

# Теоретические основы органической ХИМИИ

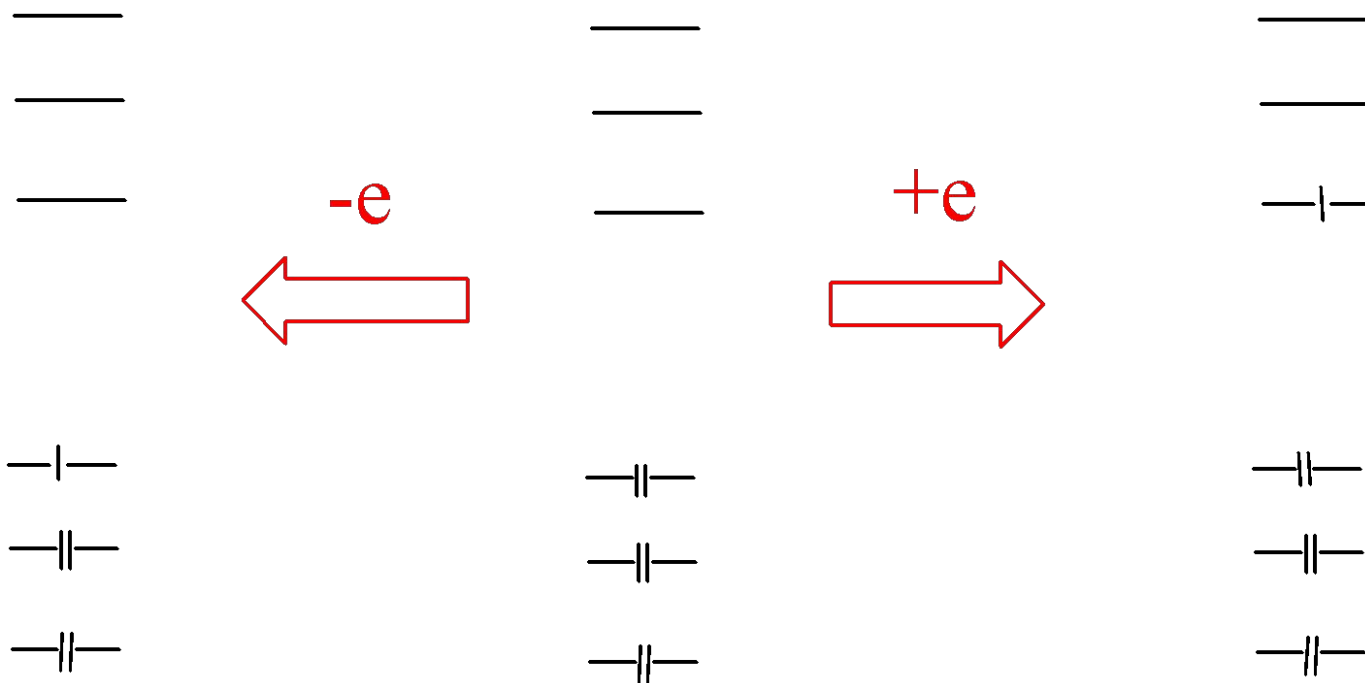
## Строение и свойства ион-радикалов

### Лекция 25

(электронно-лекционный курс)

Проф. Бородкин Г.И.

# Ион-радикалы

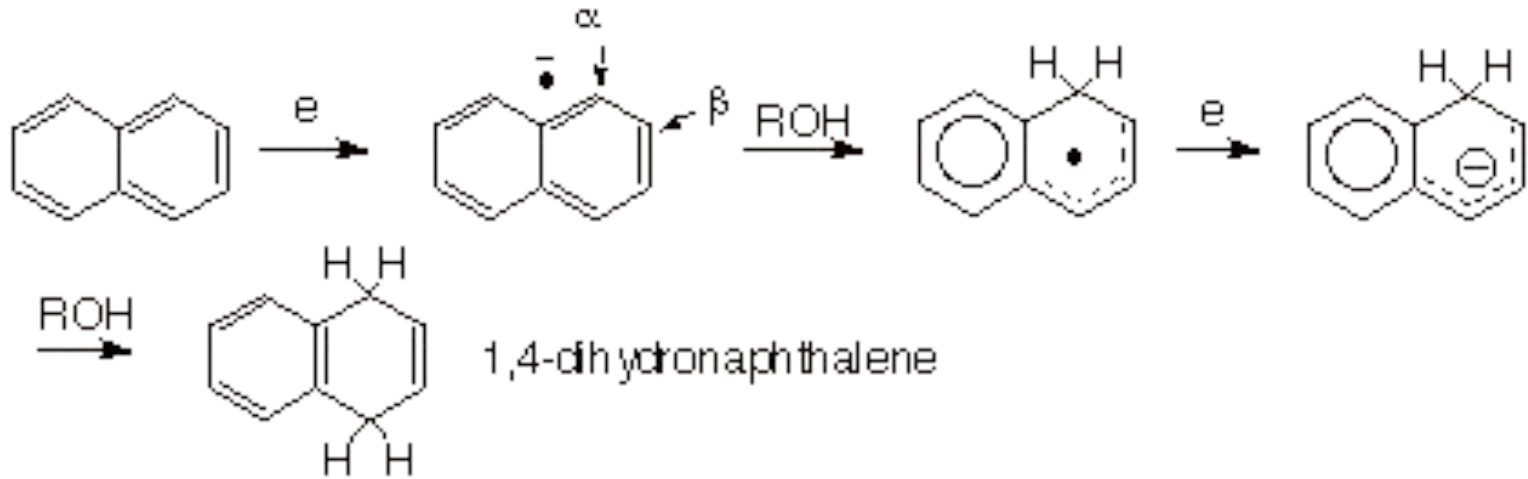


катион-радикал

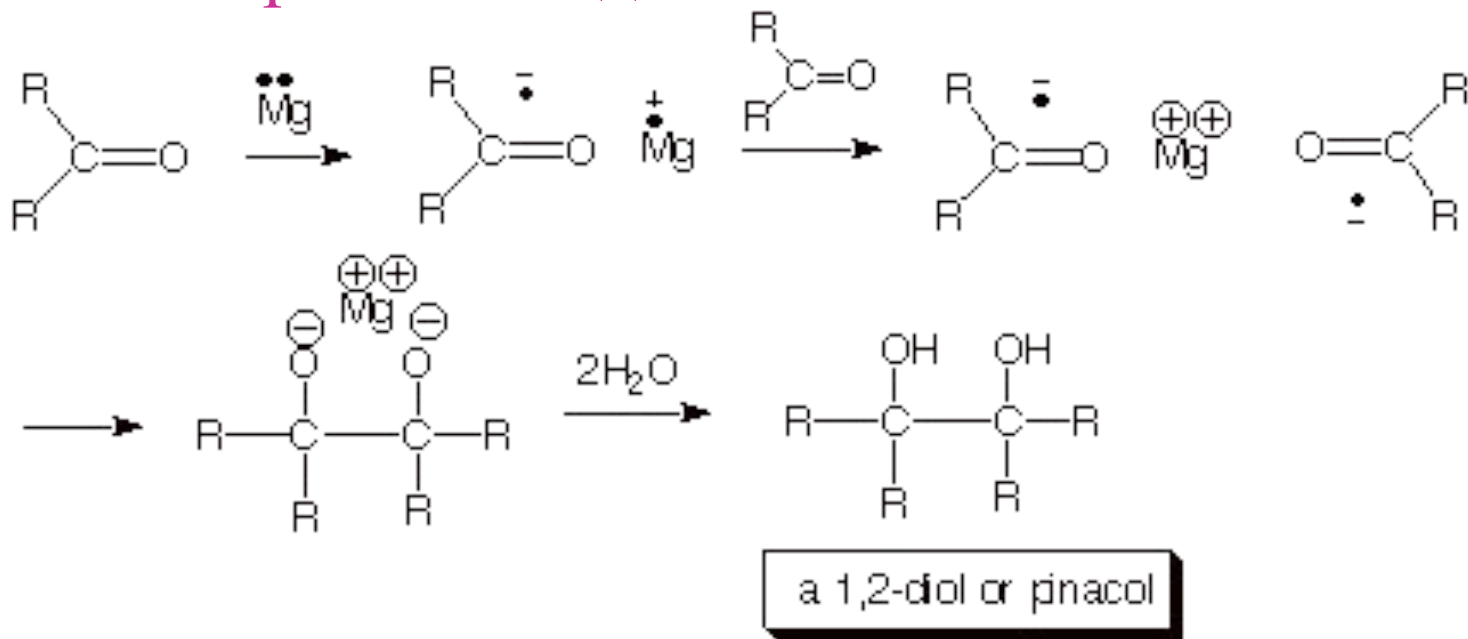
нейтральная  
молекула

анион-радикал

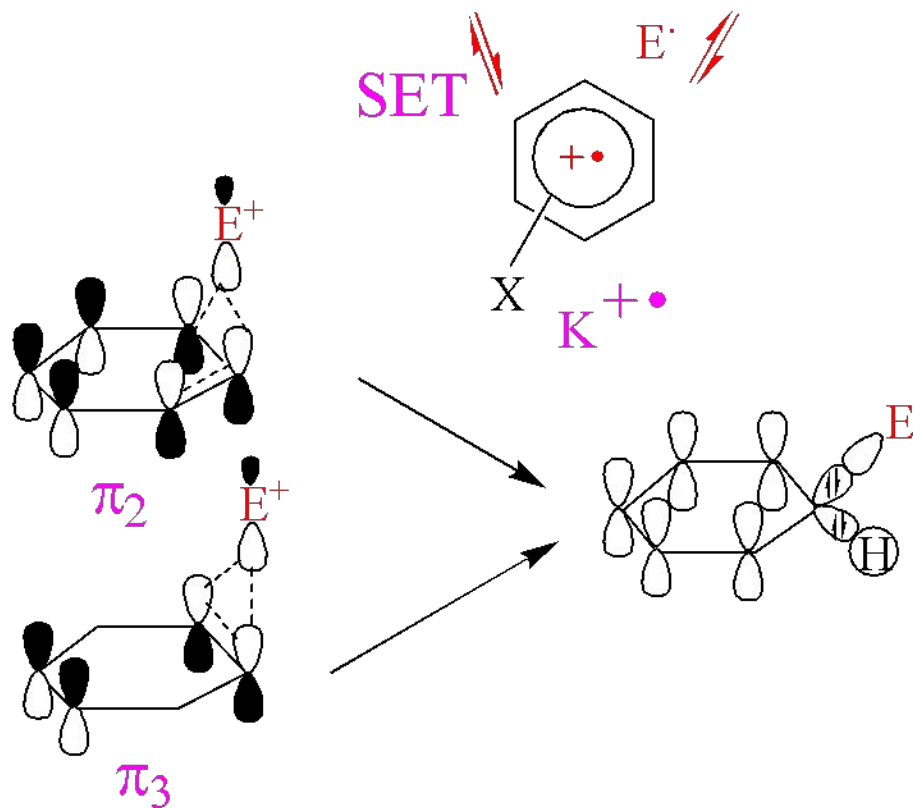
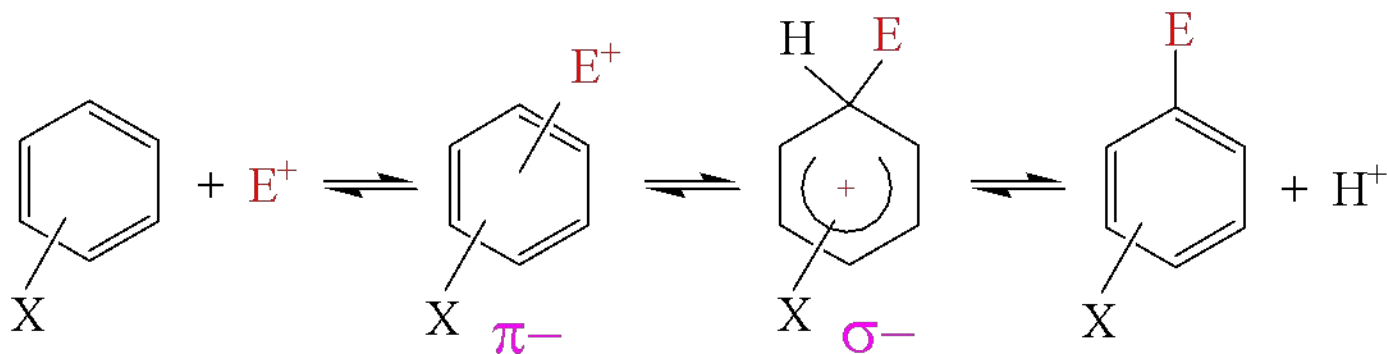
# Восстановление нафталина



# Образование диолов из кетонов

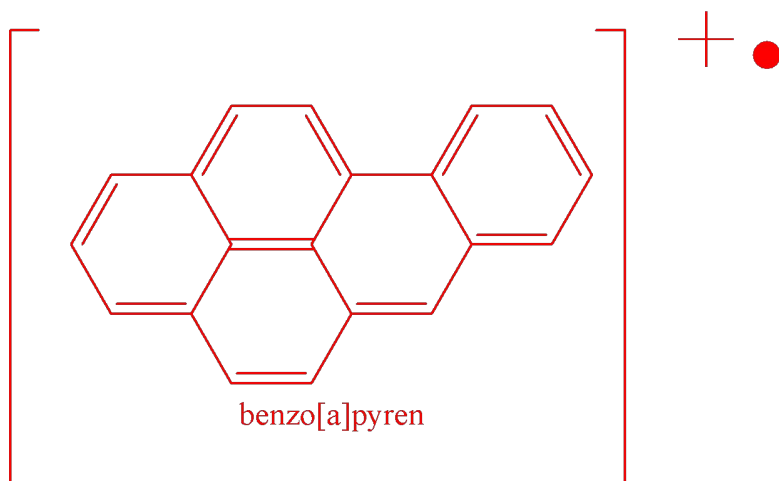


# Электрофильное ароматическое замещение



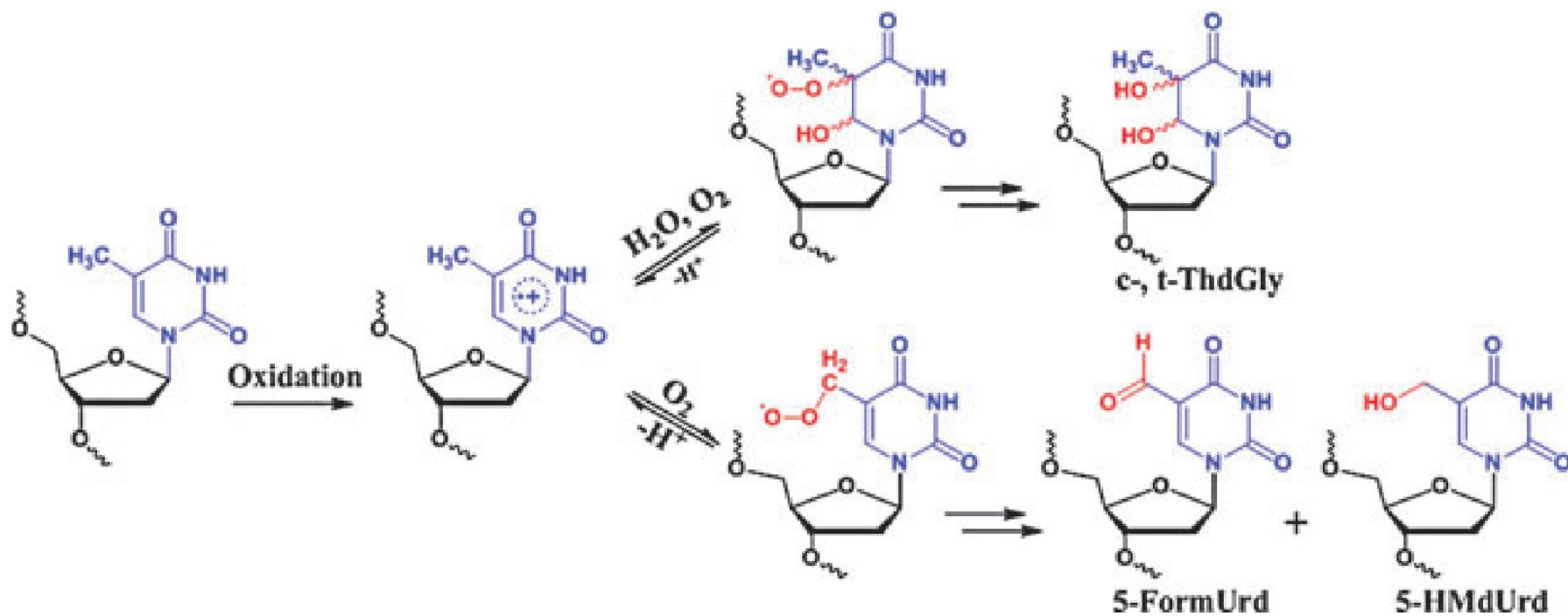
# Канцерогены

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:

$$h\nu = g\mu H_0$$

$h$  – постоянная Планка

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

$\mu$  – магнитон Бора

$H_0$  – сила внешнего магнитного поля

Сверхтонкое взаимодействие между ядром и неспаренным электроном вызывает сверхтонкое расщепление (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 константы скорости реакции

Метод ХПЯ более чувствителен, чем ЭПР



## 5. ЭСП

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

## 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 ( $\text{He(I)}_{\alpha}$  21.21 eV).

Измеряется кинетическая энергия поглощаемых электронов и определяется **вертикальный потенциал ионизации**.

$$I_{\nu} = E_{\eta\nu} - E_{\text{кин.}}$$

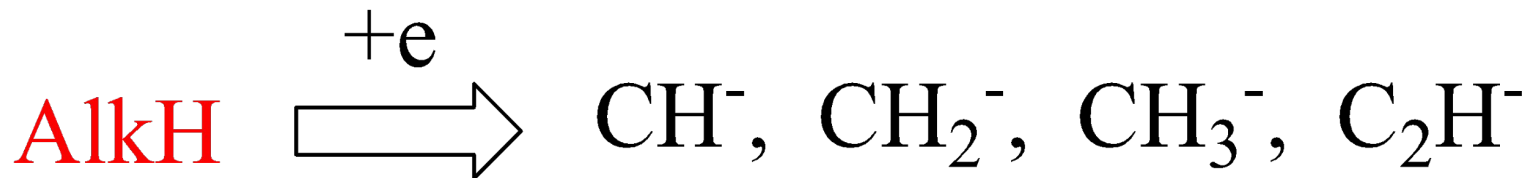
Дает информацию об энергиях занятых МО.

# Ион-радикалы $\sigma$ -доноров

Алканы плохие акцепторы и доноры электронов

	$I_{p, \text{э.в.}}$		$I_{p, \text{э.в.}}$
$\text{CH}_4$	12.61	$\text{C}_{10}\text{H}_{22}$	9.65

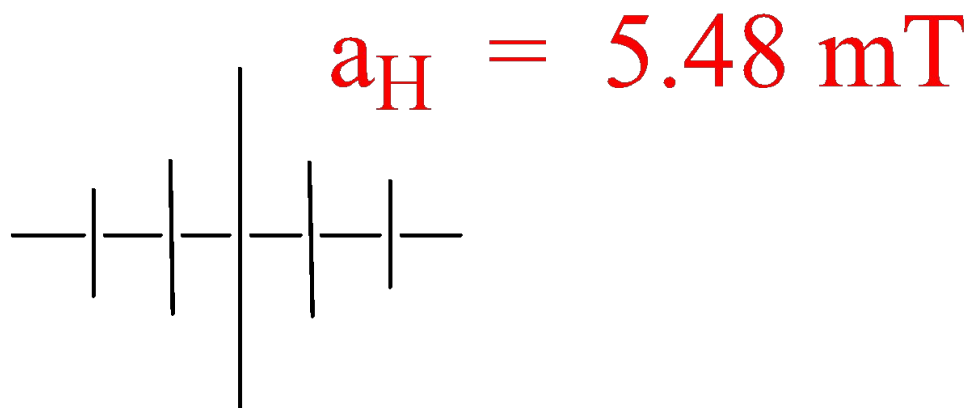
Анион-радикалы алканов крайне неустойчивы, их выход из простых алканов в  $10^4$  раз ниже, чем соответствующих катион-радикалов

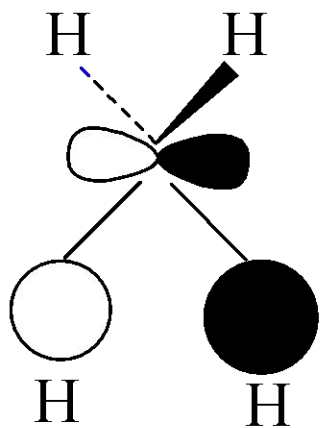


AlkH ионизируются в газе ( $\text{He}_\alpha$ ), но трудно окисляются в растворе

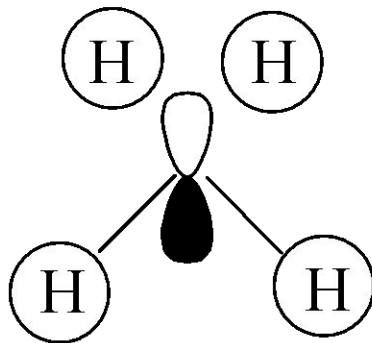
Техника матричной изоляции

$\text{CH}_4^+ \bullet$   $C_{2v}, D_{2d}$  Обнаружен в космосе

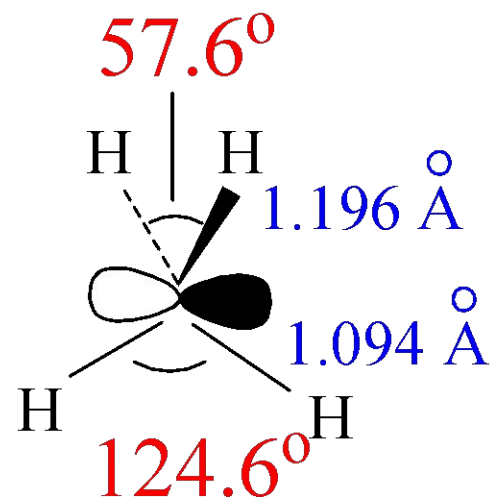




$C_{2v}$



$D_{2d}$



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

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



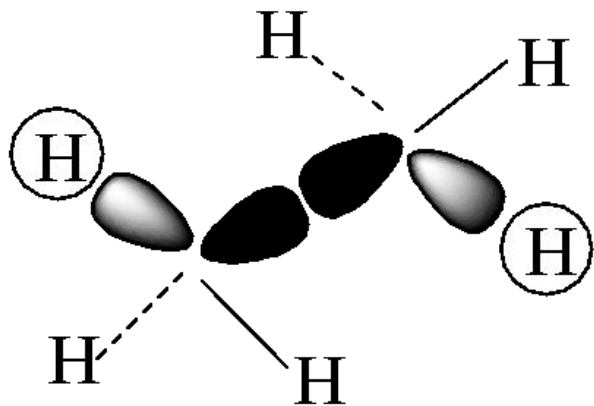
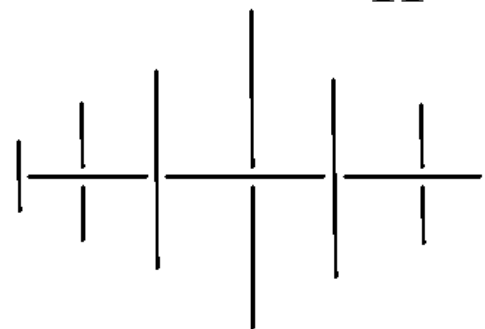
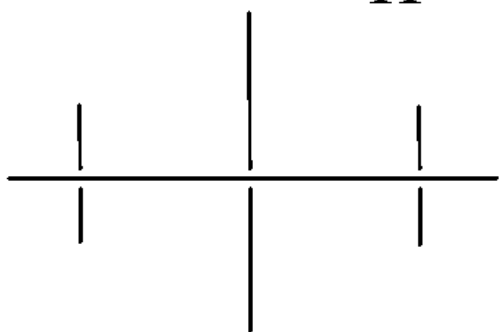
1/3

4K

$a_H$  152.6G

77K

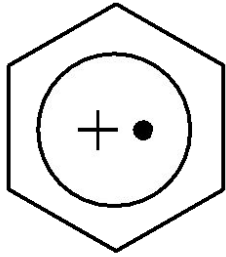
$a_H$  50.4 G



SOMO

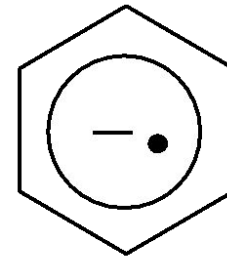
Динамика 3-х структур  
Яна-Теллера  
с  $E_a$  0.25 ккал/моль

# Ион-радикалы $\pi$ -доноров

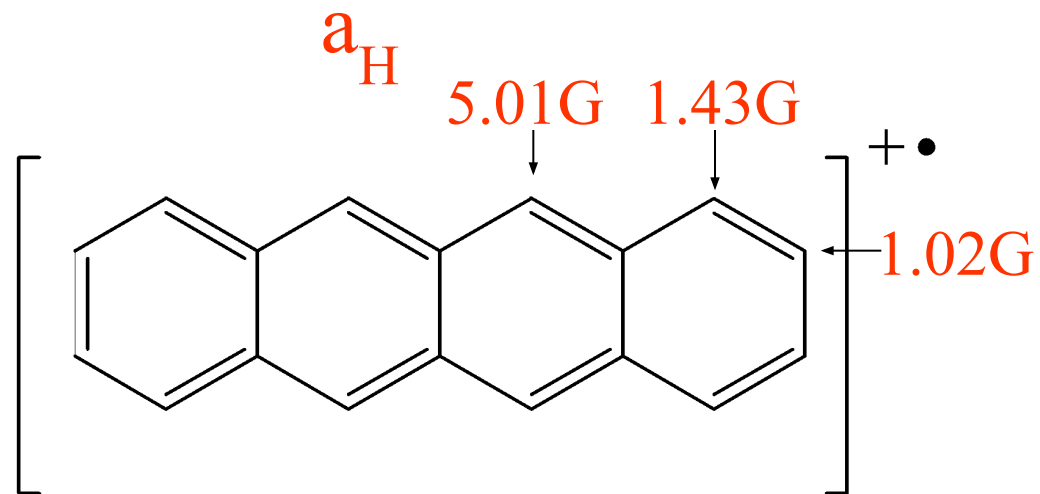
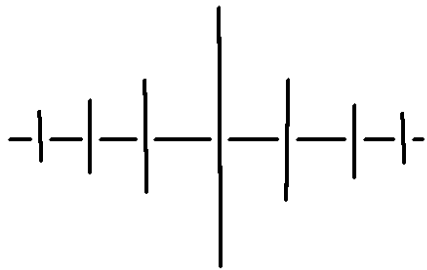


$$g = 2.00242$$

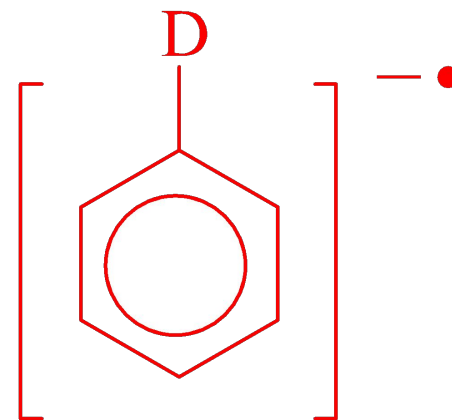
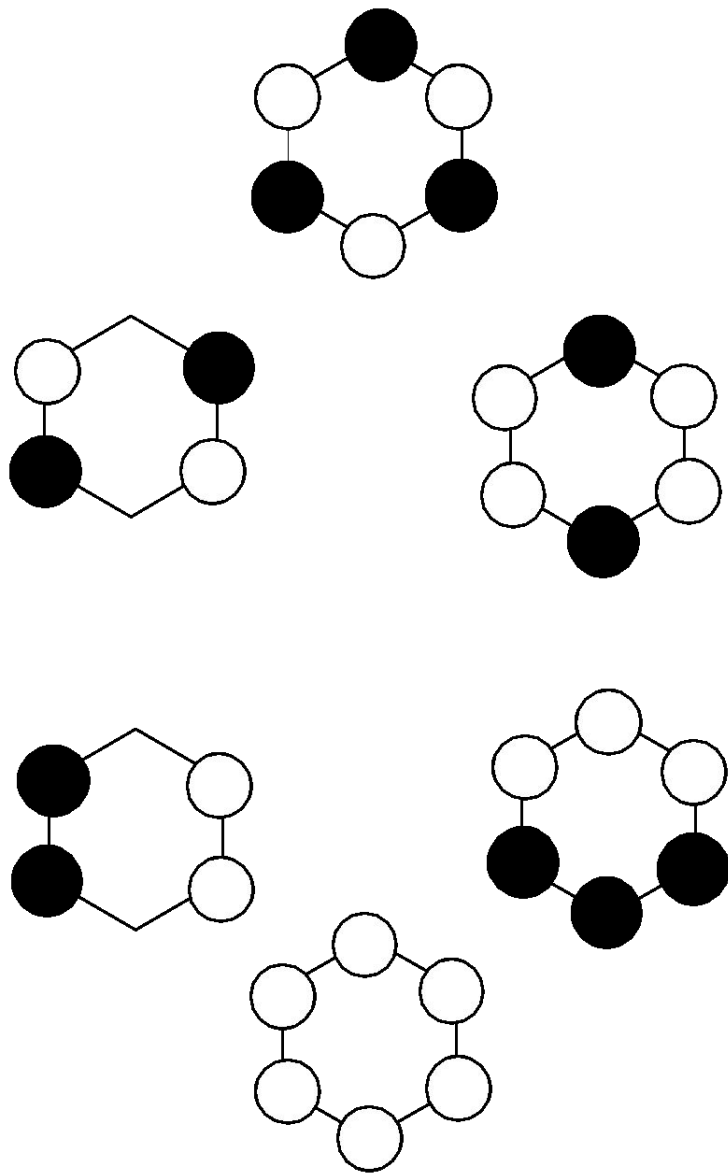
$$a_{\text{H}} = 4.44\text{G (больше!!!)}$$



$$a_{\text{H}} = 3.41\text{G}$$



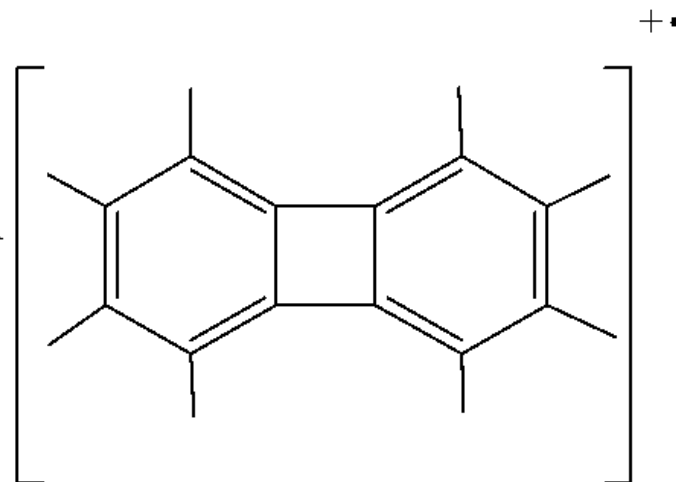
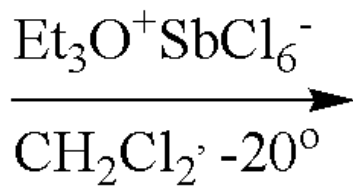
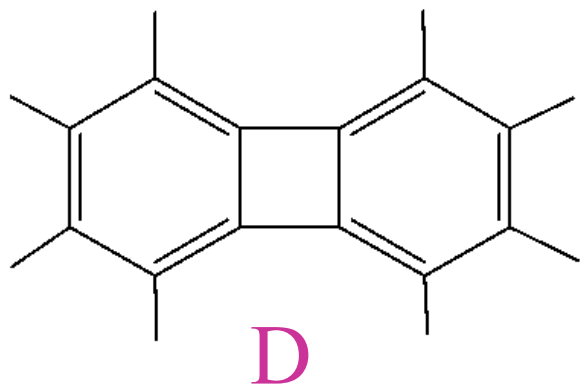
Катион-радикал тетрацена



Введение дейтерия  
снимает вырождение

$$\begin{array}{l}
 4\text{H} \quad a_{\text{H}} = 3.983\text{G} \\
 1\text{H} \quad a_{\text{H}} = 3.54\text{G} \\
 1\text{D} \quad a_{\text{D}} = 0.56\text{G}
 \end{array}$$

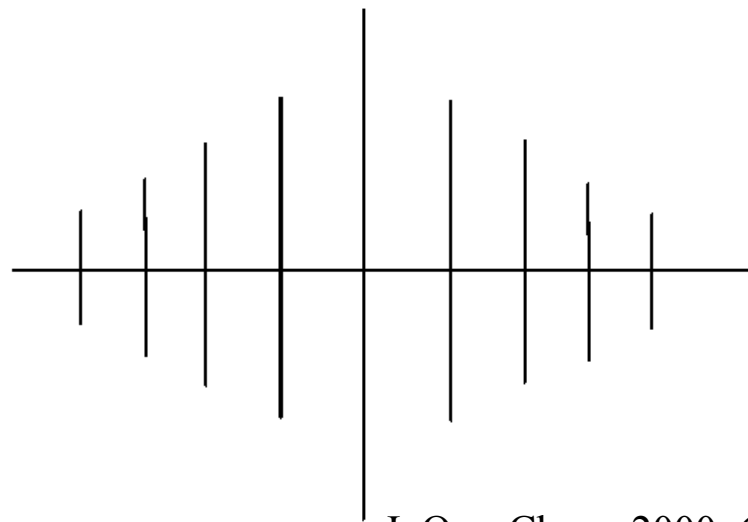
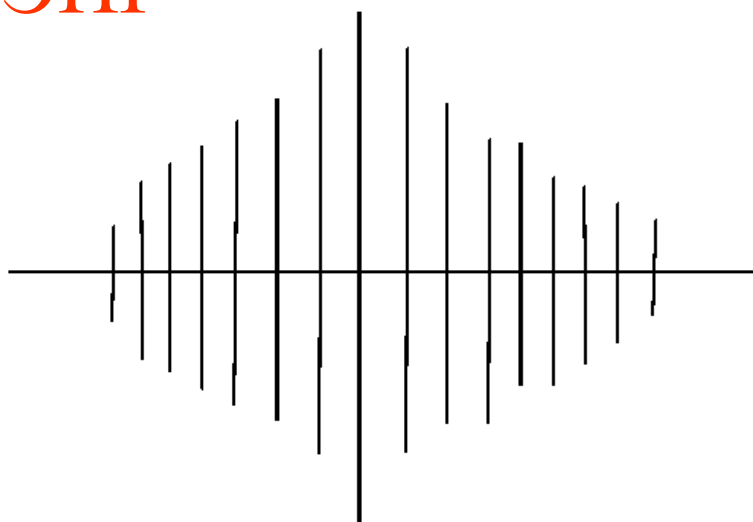


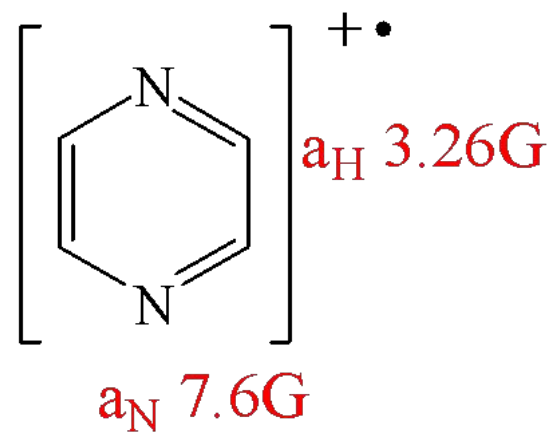
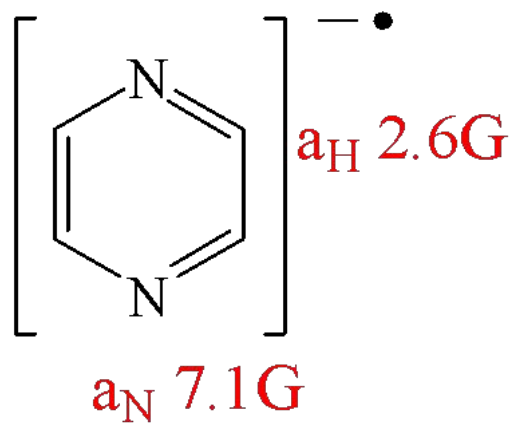
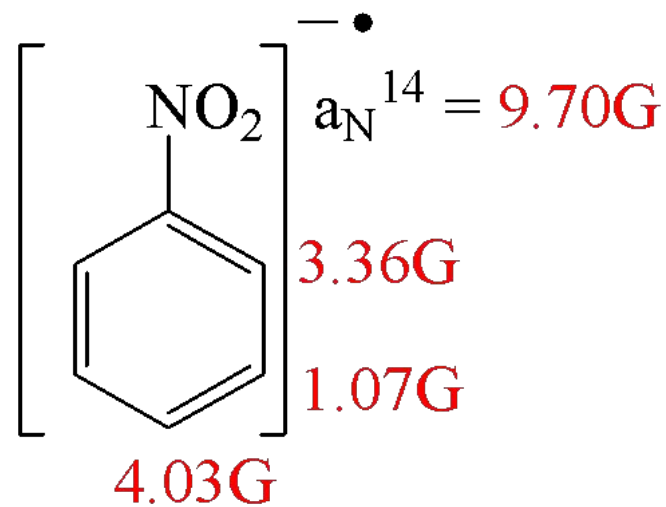
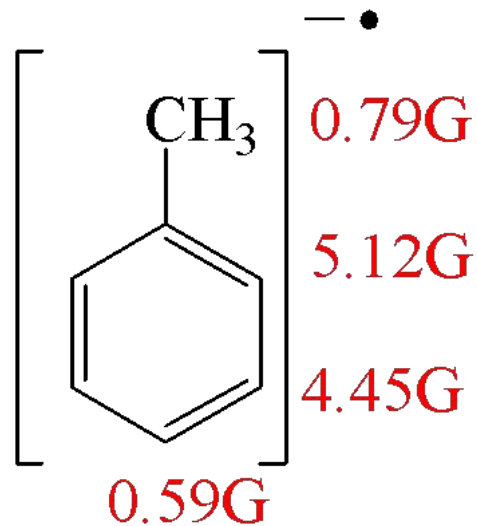


димерный **D, K<sup>+</sup>**  
при добавке 2 экв. **D**

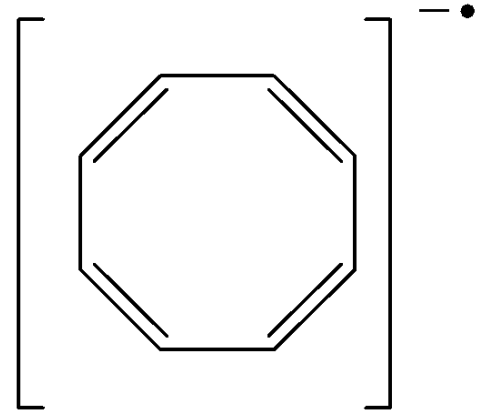
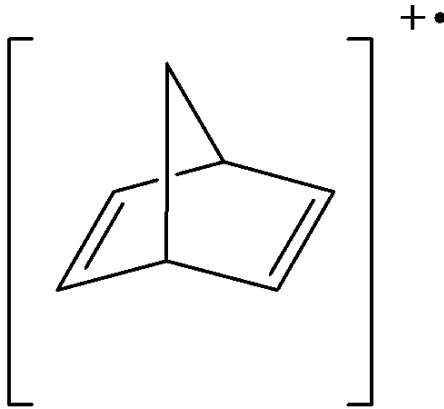
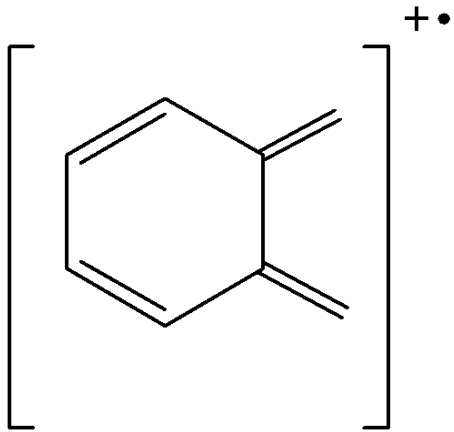
мономерный **K<sup>+</sup>**

**ЭПР**

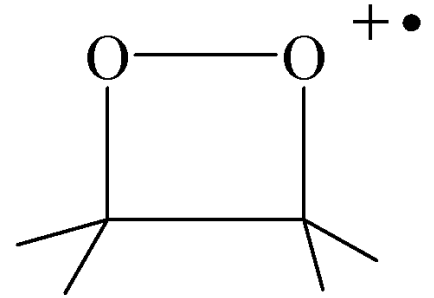
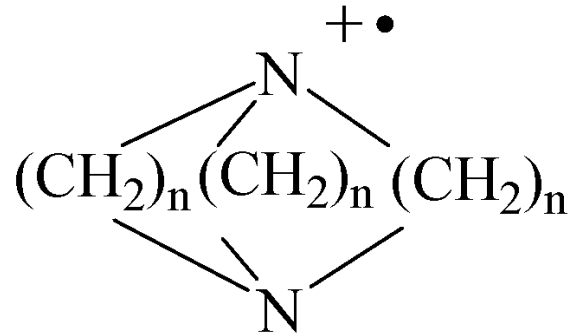
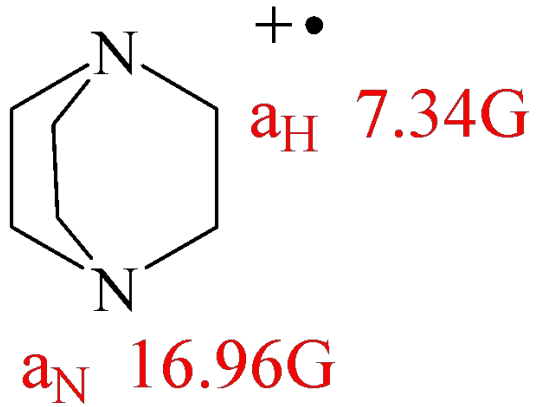


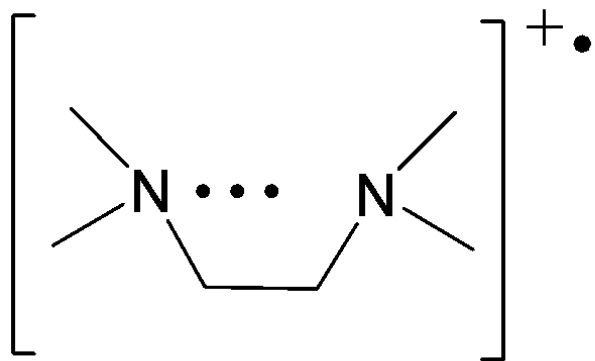


# Ион-радикалы циклоалкенов



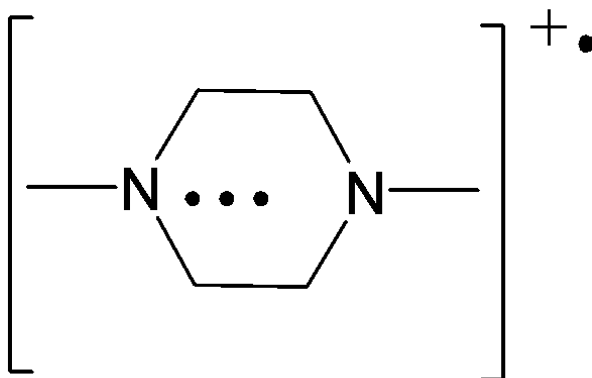
# Ион-радикалы n-доноров



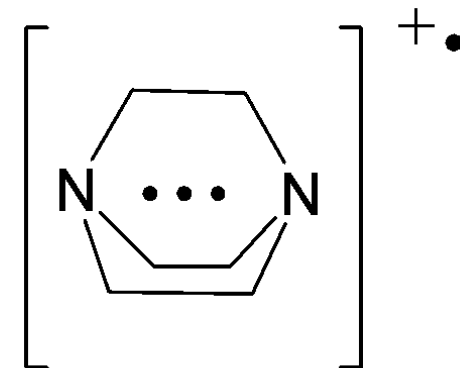


780 nm

Заряд локализован  
на одном атоме  
азота



600 nm

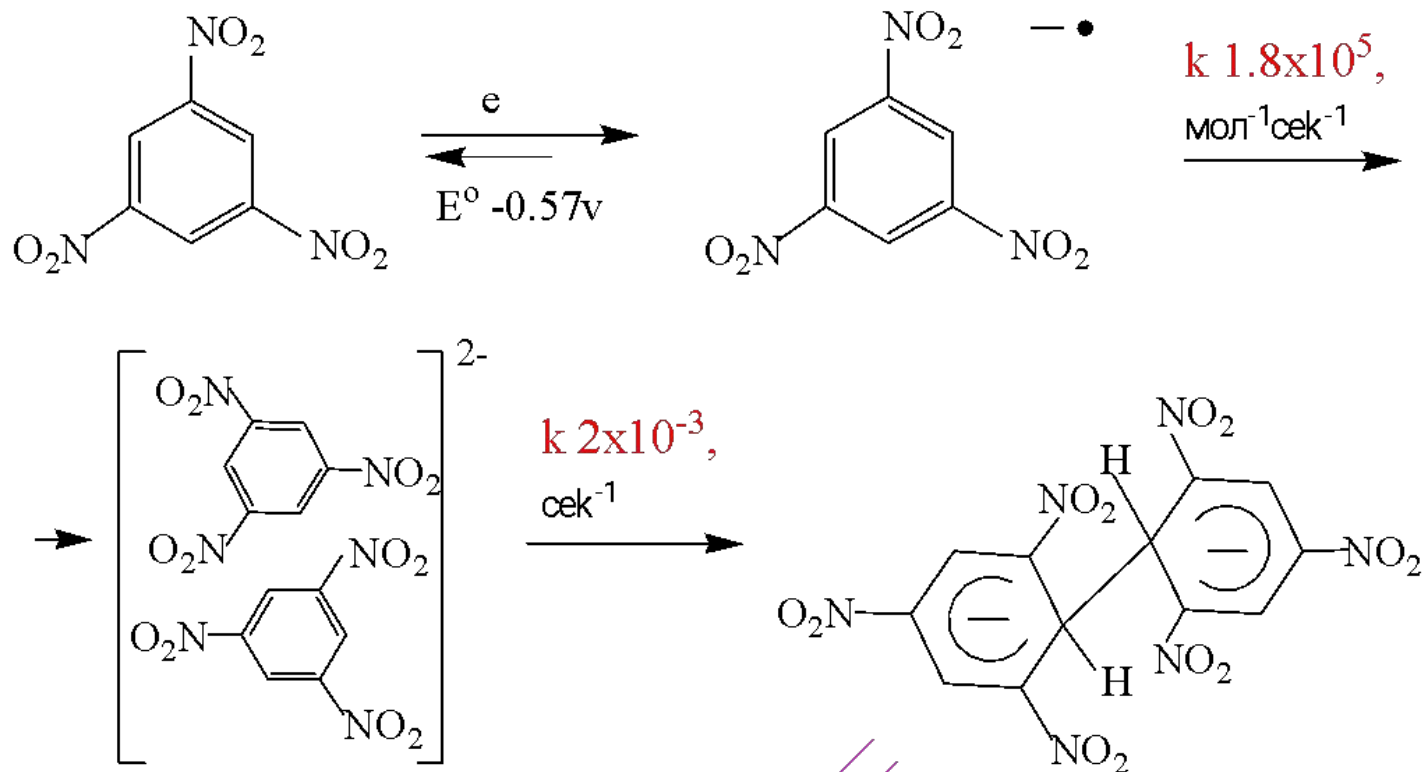


470 nm

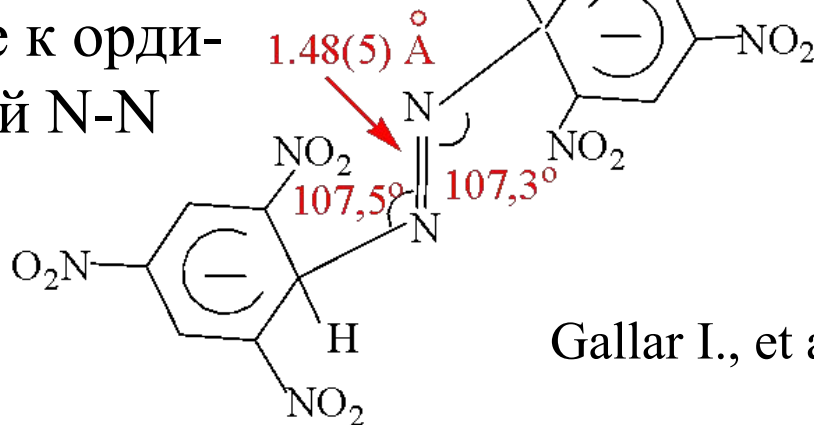
Заряд  
делокализован

**Organic ion radicals: chemistry and applications.**

Zory V. Todres. 2002. P.153



Ближе к ординарной N-N



$\swarrow$   $\text{N}_2$

Выдерживание под  $\text{N}_2$  1 неделю