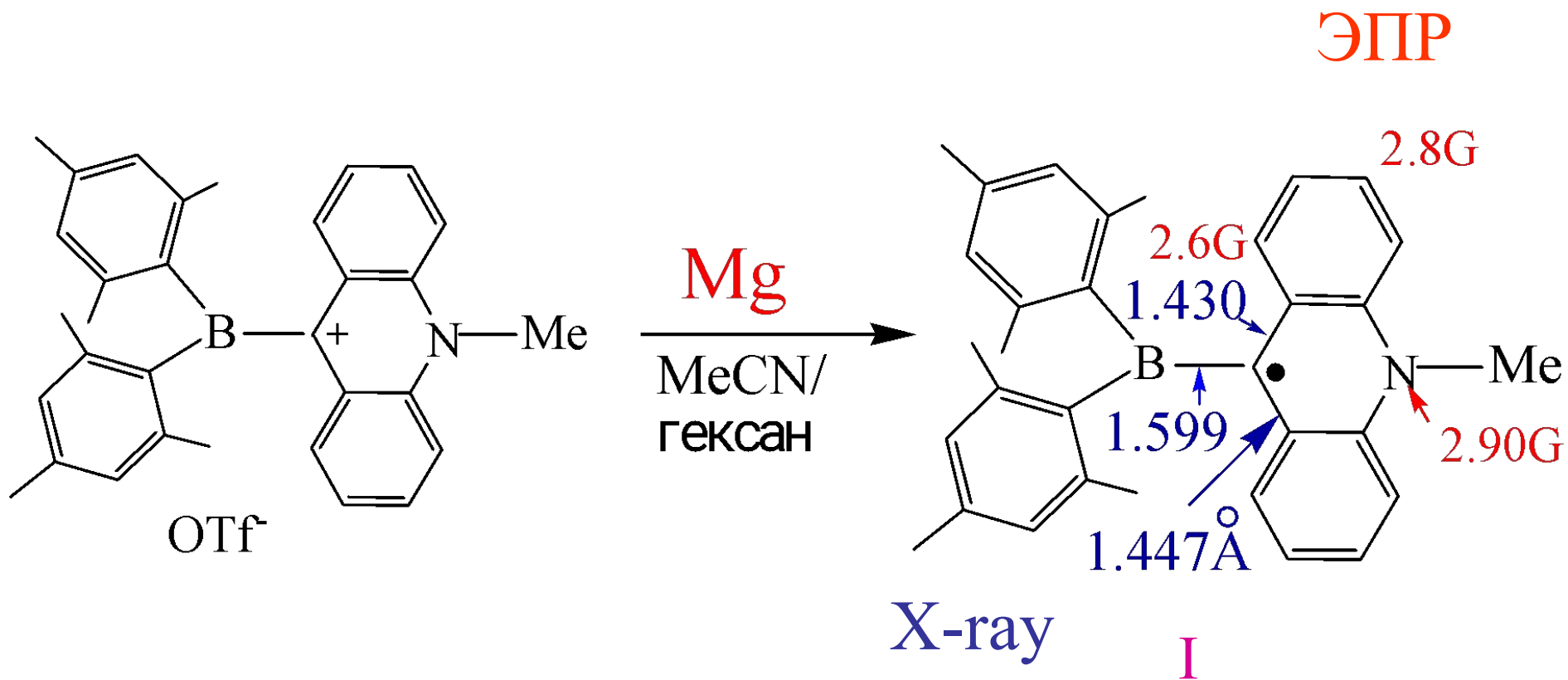
R = Alk, Ar

R = CF₃

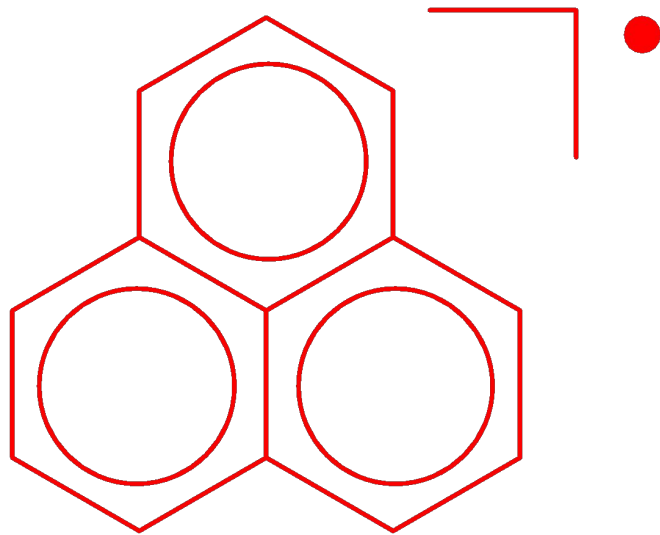
Есв. = 13.7 ккал/моль !!!

Устойчивые радикалы π-типа

К. Schlosser et al. JACS 1979, 6283



Ang. Chem. Int 2003, 1723



$$a_{\text{H}}^1 = 6.2\text{G}$$
$$a_{\text{H}}^2 = 2\text{G}$$

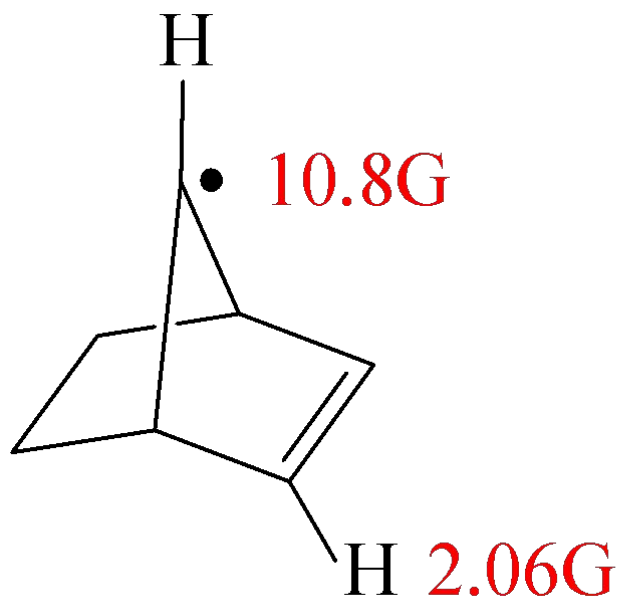
$$g = 2.0018$$

Стабилен несколько месяцев

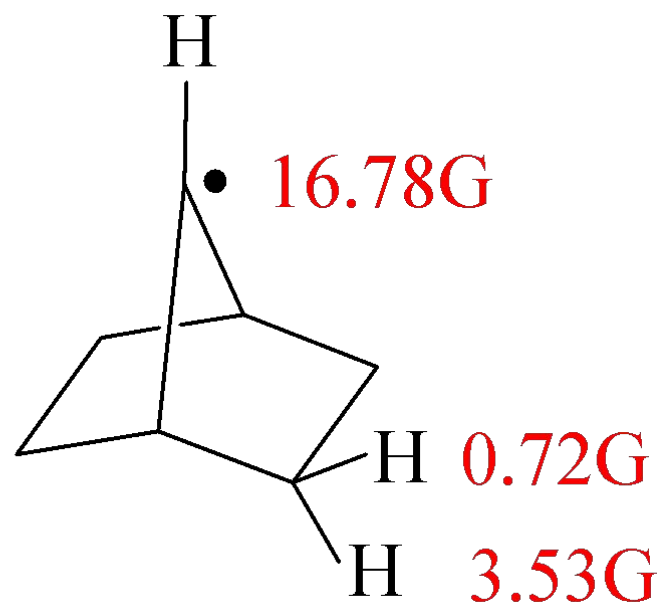
Из природных апатитов при 300-450°C

ЖСХ 2010, 788

Неклассические взаимодействия



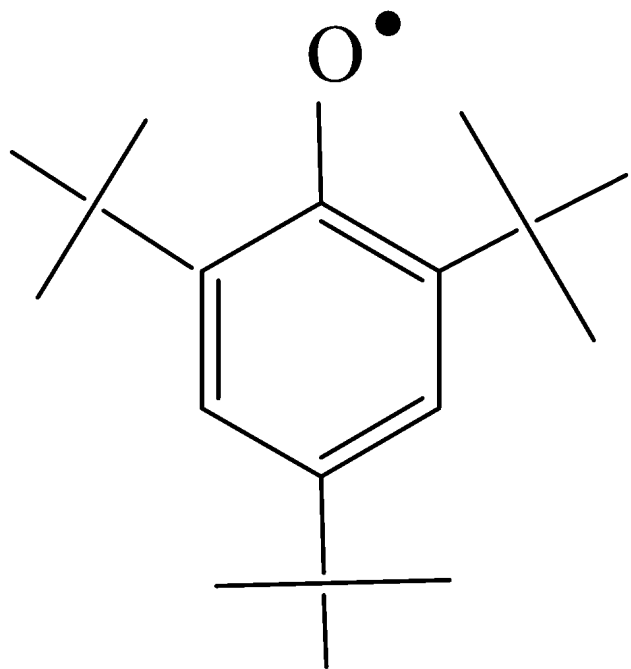
I



$$(0.72 + 3.53)/2 = 2.12$$

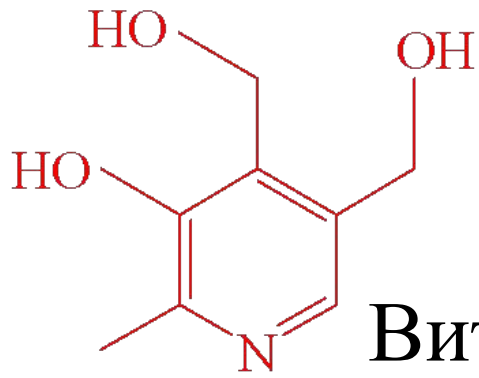
Близок по строению
к классической структуре

Кинетическая устойчивость радикалов



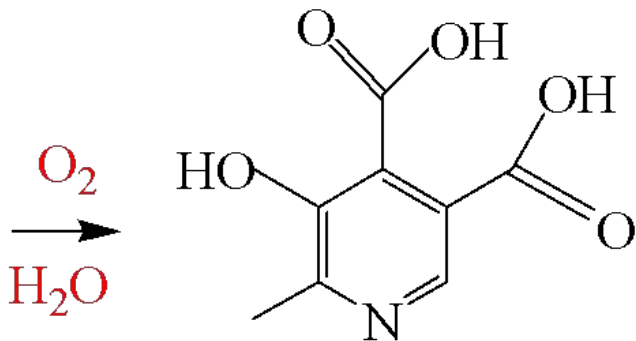
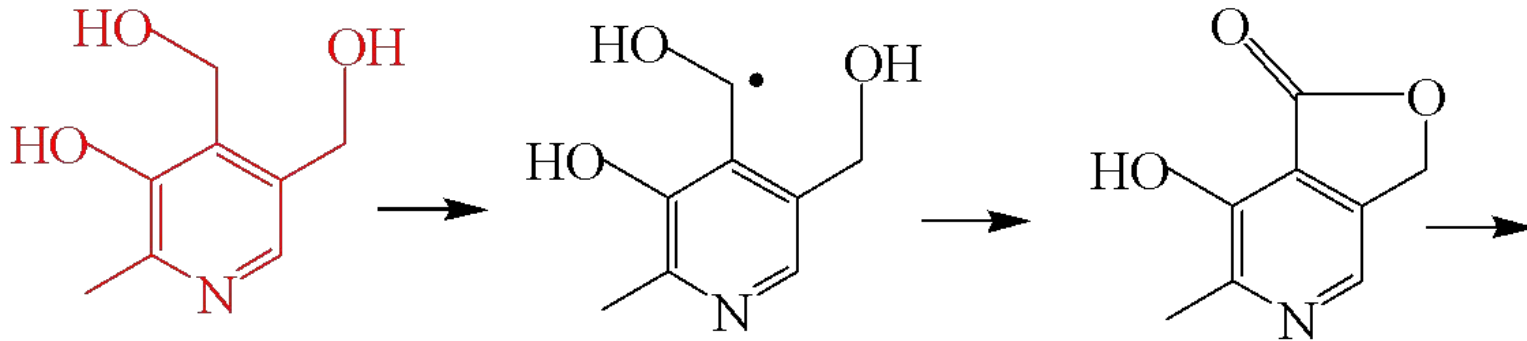
Определяется энергией
ВЗМО и стерической
доступностью радикального
центра

Антиоксиданты



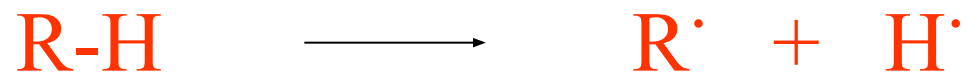
(OH·, OOH·, O₂^{-·})

Витамин В₆



J. Phys. Chem. B **2009**, 9629

Термодинамическая устойчивость



RH $E_{св.}$ ккал/моль

Ph-H 112

$CH_2=CH-H$ 104

CH_3-H 104

Et-H 98

T-Bu-H 91

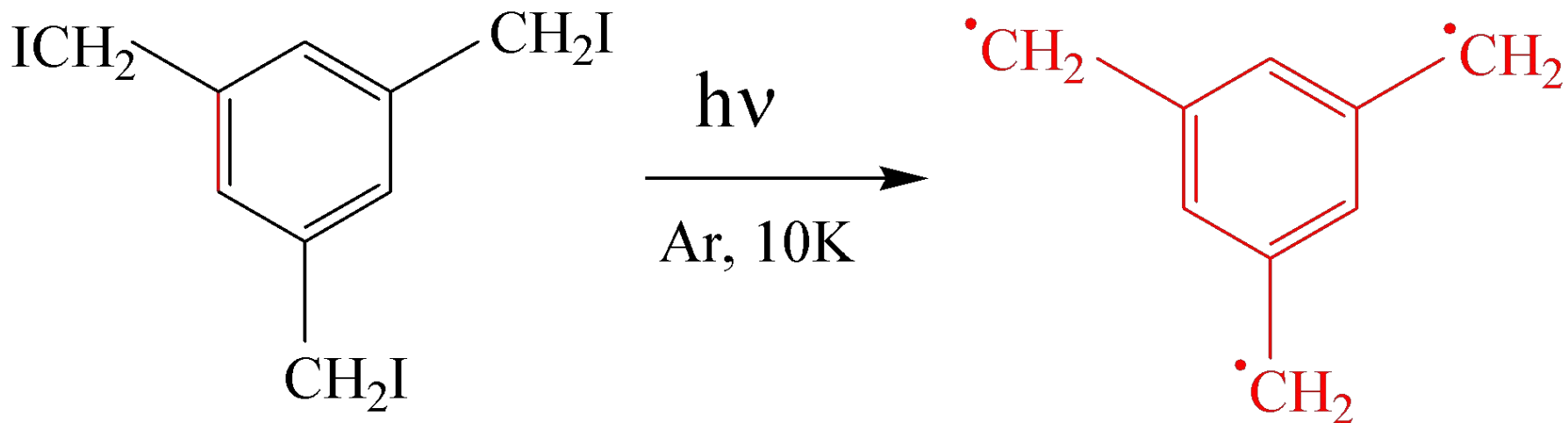
$CH_2=CH-CH_2-H$ 88

$PhCH_2-H$ 85

$Ph\cdot > \text{винил} > Me\cdot >$

$Et\cdot > t-Bu\cdot > \text{бензил} \sim$
аллил

Высокоспиновые системы



для органических магнитных
материалов

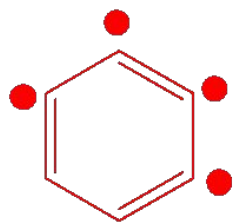
ЭПР $g = 2.0023$

ИКС 615, 727,
814 cm^{-1}

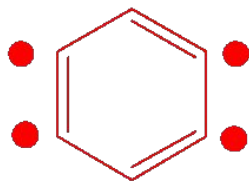
Расчет UB B3LYP/
6-311 + G(d,p)

Ang. Chem. Int. **2010**, 7277

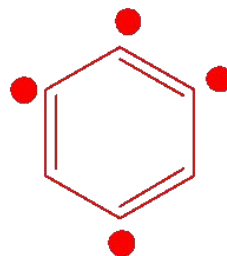
$\sigma, \sigma, \sigma, \sigma$ -Радикалы (бенздиины)



1

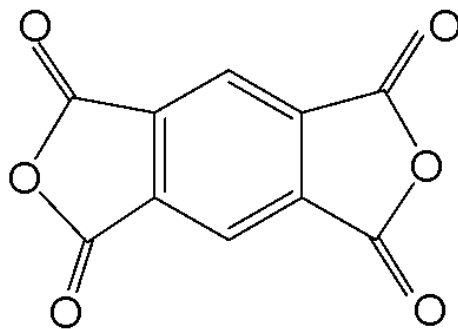
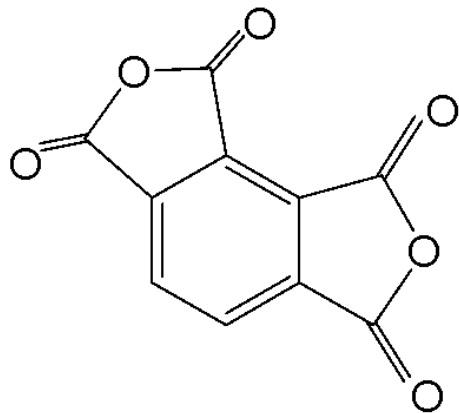


2



3

↑
Пиролиз



PMX (Hoffman et al.,
JACS 1969, 2590)

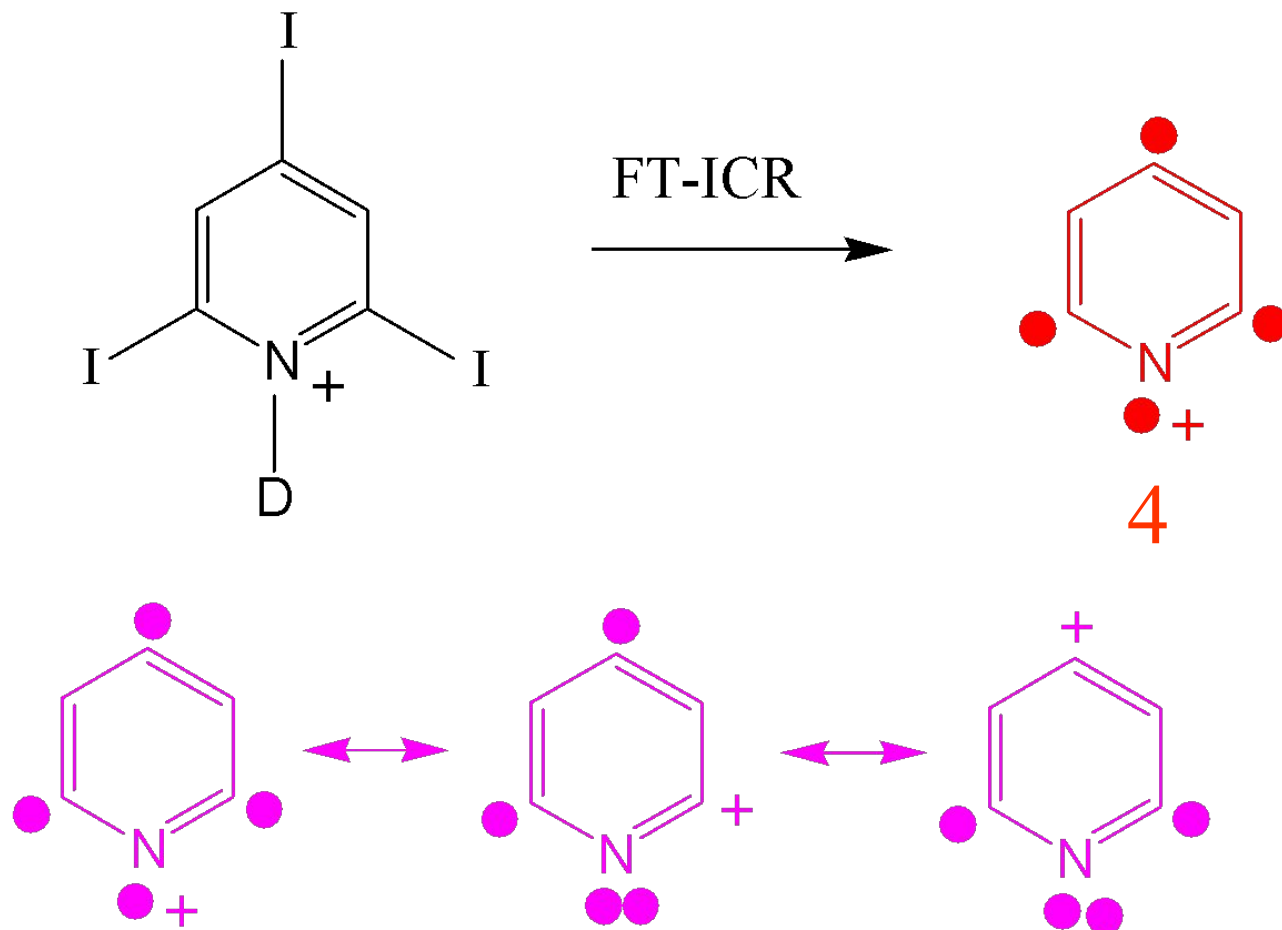
CSSD(T)/6-31G**
(Yabe et al., Phys.ChemChemPhys.
1986, 75)

3 стабильнее, чем 1,
2;

Взаимопревращение



Meyerson et al. J. Org. Chem. 1966, 3307



Нет радикальных реакций с I_2 , $CH_2=CH-CH_2I$
 (Kenttamaa et al., JACS **2011**, 1926)