

# Теоретические основы органической ХИМИИ

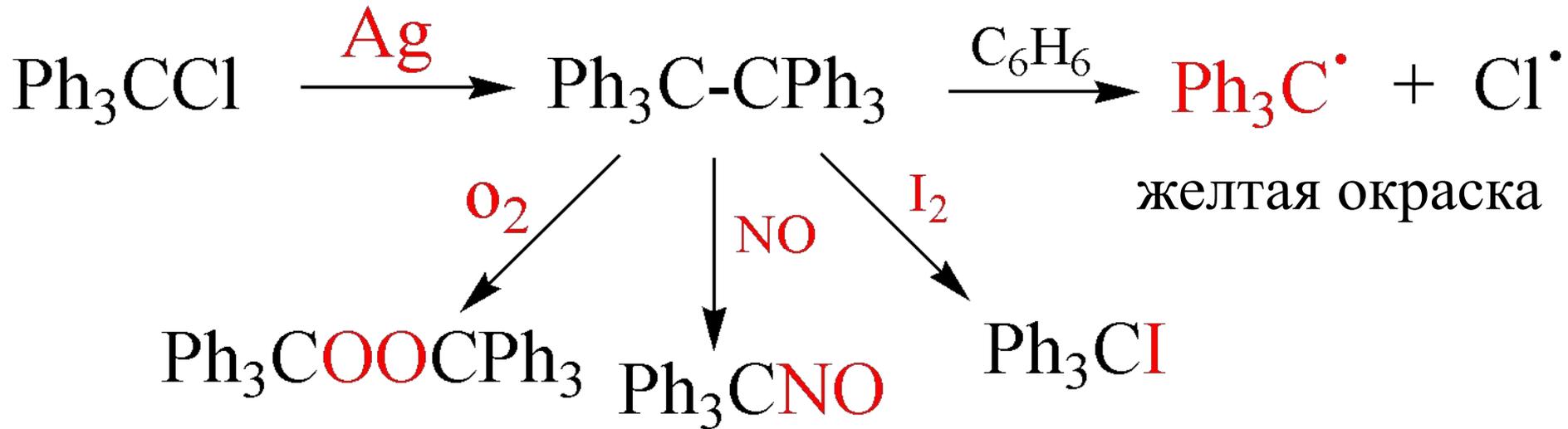
## Строение и свойства свободных радикалов

Лекция 24  
(электронно-лекционный курс)

Проф. Бородкин Г.И.

# Свободные радикалы

Гомберг, 1900 г



При 0°C степень  
диссоциации  
в бензоле 5%

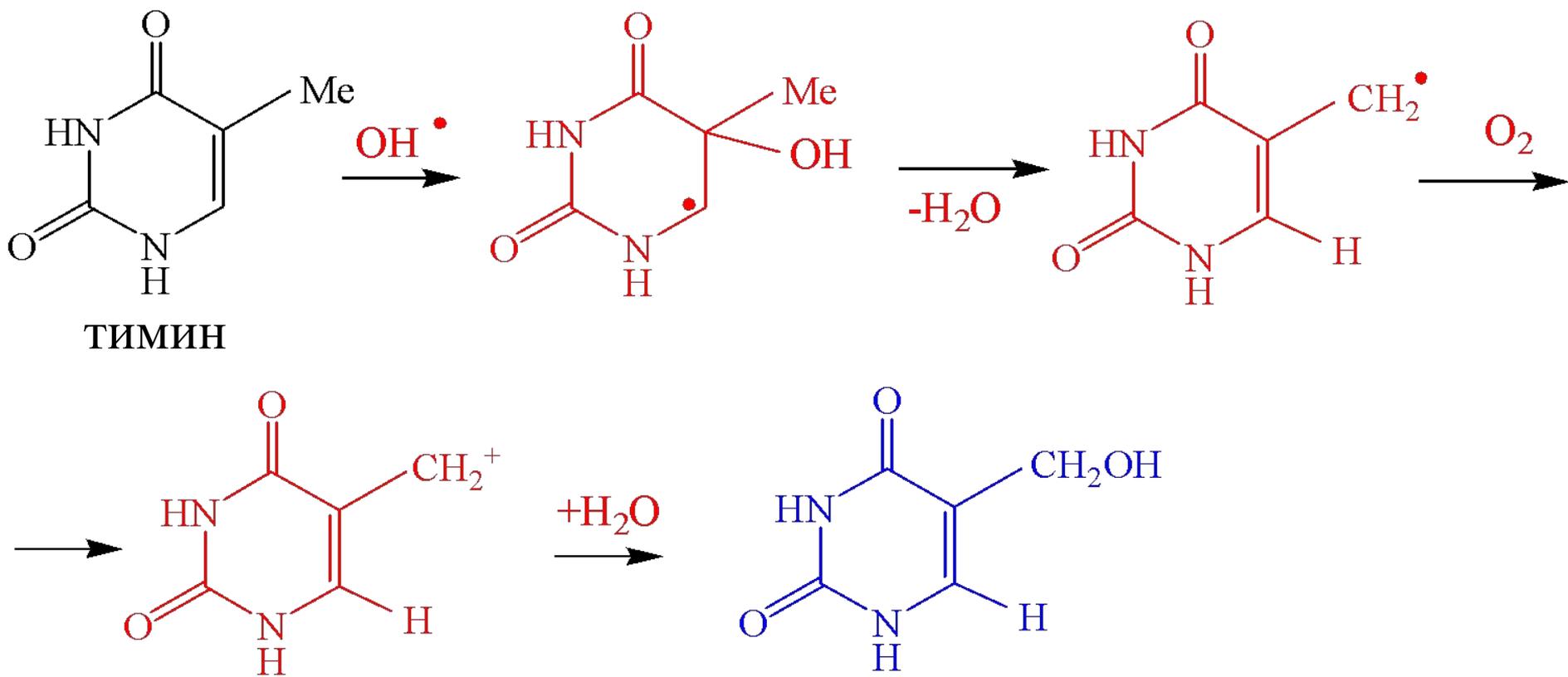
$\text{OH}^\cdot$ ,  $\text{RO}_2^\cdot$ ,  $\text{OH}^\cdot$  - эндогенные повреждающие агенты

## Свободно-радикальная теория старения

$\text{OH}^\cdot$  реагирует с биомолекулами с диффузионными скоростями

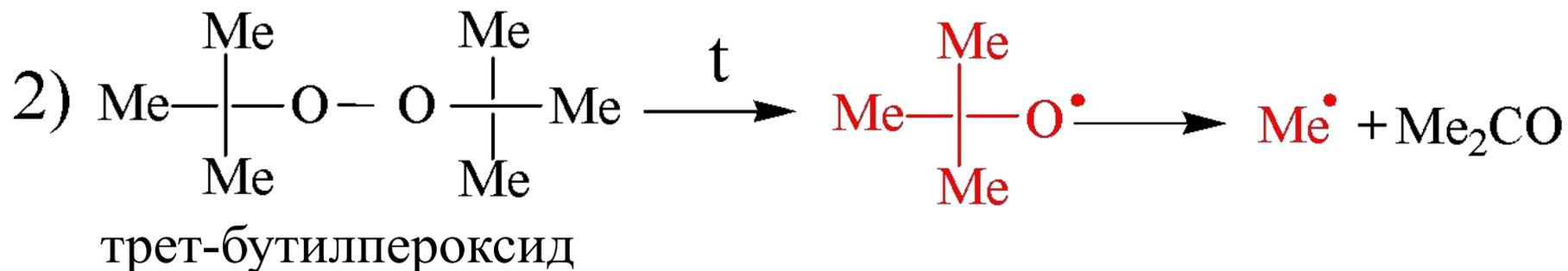
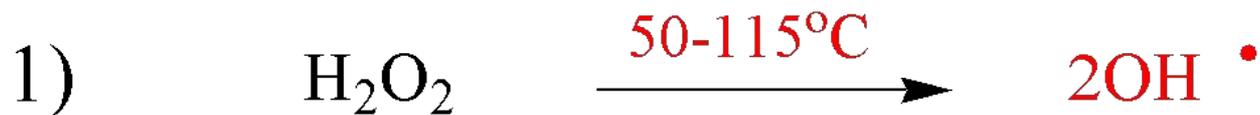
Увеличение  $\text{O}_2$  в атмосфере сокращает жизнь дрозофилы

Химические геропротекторы – вещества, уменьшающие скорость старения живых клеток

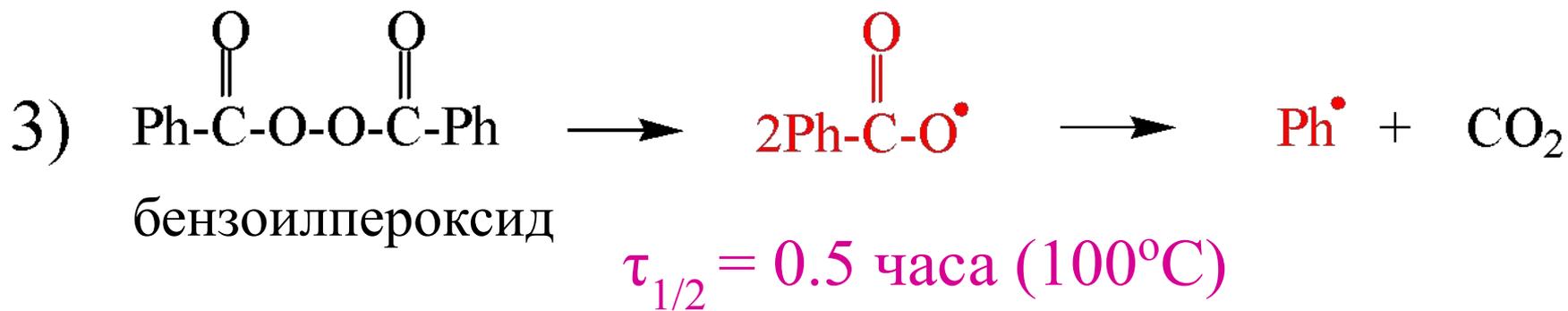


# Методы генерации

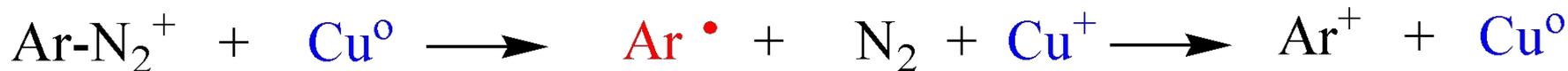
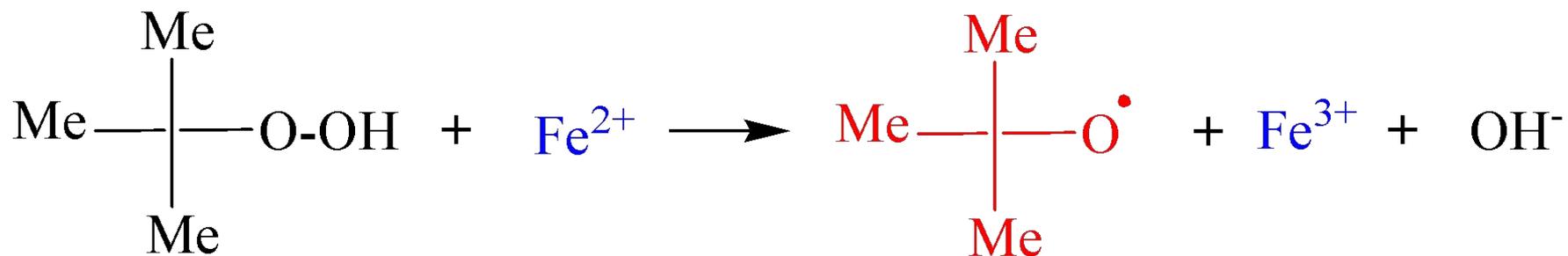
## 1. Термические



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



## 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

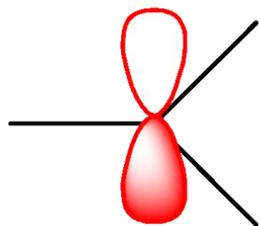


## 5. Электрохимические методы

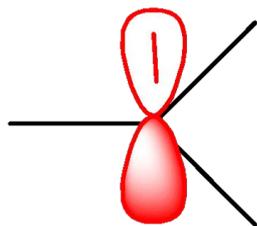
Анодное окисление



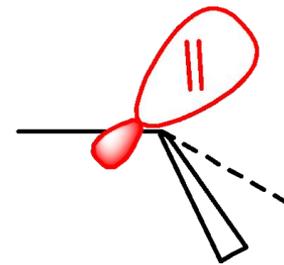
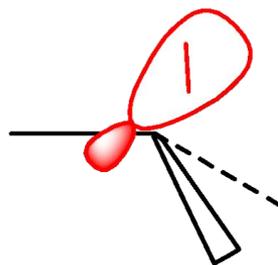
# Алкильные радикалы



катион  $sp^2$



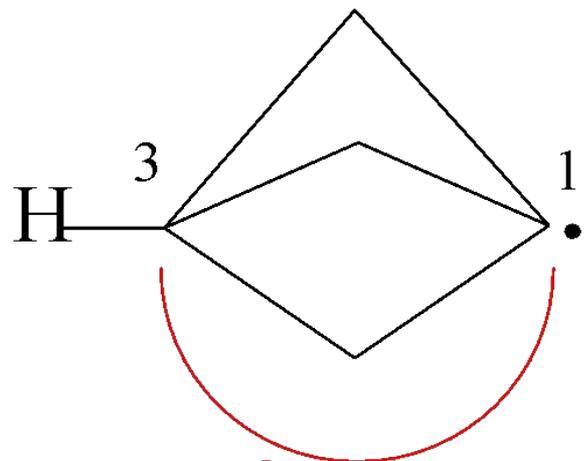
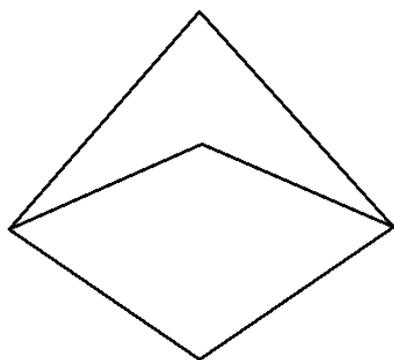
радикал  $sp^2, sp^3$



анион  $sp^3$

	$a_H$	$a_C$	
$CH_3\cdot$	23G	38.5G	$sp^2$ $\pi$ -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

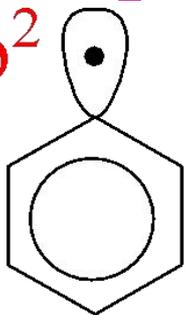


$$a_{\text{H}}^3 = 69.6\text{G} !!!$$

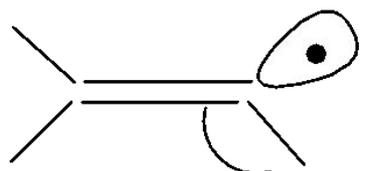
$$a(\text{CH}_2) = 1,2\text{G}$$

# Арильные и винильные радикалы

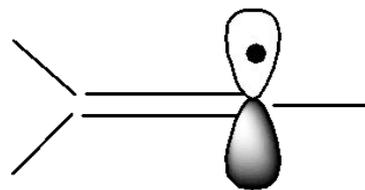
$sp^2$  0.99



$\pi$ -радикал



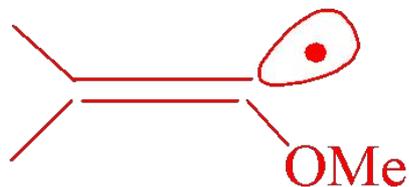
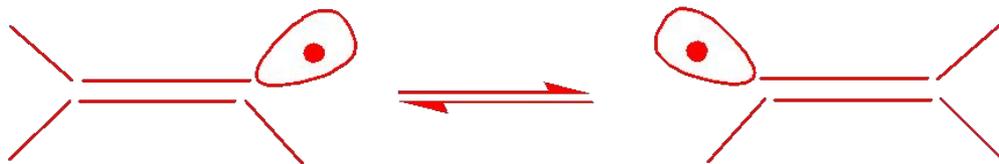
$140-150^\circ$



$\pi$ -радикал

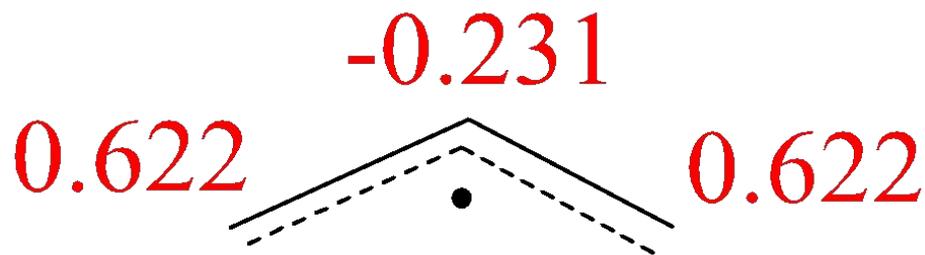
Динамика по ЭПР

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

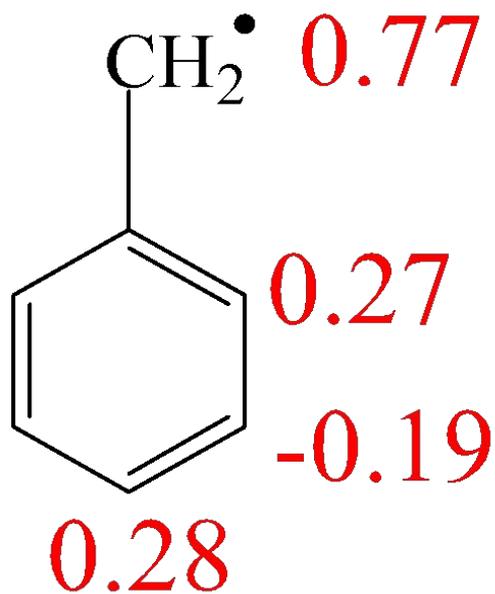


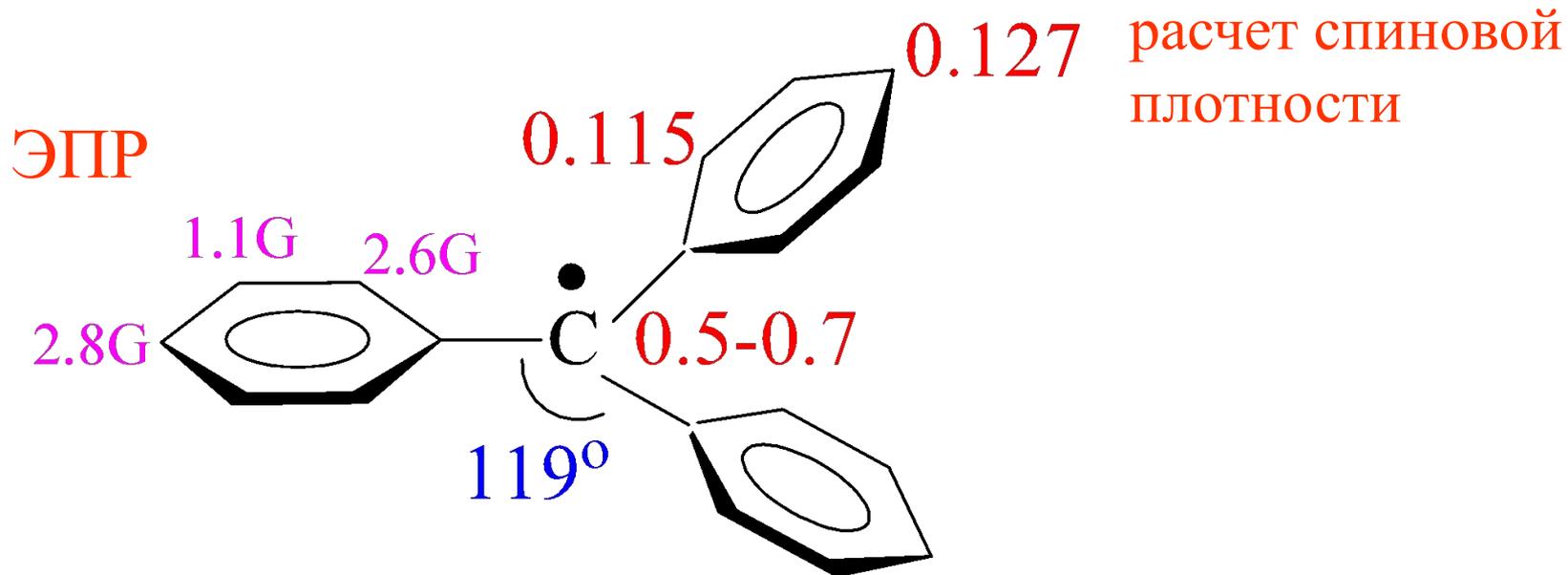
устойчива изогнутая форма

# Аллильные и бензильные радикалы



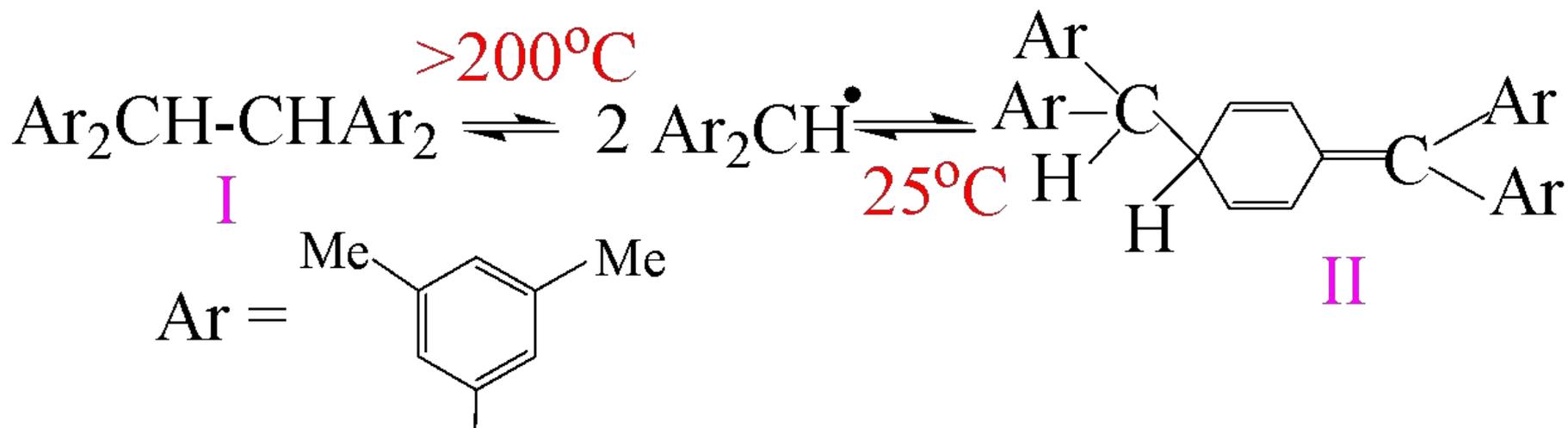
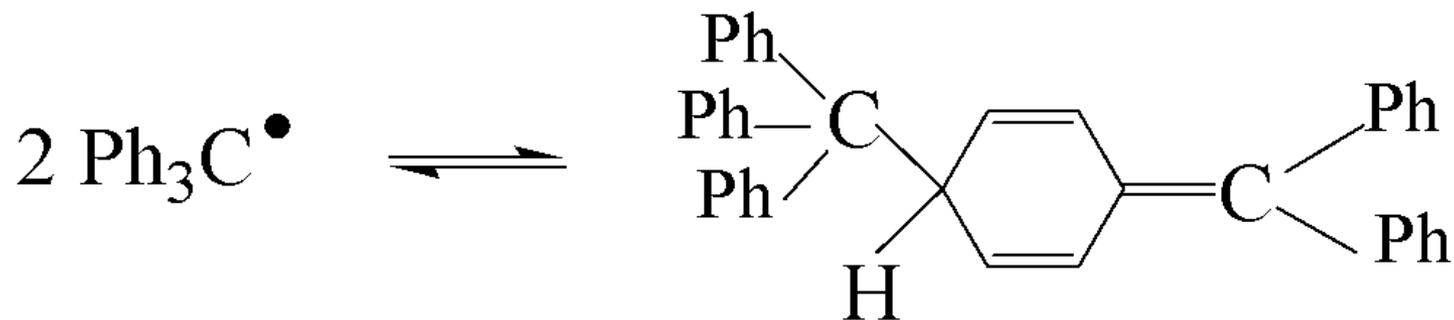
Расчет  
по Хартри-Фоку





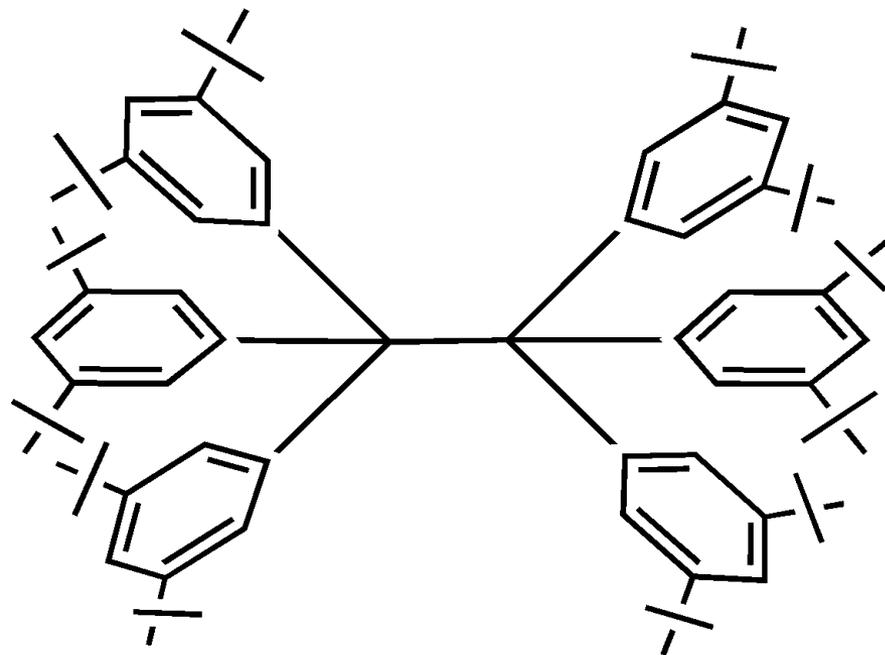
Дифракция электронов: пропеллер, кольца повернуты на 40-45°, p-орбитали C<sup>•</sup> и Ph некопланарны и перекрывание неполное

# 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)



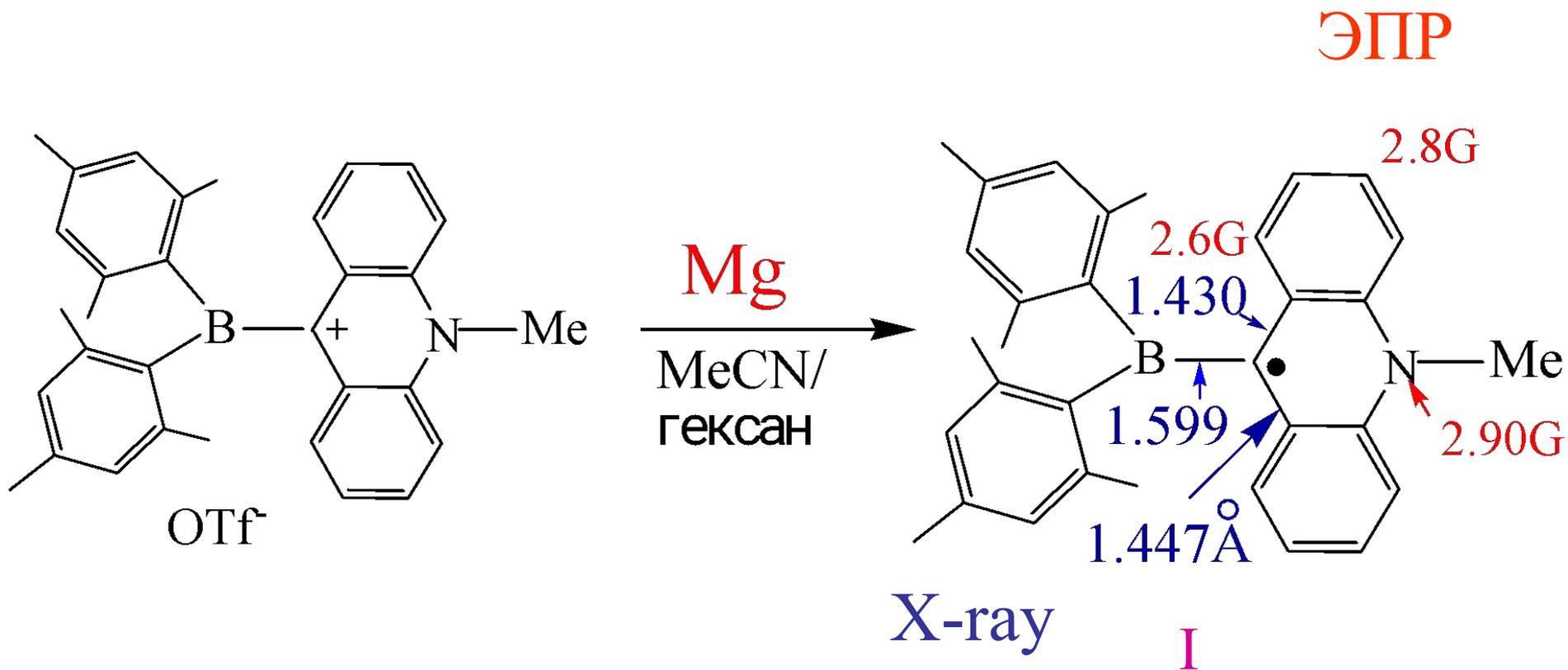
R = Alk, Ar

R = CF<sub>3</sub>

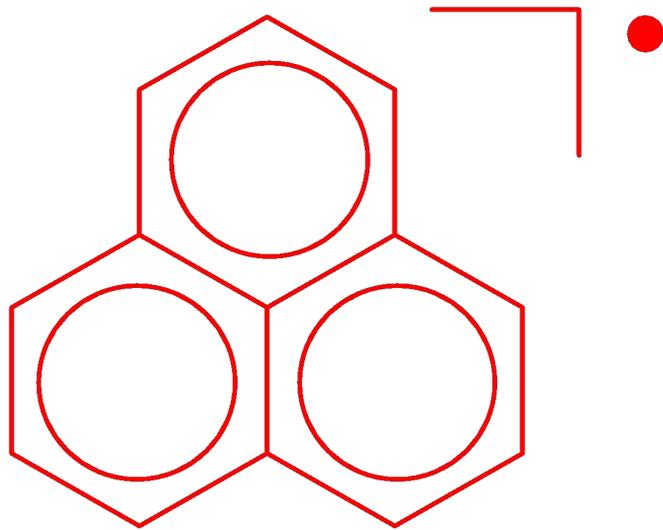
Есв. = 13.7 ккал/моль !!!

# Устойчивые радикалы $\pi$ -типа

К. Schlosser et al. JACS 1979, 6283



Ang. Chem. Int 2003, 1723



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

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

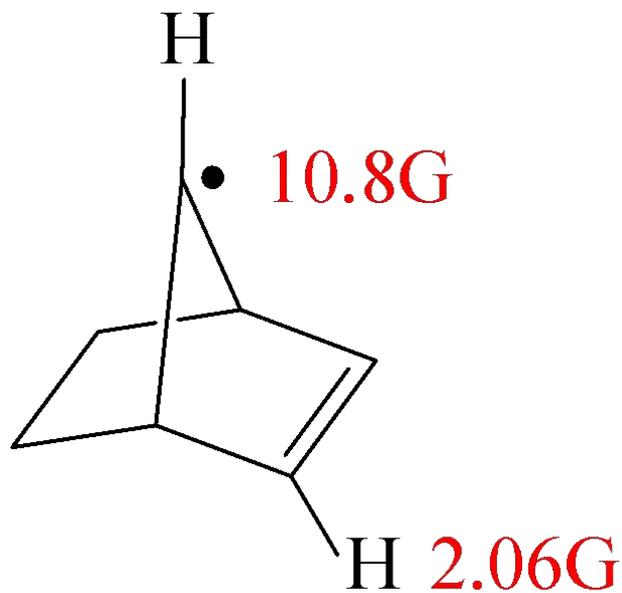
$$g = 2.0018$$

Стабилен несколько месяцев

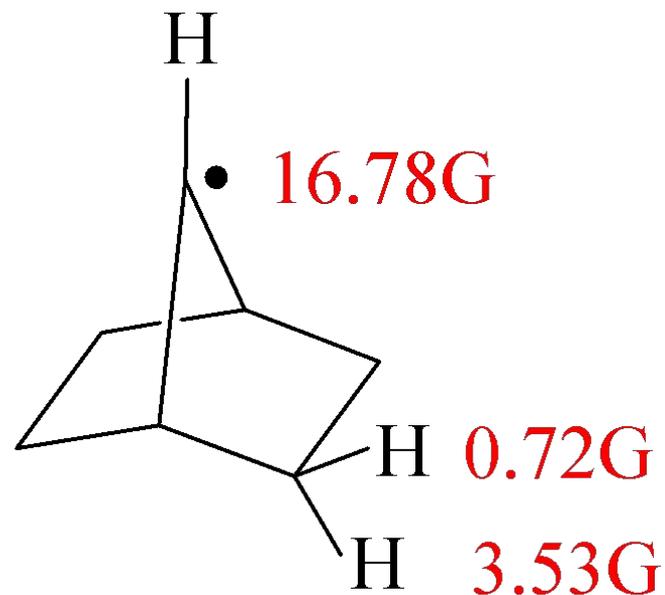
Из природных апатитов при 300-450°C

ЖСХ 2010, 788

# Неклассические взаимодействия



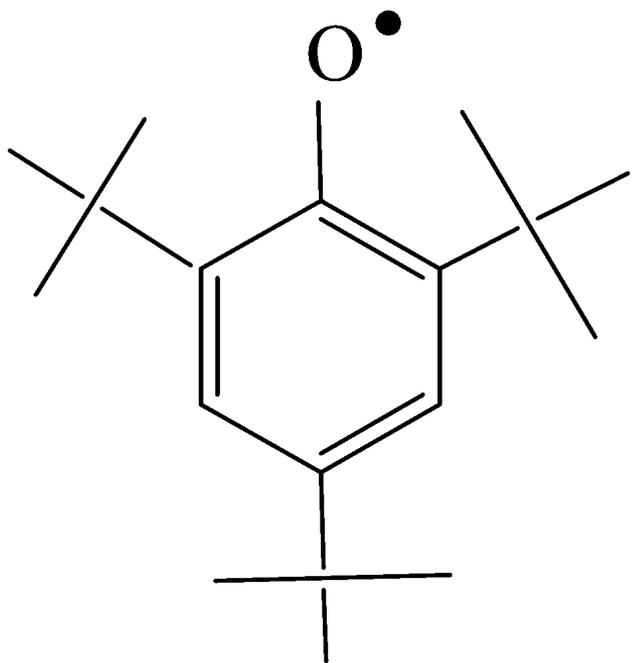
I



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

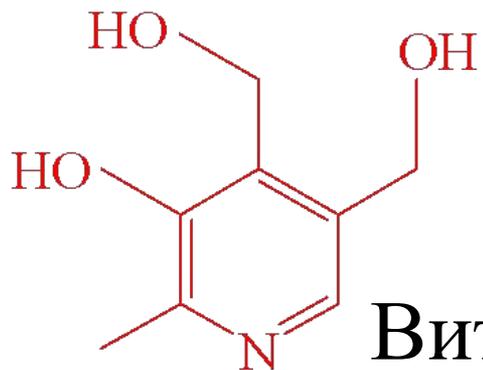
Близок по строению  
к классической структуре

# Кинетическая устойчивость радикалов



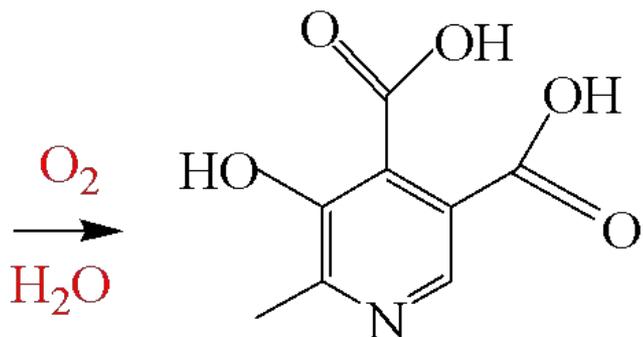
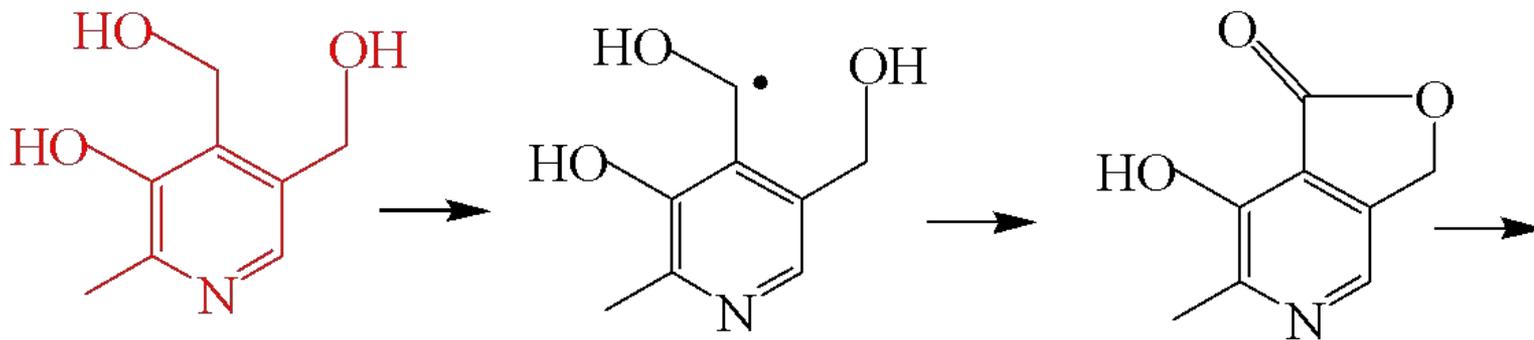
Определяется энергией  
ВЗМО и стерической  
доступностью радикального  
центра

# Антиоксиданты



(OH·, OOH·, O<sub>2</sub><sup>-·</sup>)

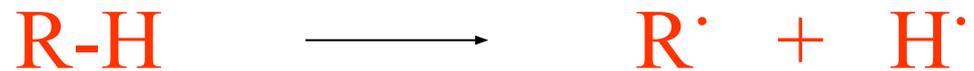
Витамин В<sub>6</sub>



O<sub>2</sub>  
→  
H<sub>2</sub>O

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

# Термодинамическая устойчивость



RH  $E_{\text{св.}}$  ккал/моль

Ph-H 112

CH<sub>2</sub>=CH-H 104

CH<sub>3</sub>-H 104

Et-H 98

T-Bu-H 91

CH<sub>2</sub>=CH-CH<sub>2</sub>-H 88

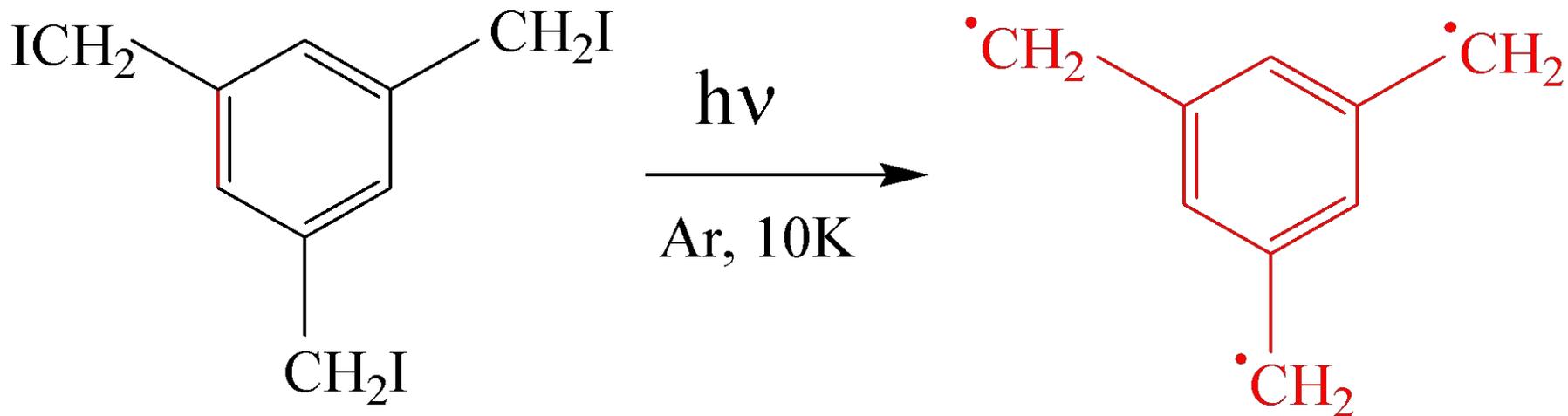
PhCH<sub>2</sub>-H 85

Ph· > винил > Me· >

Et· > t-Bu· > бензил~

аллил

# Высокоспиновые системы



для органических магнитных  
материалов

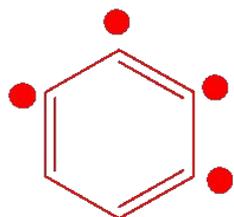
ЭПР  $g = 2.0023$

ИКС 615, 727,  
814  $\text{cm}^{-1}$

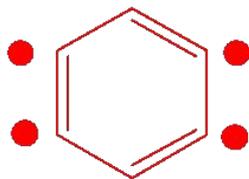
Расчет UB B3LYP/  
6-311 + G(d,p)

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

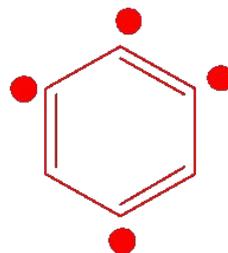
# σ,σ,σ,σ-Радикалы (бенздиины)



1

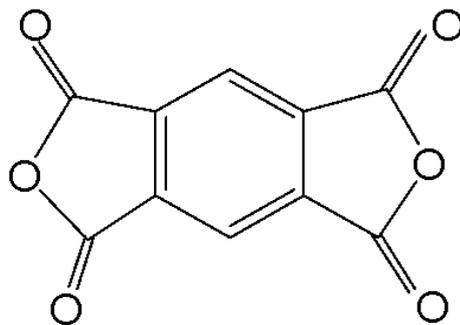
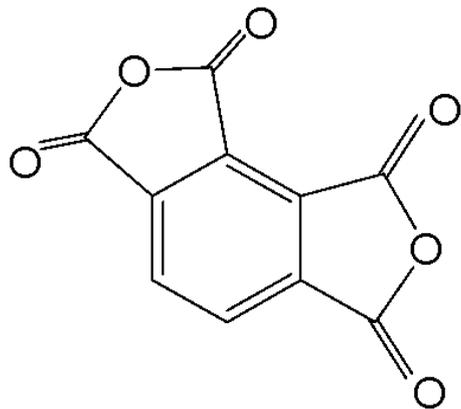


2



3

↑  
Пиролиз



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

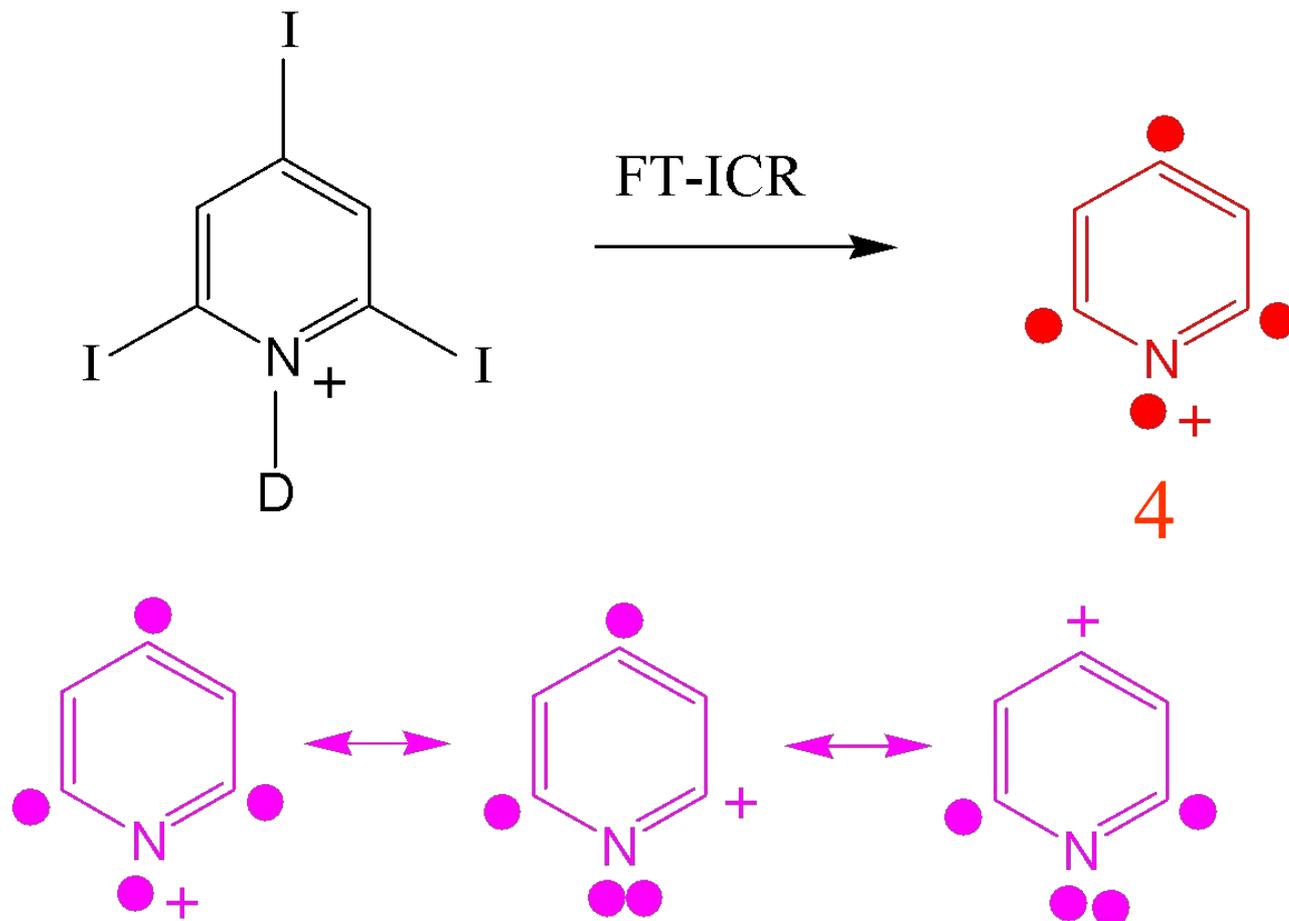
CSSD(T)/6-31G\*\*  
(Yabe et al., Phys.ChemChemPhys.  
1986, 75)

3 стабильнее, чем 1,  
2;

Взаимопревращение



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



Нет радикальных реакций с  $\text{I}_2$ ,  $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2\text{I}$   
 (Kenttamaa et al., JACS **2011**, 1926)