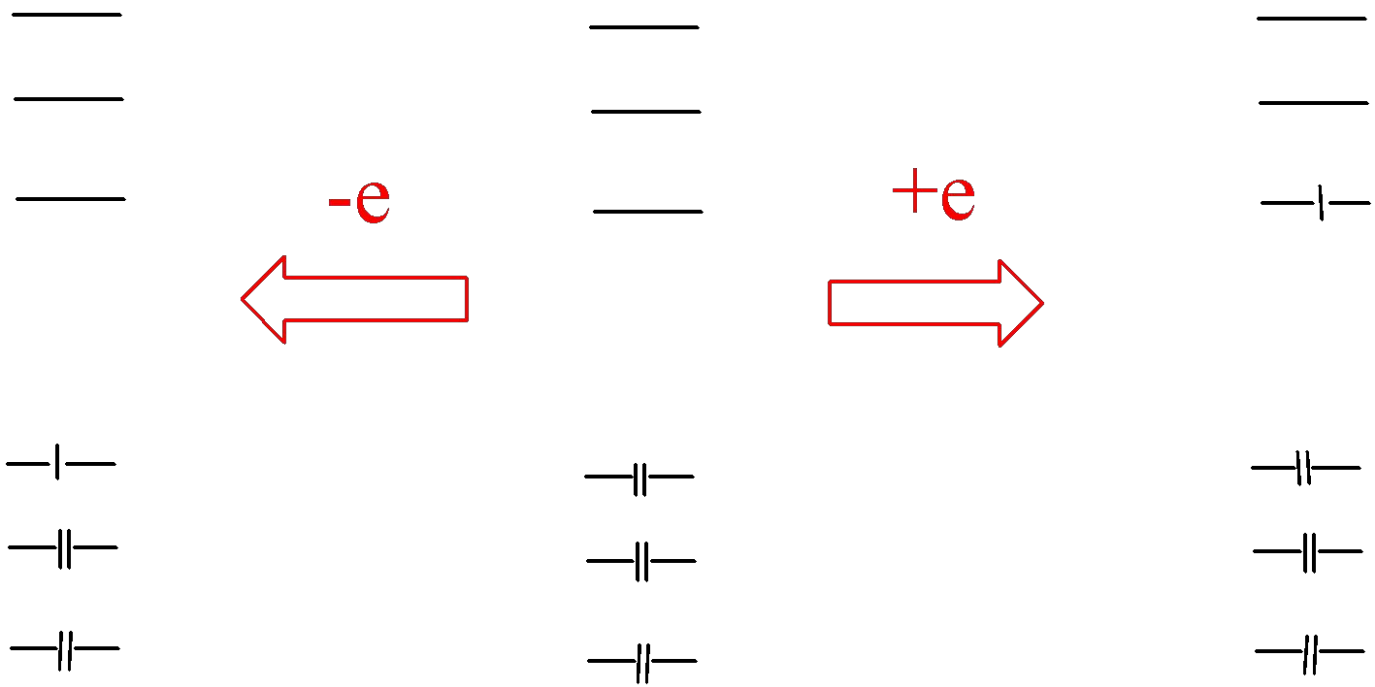
Теоретические основы органической химии

Строение и свойства ион-радикалов

Лекция 25
(электронно-лекционный курс)

Проф. Бородкин Г.И.

Ион-радикалы

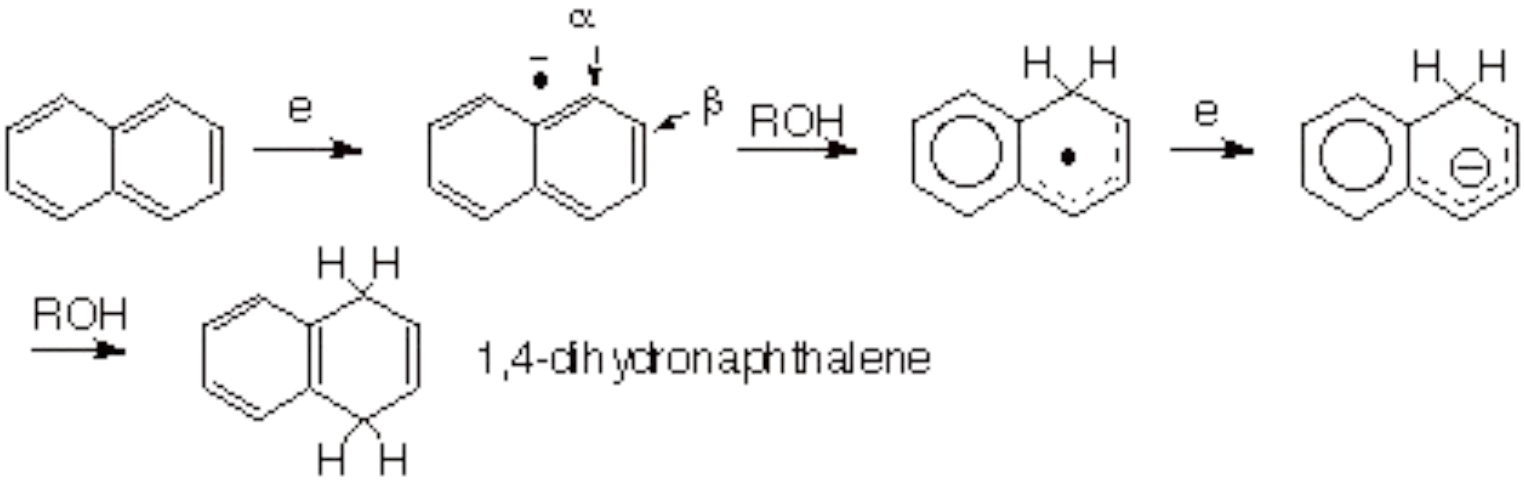


катион-радикал

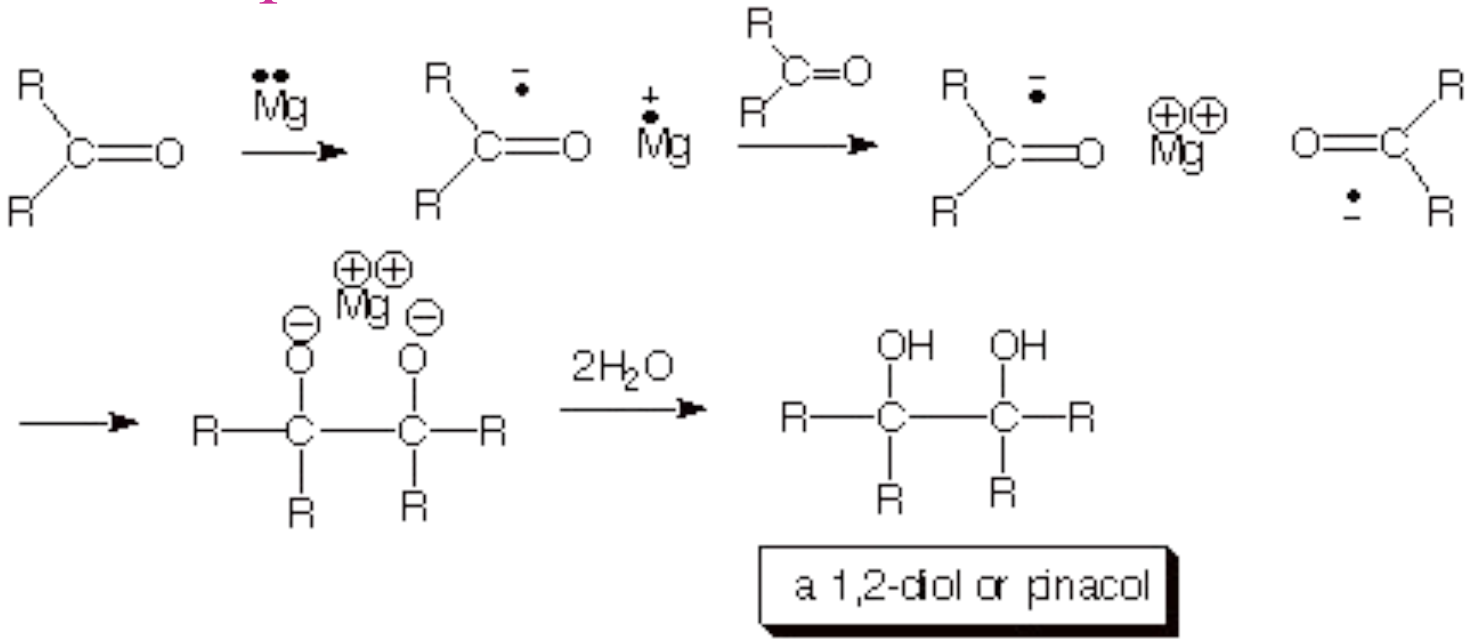
нейтральная молекула

анион-радикал

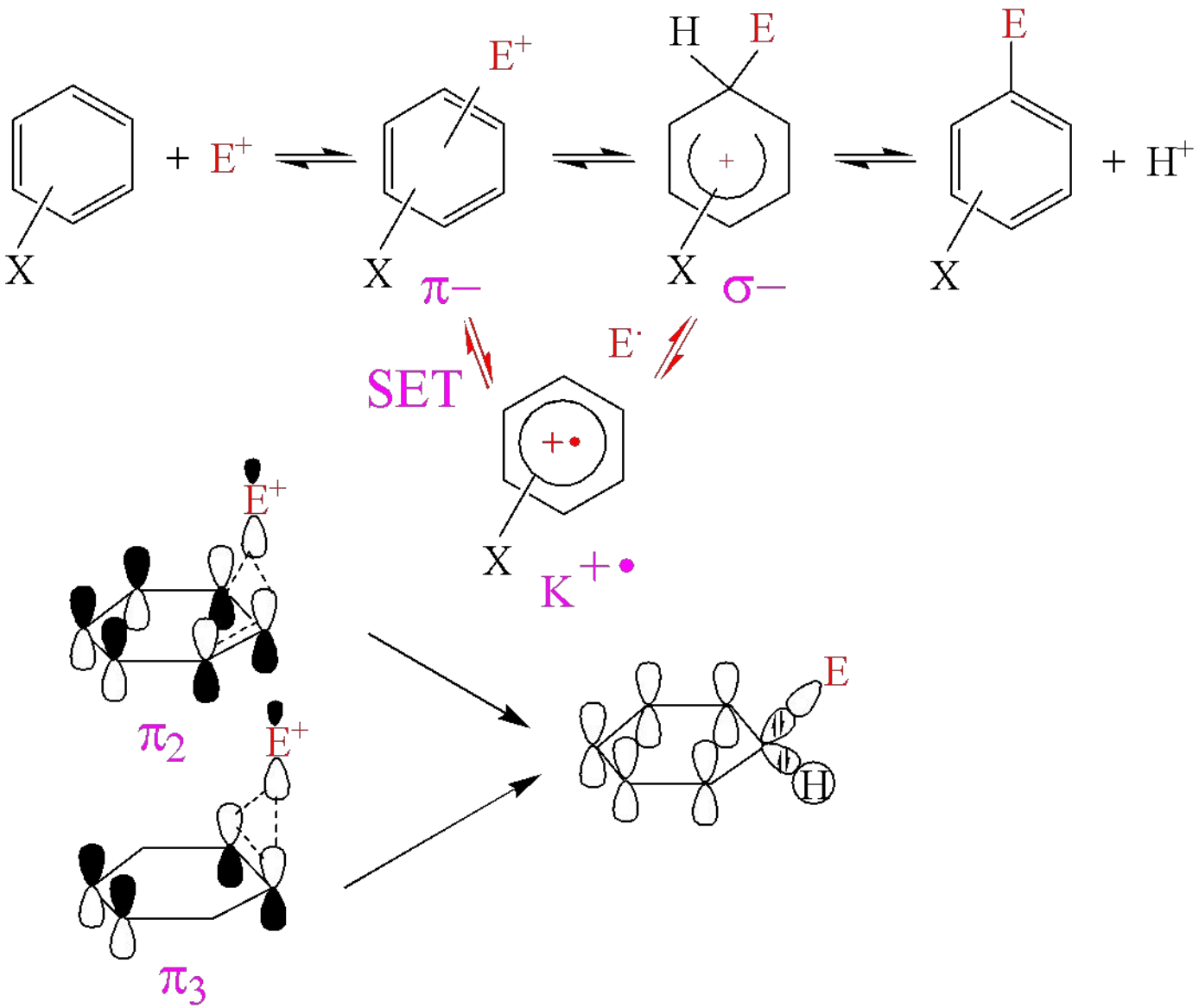
Восстановление нафталина



Образование диолов из кетонов

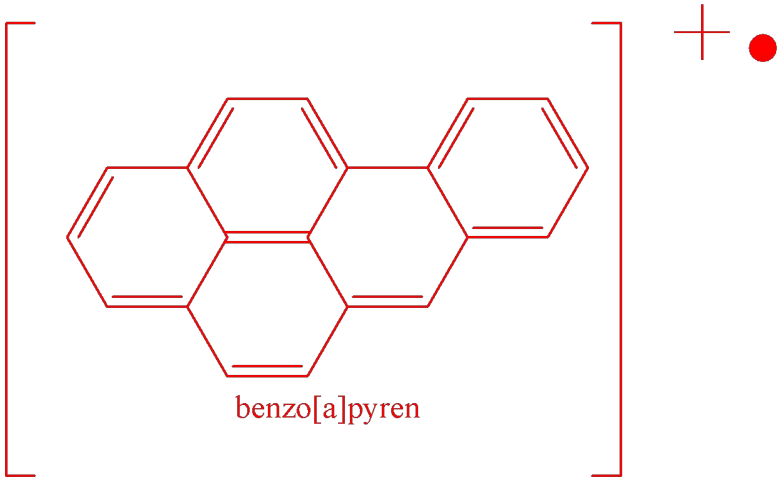


Электрофильное ароматическое замещение



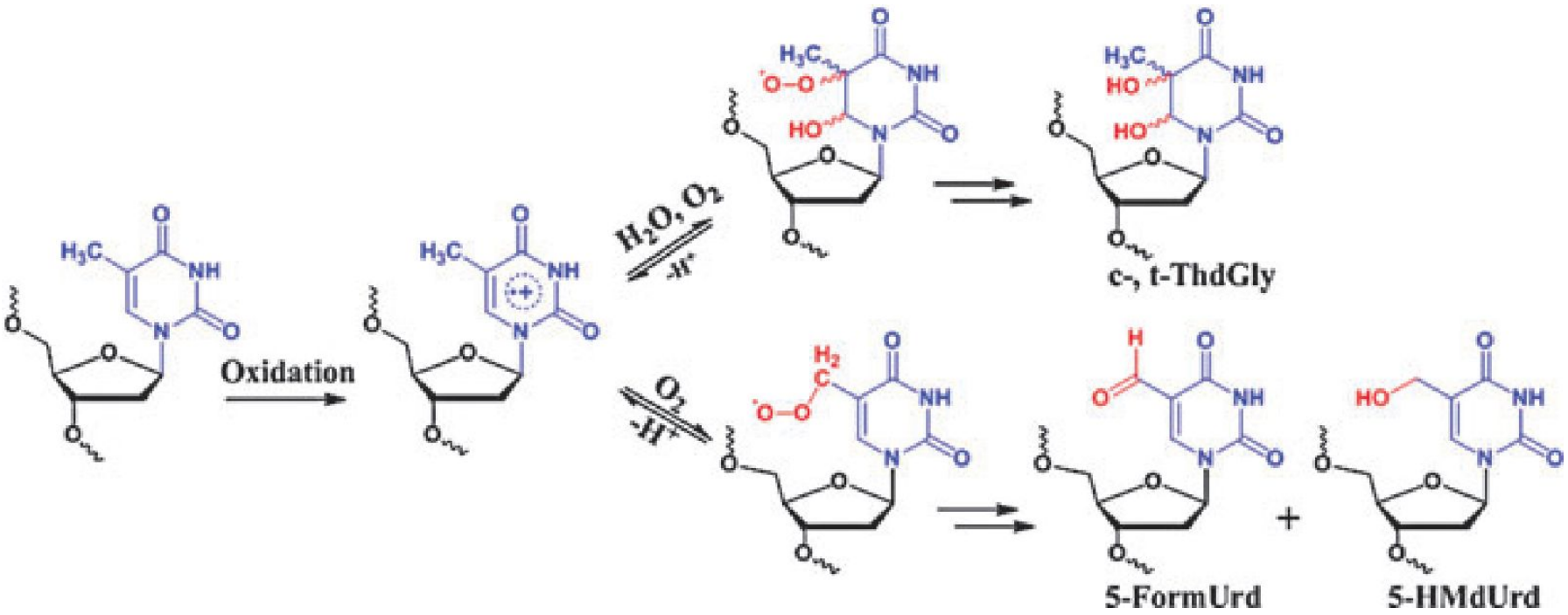
Канцерогены

Одноэлектронное окисление полиаренов через образование катион-радикалов – основной путь взаимодействия их с ДНК с образованием аддукта.



Organic ion radicals: chemistry and applications.
Zory V. Todres. 2002. P.189.

Окисление ДНК



Методы изучения ион-радикалов

ЭПР ($\tau > 10^{-3}$ сек., струевая методика до 10^{-4})

Переходы удовлетворяют резонансу:

$$h\nu = g\mu H_o$$

h – постоянная Планка

g – фактор (параметр, характерный для ион-радикала)

μ – магнитон Бора

H_o – сила внешнего магнитного поля

Сверхтонкое взаимодействие между ядром и неспаренным электроном вызывает сверхтонкое расщепрение (сведения о структуре ион-радикала)

2. Метод измерения магнитной восприимчивости

Позволяет определить концентрацию ион-радикалов

3. ЯМР

Позволяет определить концентрацию ион-радикалов по сдвигу сигналов

4. Метод ХПЯ

1) установление механизма реакции
2) природа радикальной пары
3) можно определить констаны скорости реакции

Метод ХПЯ более чувствителен, чем ЭПР

5. ЭСП

характеризует разницу энергий занятых (или SOMO) и незанятых MO]

6. ИКС (сведения о строении ион-радикалов)

7. Электрохимические методы

1) Установление последовательности превращений
2) Определяет обратимость превращений

8. Масс-спектрометрия

Бомбардировка электронами (5-70 Ev), мало структурной информации

8. Фотоэлектронная спектроскопия

В газе: облучение фотонами с определенной энергией ($He(I)_{\alpha}$ 21.21ev).
Измеряется кинетическая энергия поглощаемых электронов и определяется вертикальный потенциал ионизации.

$$I_v = E_{\eta\nu} - E_{кин.}$$

Дает информацию об энергиях занятых МО.

Ион-радикалы σ-доноров

Алканы плохие акцепторы и доноры электронов

	$I_{р, э.в.}$		Ip, э.в.
CH_4	12.61	$C_{10}H_{22}$	9.65

Анион-радикалы алканов крайне неустойчивы, их выход из простых алканов в 10^4 раз ниже, чем сответствующих катион-радикалов

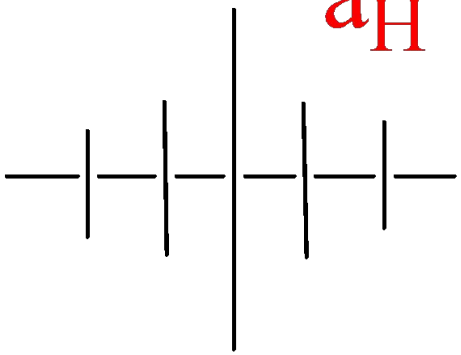
$$AlkH \xrightarrow{+e} CH^-,\ CH_2^-,\ CH_3^-,\ C_2H^-$$

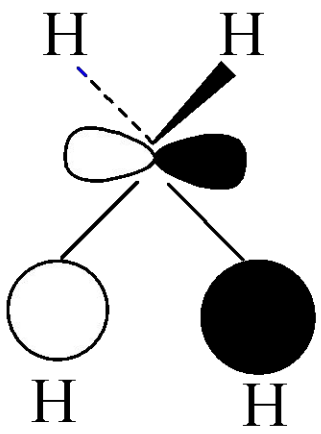
AlkH ионизируются в газе (He_α), но трудно окисляются в растворе

Техника матричной изоляции

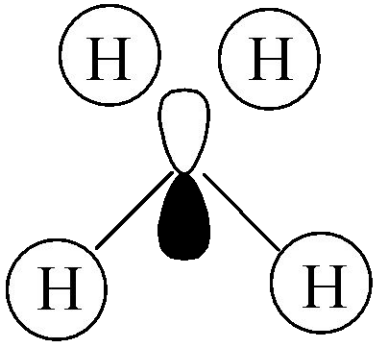
$CH_4^{+\bullet}$ C_{2v}, D_{2d} Обнаружен в космосе

$a_H = 5.48$ mT

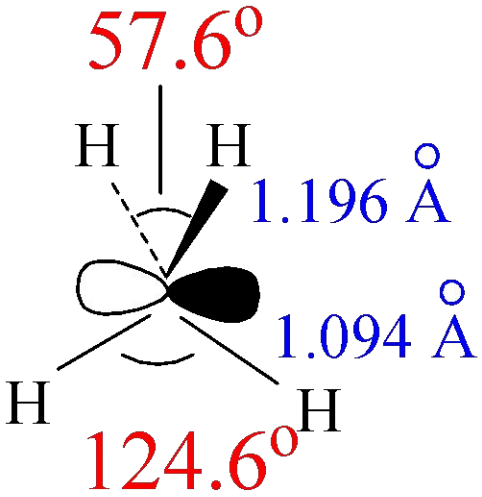




C_{2v}



D_{2d}



UHF/6-31G* 2 минимума: C_{2v} и D_{2d}

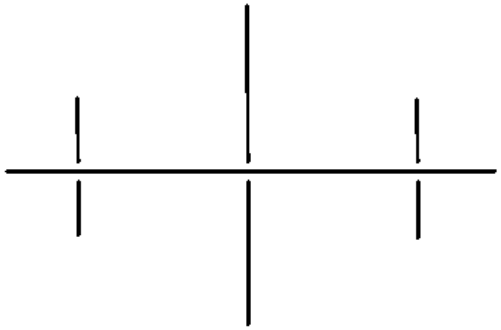
UB3LYP/6-31G* D_{2d} глобальный минимум

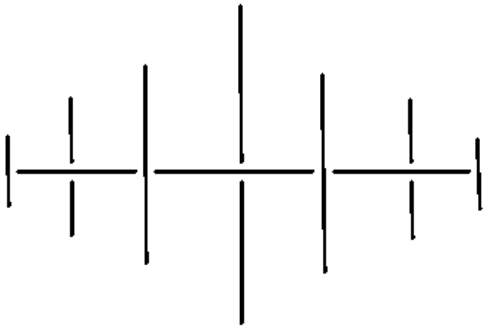
$C_2H_6^{+\bullet}$

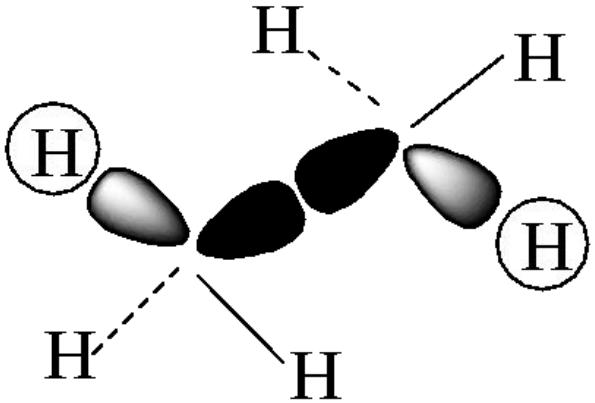
1/3

4K a_H 152.6G

77K a_H 50.4 G



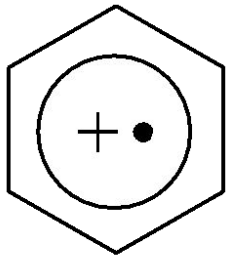


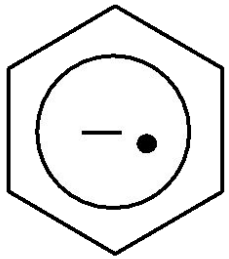


SOMO

Динамика 3-х структур Яна-Теллера с E_a 0.25 ккал/моль

Ион-радикалы π-доноров

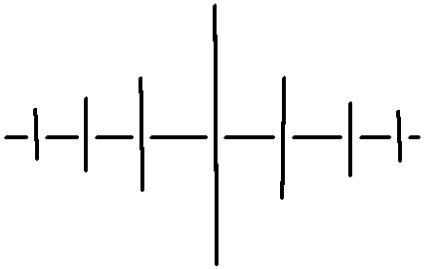




g = 2.00242

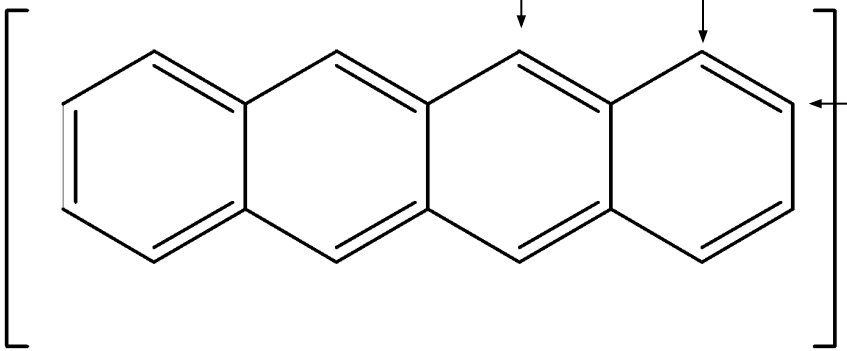
a_H = 4.44G (больше!!!)

a_H = 3.41G



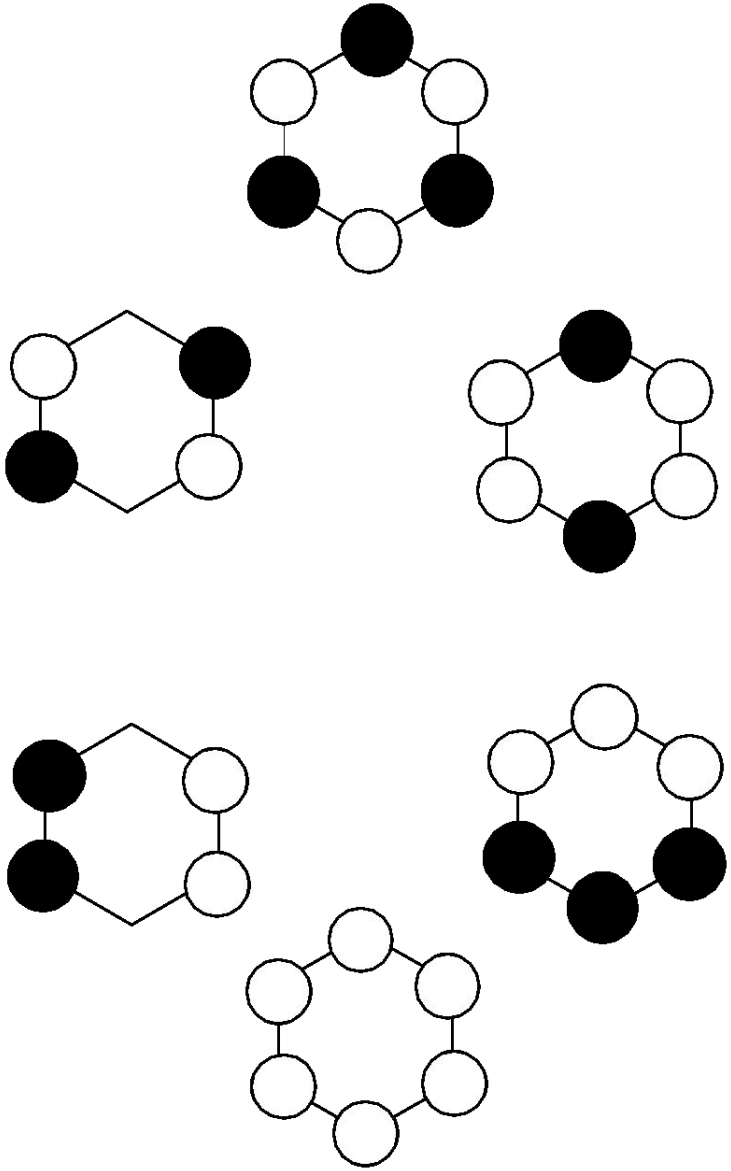
a_H

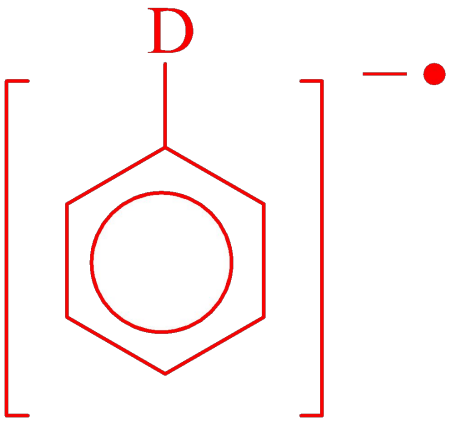
5.01G 1.43G



1.02G

Катион-радикал тетрацена



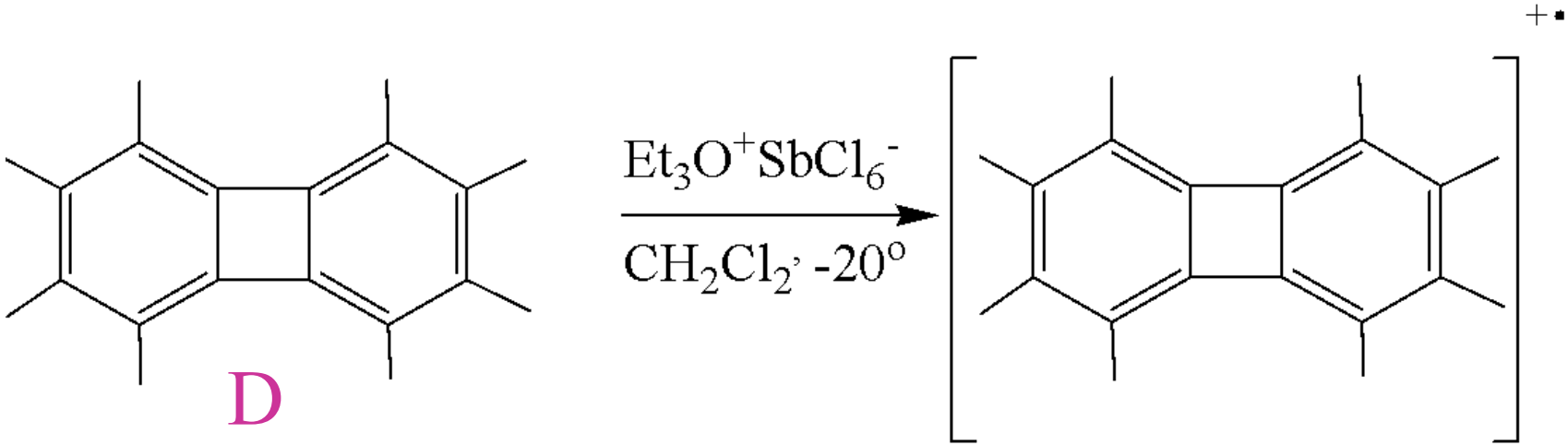


Введение дейтерия снимает вырождение

4H $a_H = 3.983G$

1H $a_H = 3.54G$

1D $a_D = 0.56G$

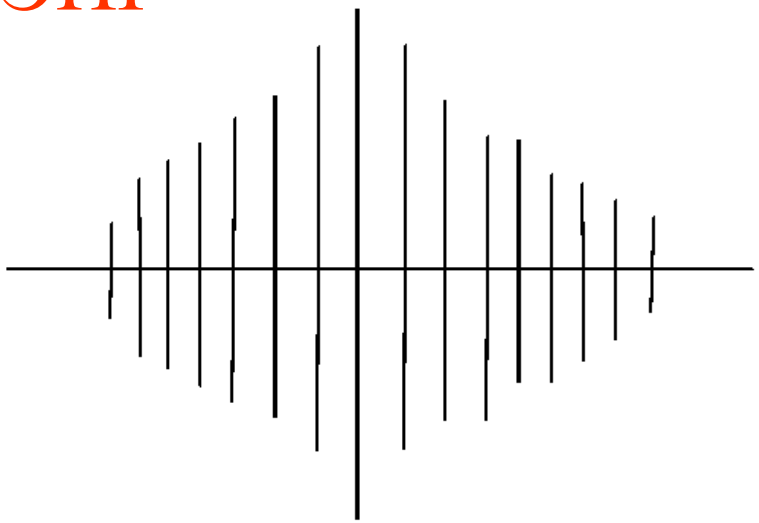


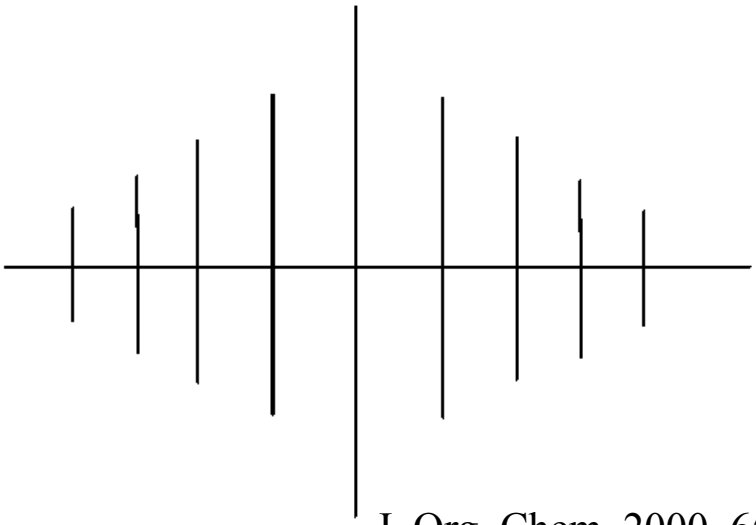
D

димерный $D,K^{+\cdot}$
при добавке 2экв. D

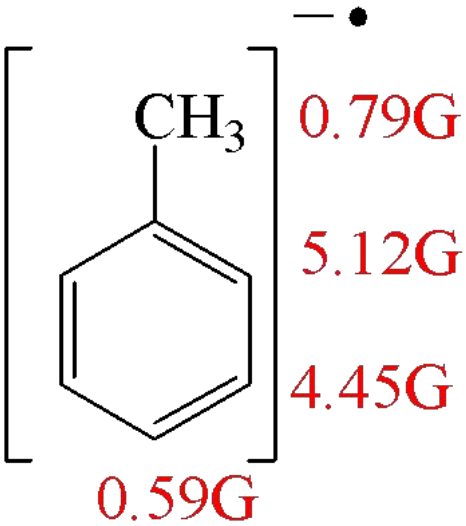
мономерный $K^{+\cdot}$

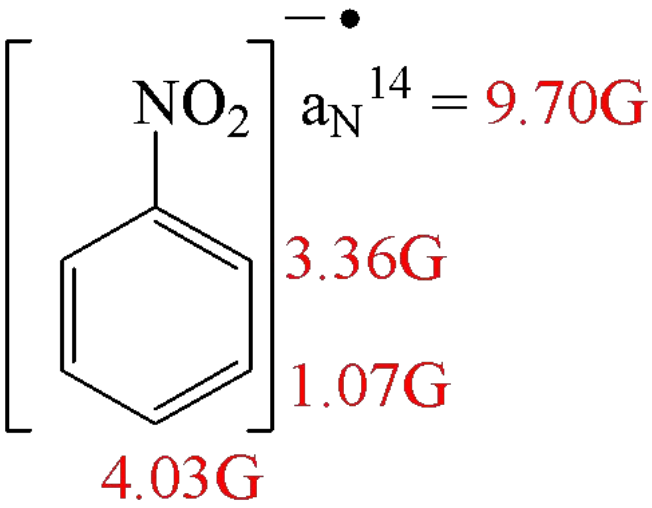
ЭПР

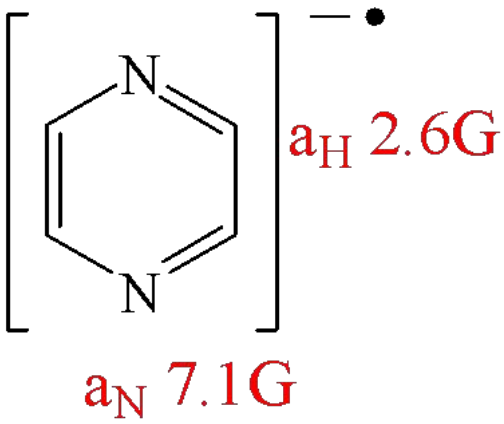


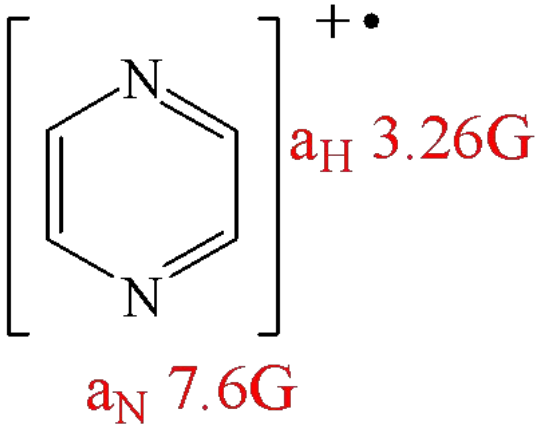


J. Org. Chem. 2000, 65, 6826

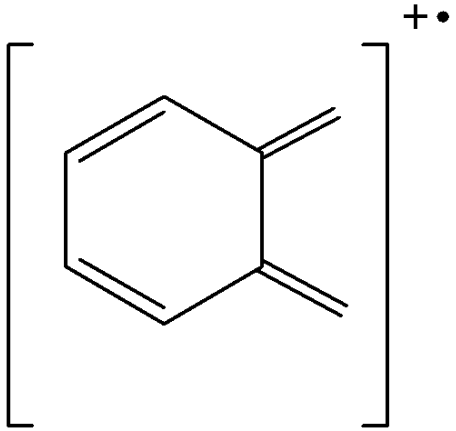

CH3
0.79G
5.12G
4.45G
0.59G

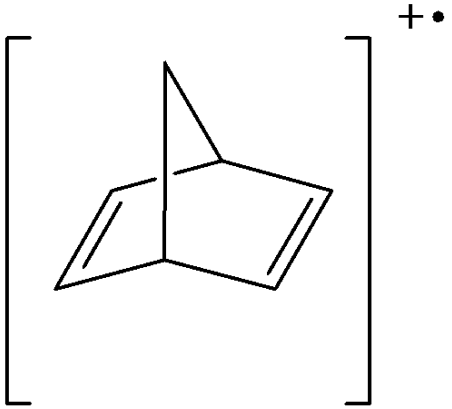

NO2
aN14 = 9.70G
3.36G
1.07G
4.03G

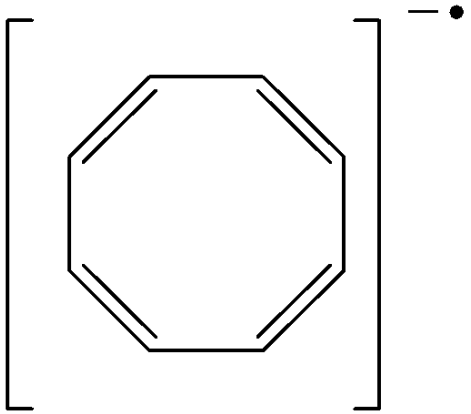

N
N
aH 2.6G
aN 7.1G


N
N
aH 3.26G
aN 7.6G

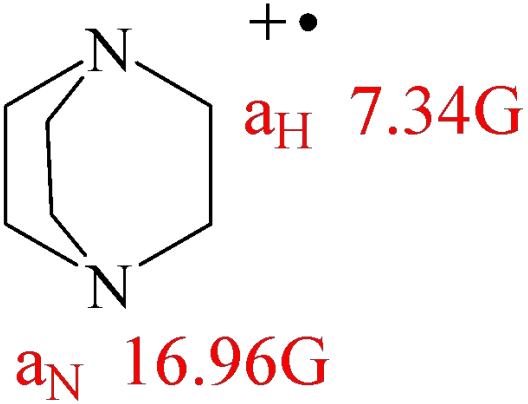
Ион-радикалы циклоалкенов

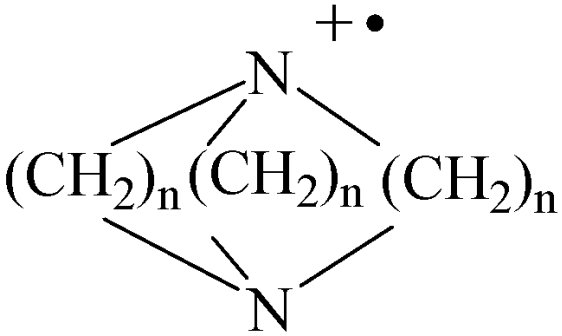


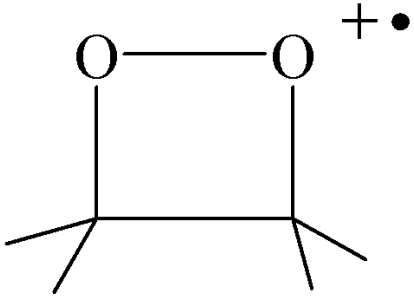


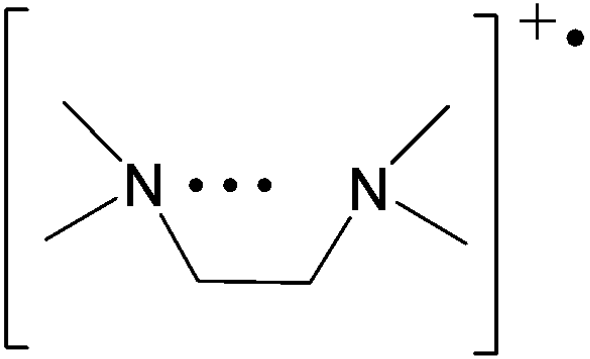


Ион-радикалы n-доноров

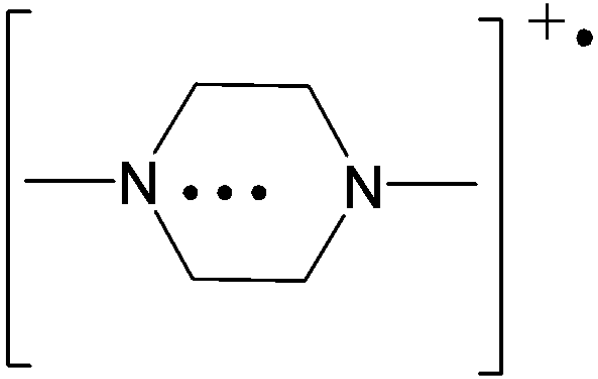




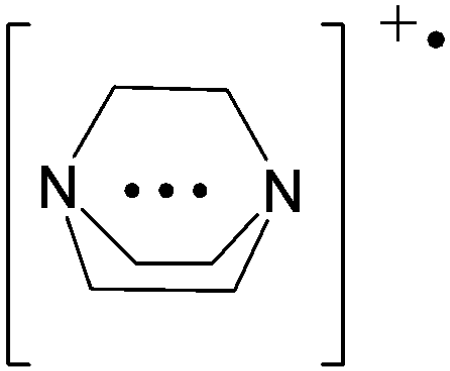




780 nm



600 nm

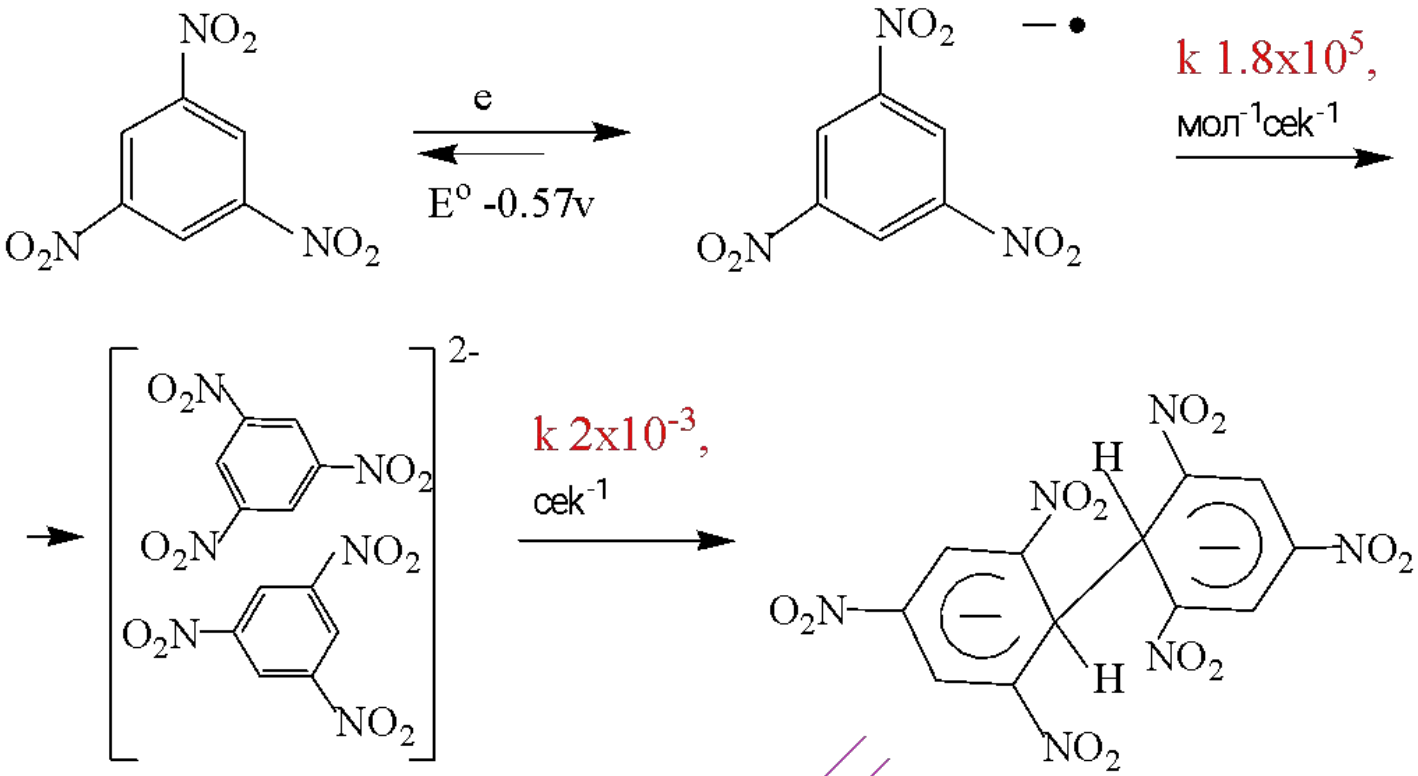


470 nm

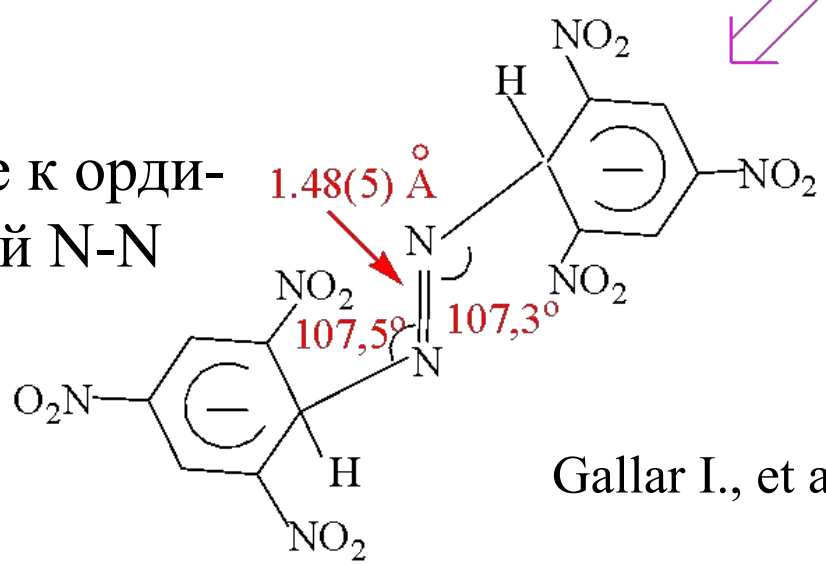
Заряд локализован на одном атоме азота

Заряд делокализован

Organic ion radicals: chemistry and applications.
Zory V. Todres. 2002. P.153



Ближе к орди-
нарной N-N



Выдерживание
под N_2 1 неделю

Gallar I., et al.Ang. Chem. Int. **2007**, 1321