

Теоретические основы органической ХИМИИ

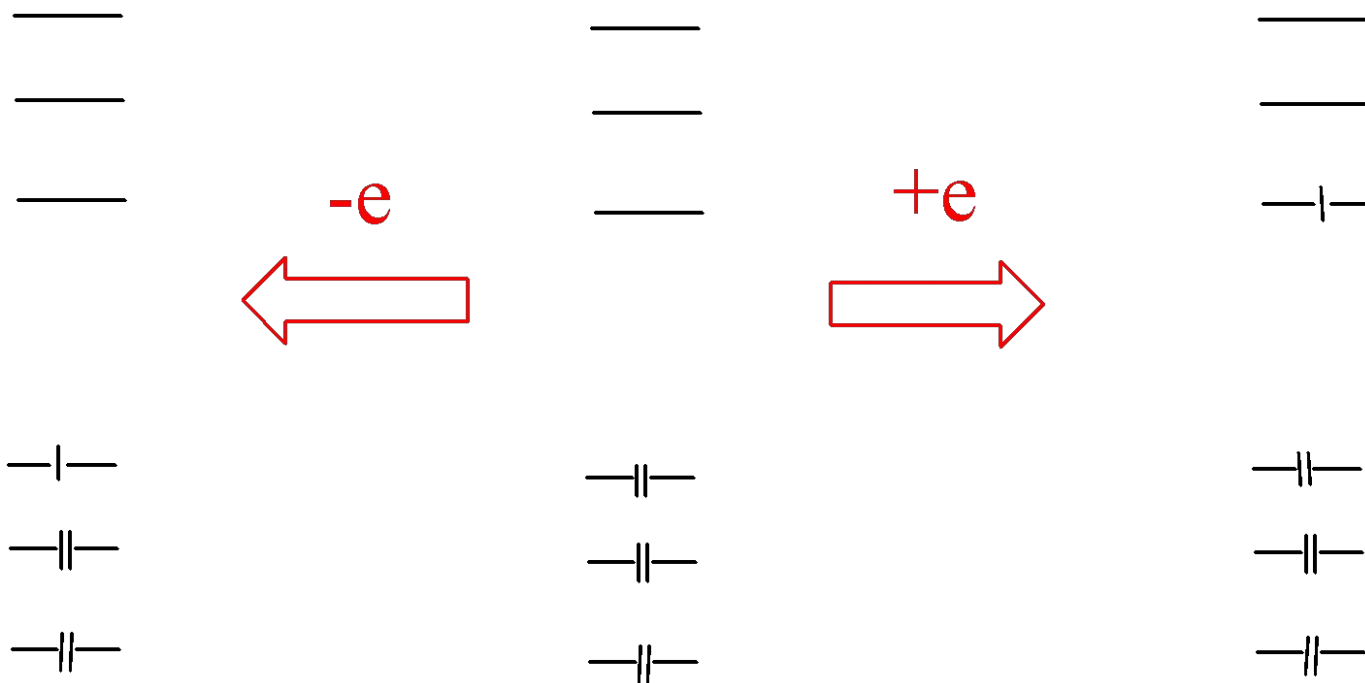
Строение и свойства ион-радикалов

Лекция 25

(электронно-лекционный курс)

Проф. Бородкин Г.И.

Ион-радикалы

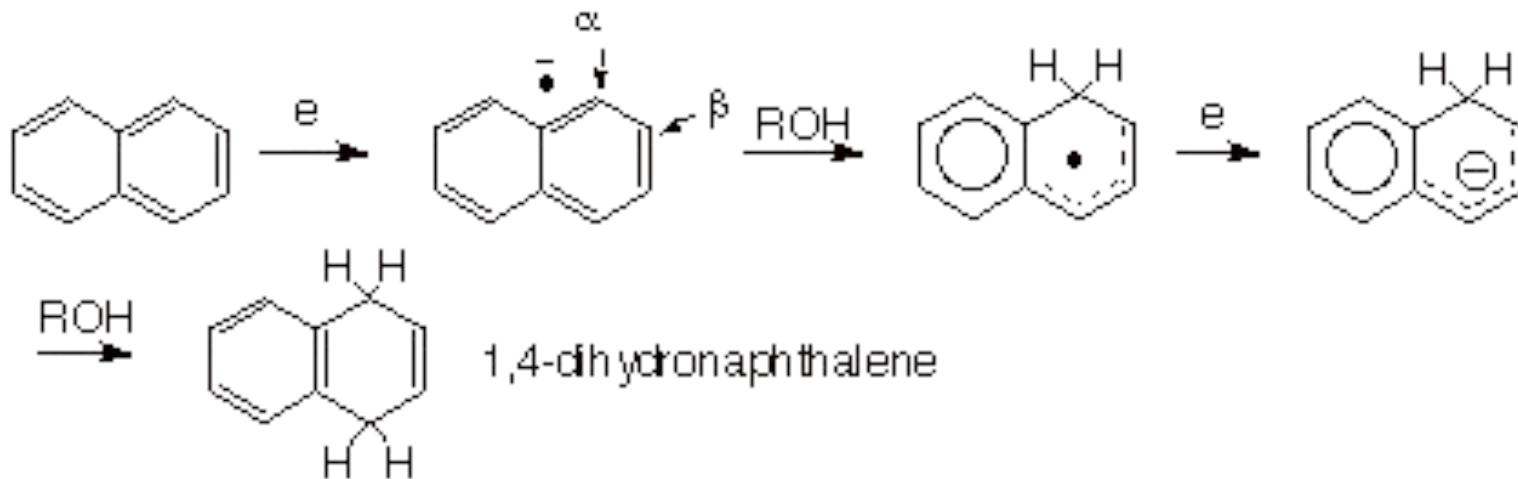


катион-радикал

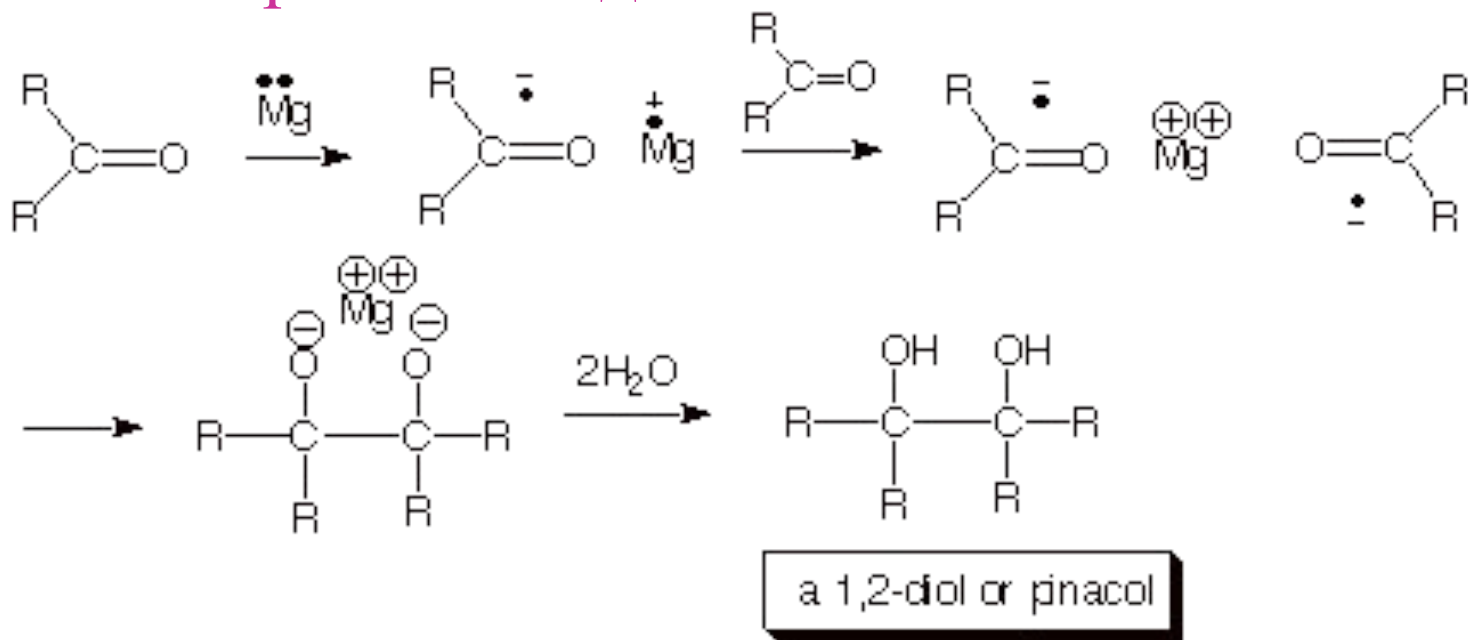
нейтральная
молекула

анион-радикал

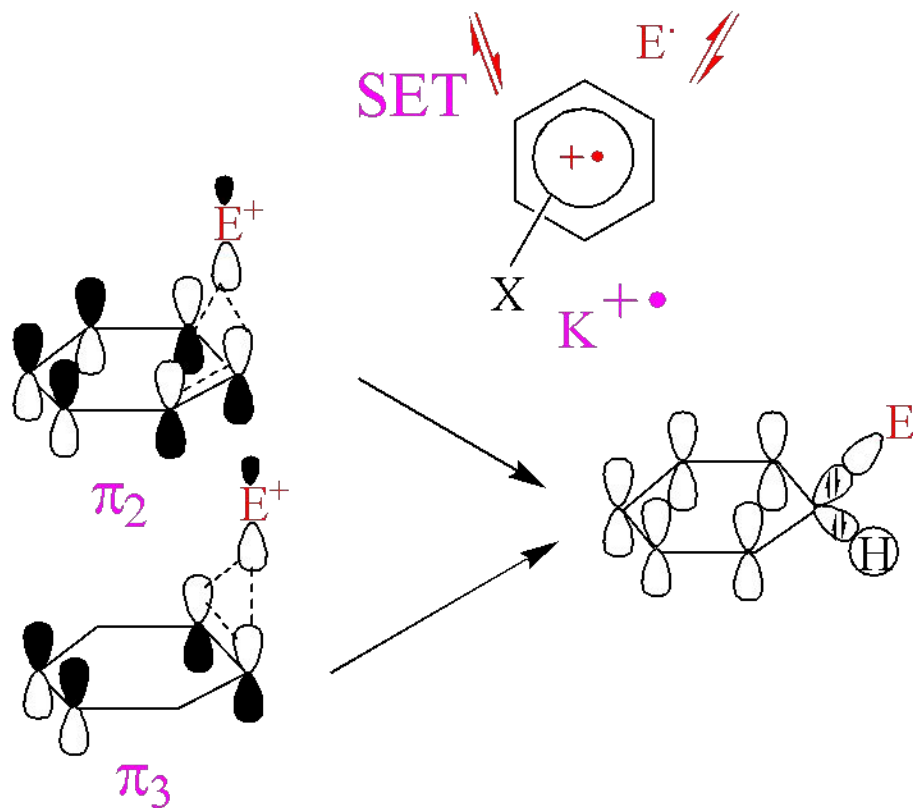
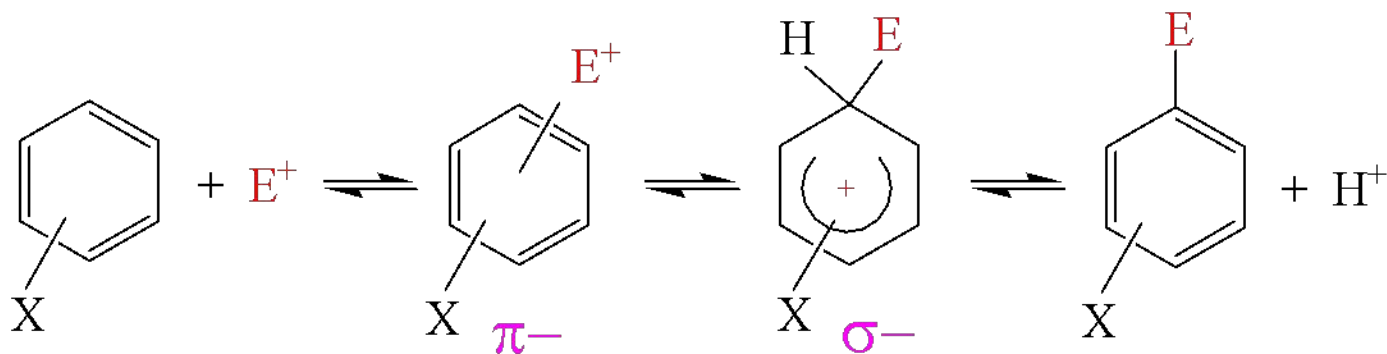
Восстановление нафталина



Образование диолов из кетонов

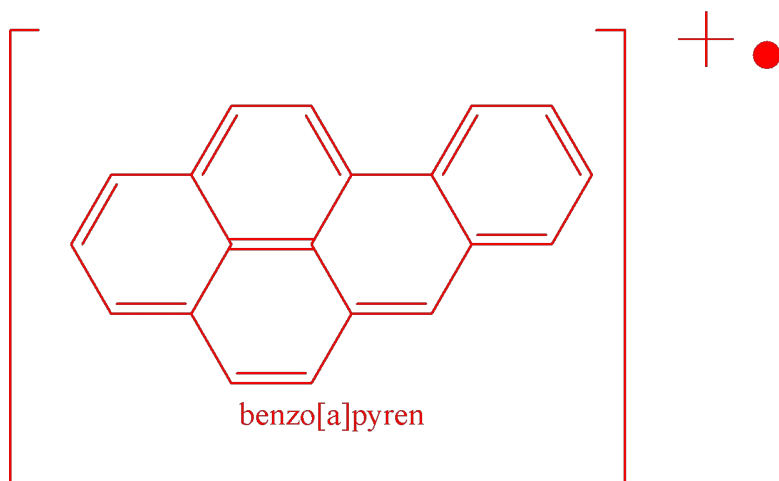


Электрофильное ароматическое замещение



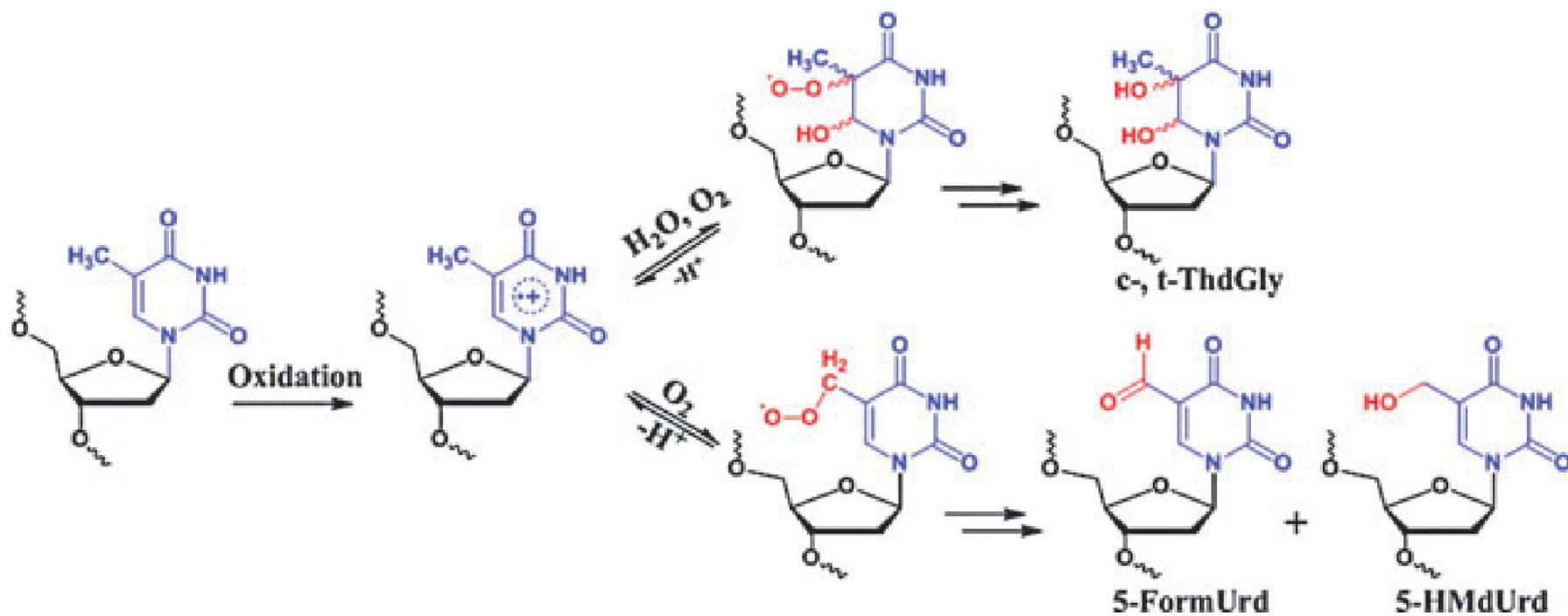
Канцерогены

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)

μ – 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 (He(I)_{α} 21.21 eV).

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

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

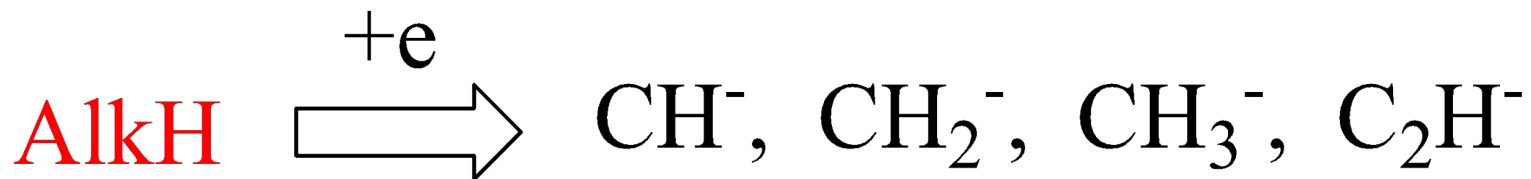
Дает информацию об энергиях занятых МО.

Ион-радикалы σ -доноров

Алканы плохие акцепторы и доноры электронов

	$I_{p, \text{э.в.}}$		$I_{p, \text{э.в.}}$
CH_4	12.61	$\text{C}_{10}\text{H}_{22}$	9.65

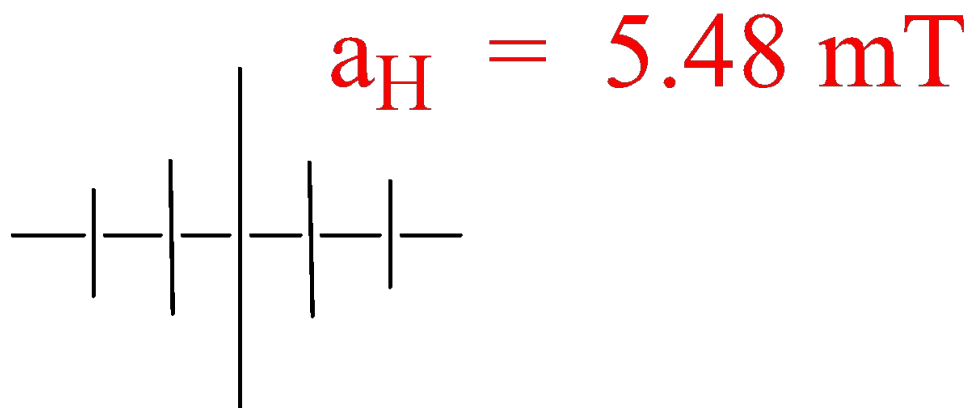
Анион-радикалы алканов крайне неустойчивы, их выход из простых алканов в 10^4 раз ниже, чем соответствующих катион-радикалов

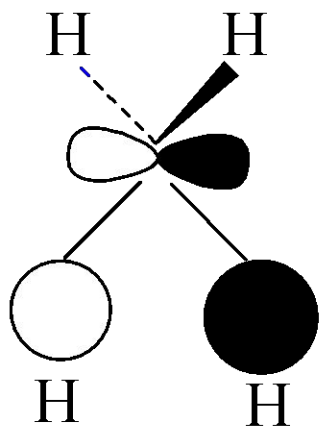


AlkH ионизируются в газе (He_α), но трудно окисляются в растворе

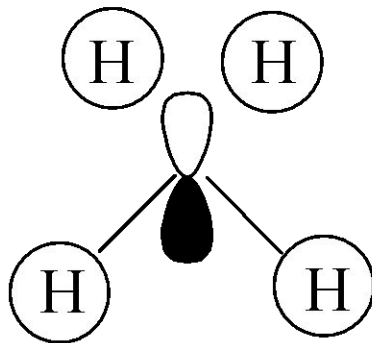
Техника матричной изоляции

$\text{CH}_4^+ \bullet$ $\text{C}_{2v}, \text{D}_{2d}$ Обнаружен в космосе

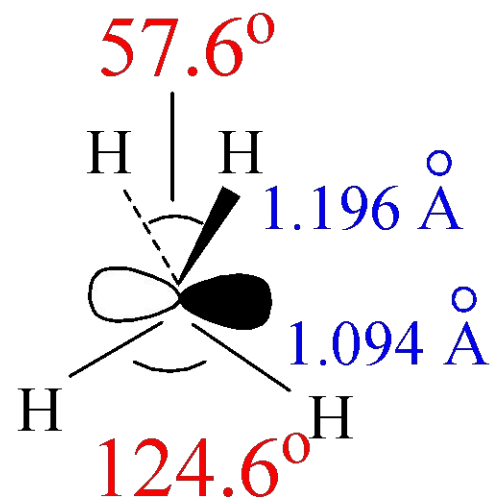




C_{2v}



D_{2d}



$UHF/6-31G^*$ 2 минимума: C_{2v} и D_{2d}
 $UB3LYP/6-31G^*$ D_{2d} глобальный минимум



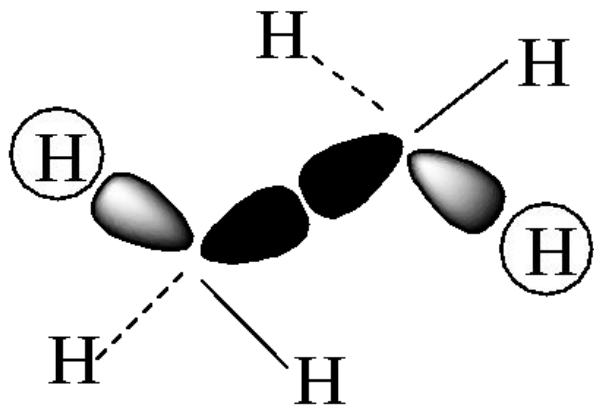
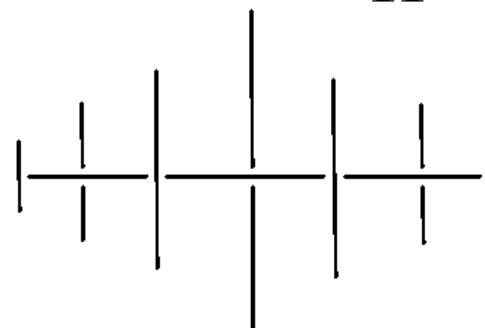
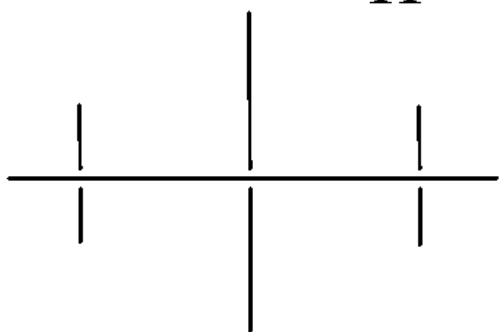
1/3

4K

a_H 152.6G

77K

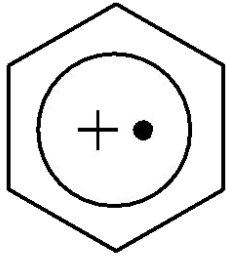
a_H 50.4 G



SOMO

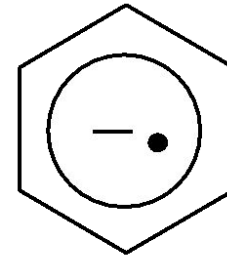
Динамика 3-х структур
Яна-Теллера
с E_a 0.25 ккал/моль

Ион-радикалы π -доноров

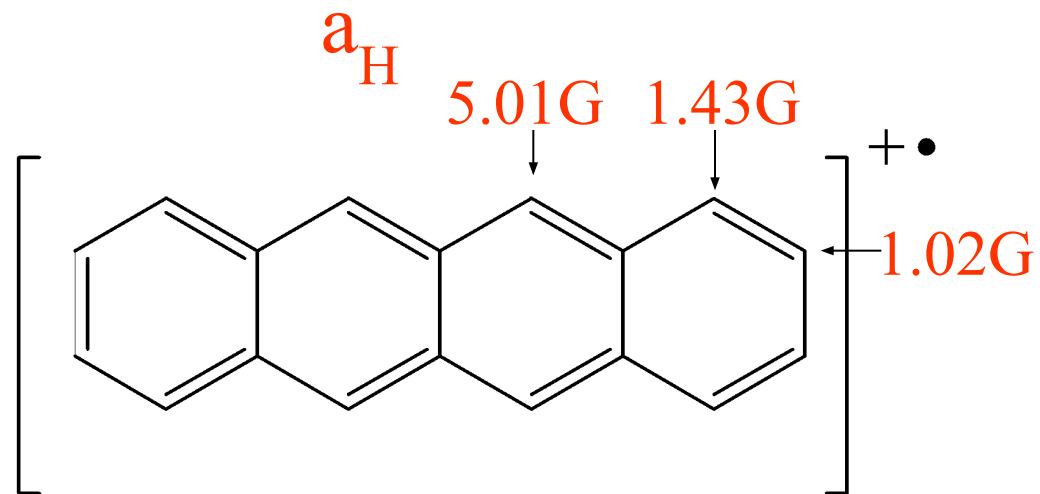
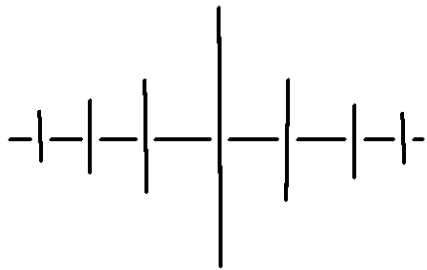


$$g = 2.00242$$

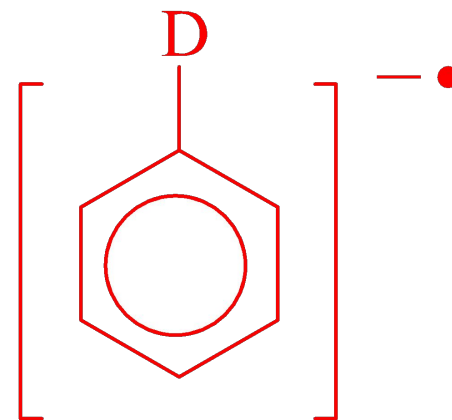
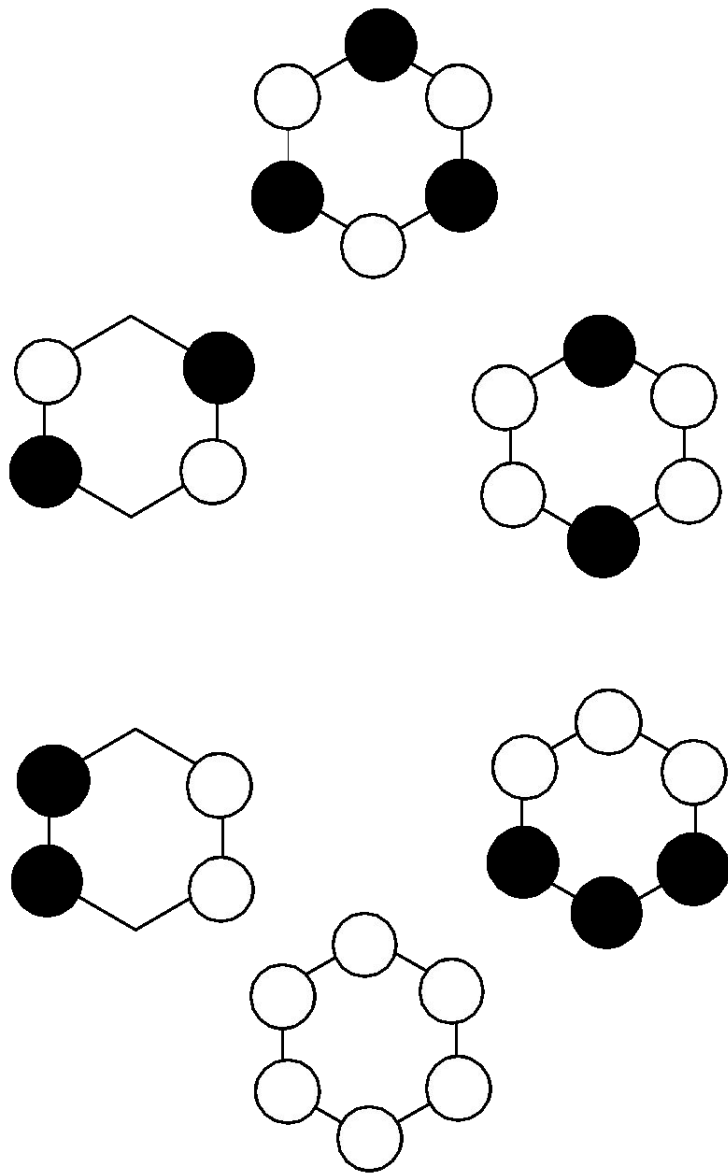
$$a_{\text{H}} = 4.44\text{G (больше!!!)}$$



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

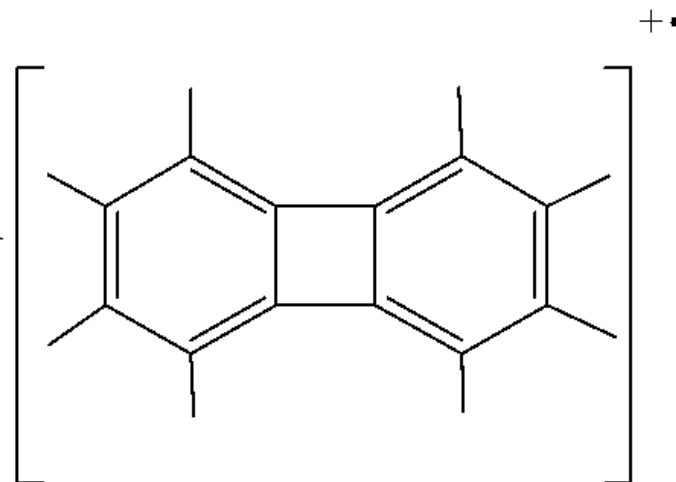
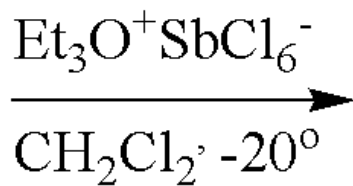
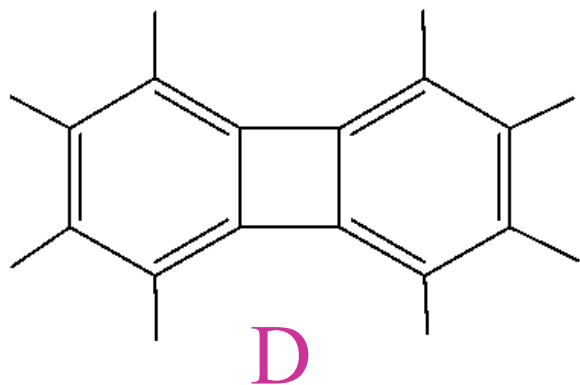


Катион-радикал тетрацена



Введение дейтерия
снимает вырождение

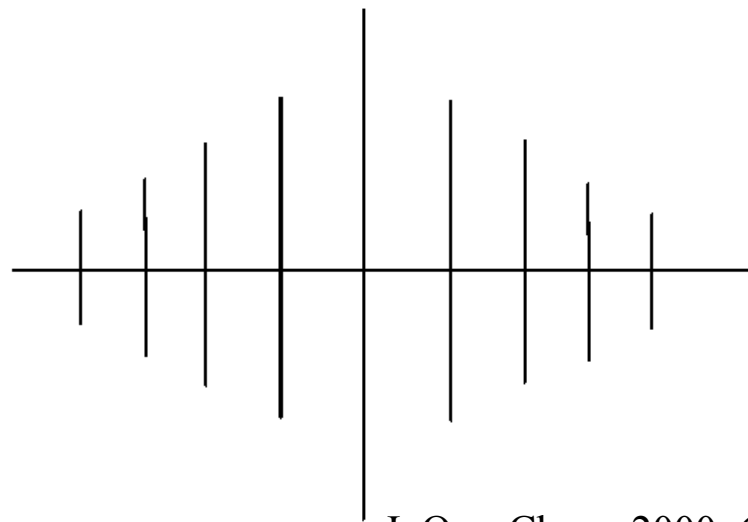
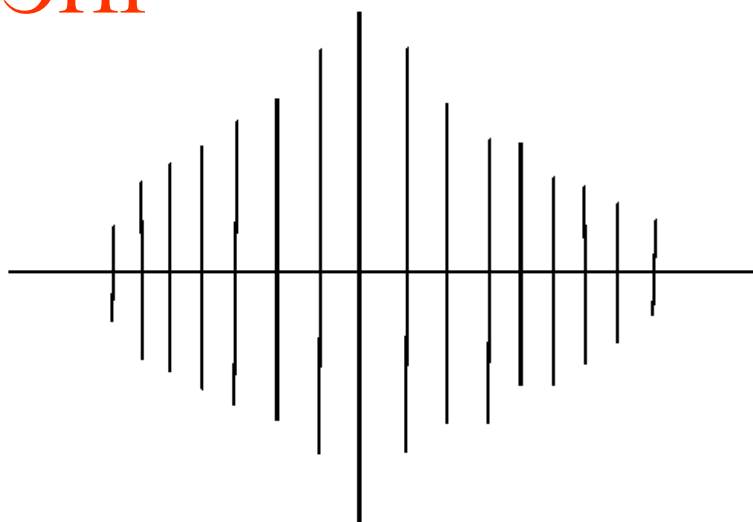
$$\begin{array}{l}
 4\text{H} \quad a_{\text{H}} = 3.983\text{G} \\
 1\text{H} \quad a_{\text{H}} = 3.54\text{G} \\
 1\text{D} \quad a_{\text{D}} = 0.56\text{G}
 \end{array}$$

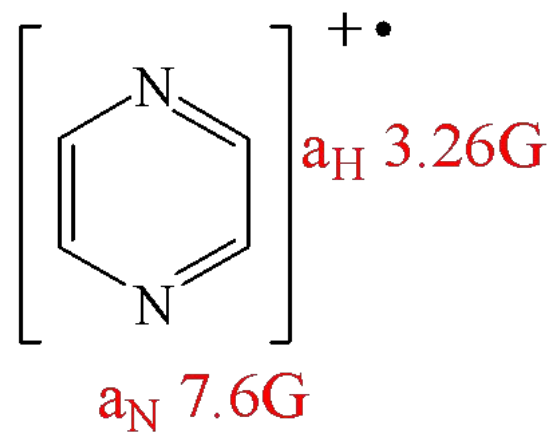
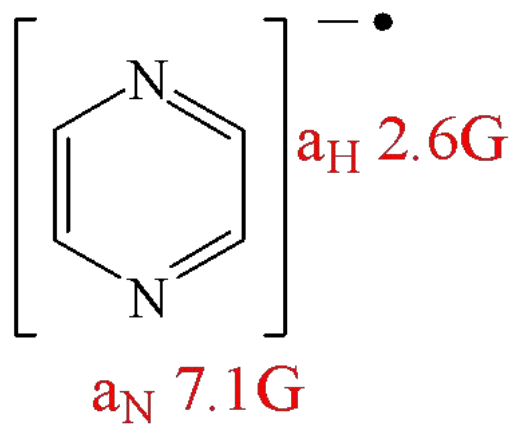
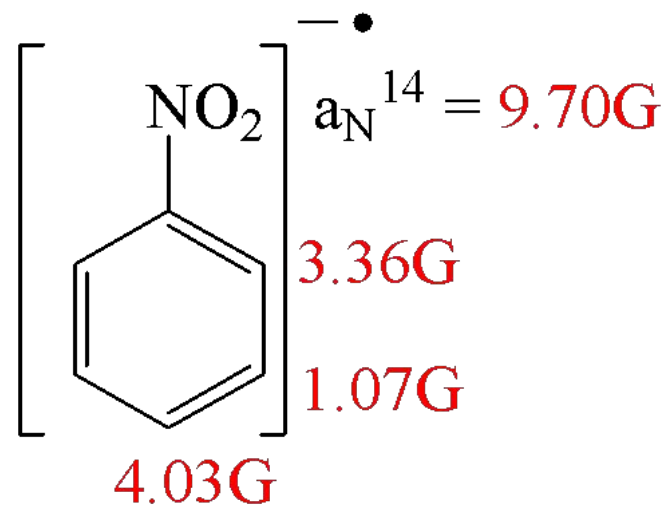
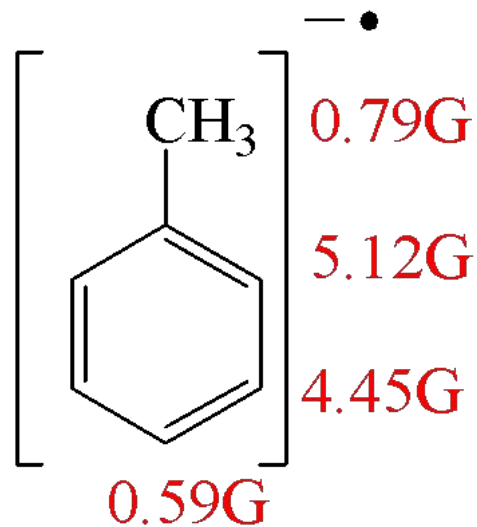


димерный **D, K⁺**
при добавке 2 экв. **D**

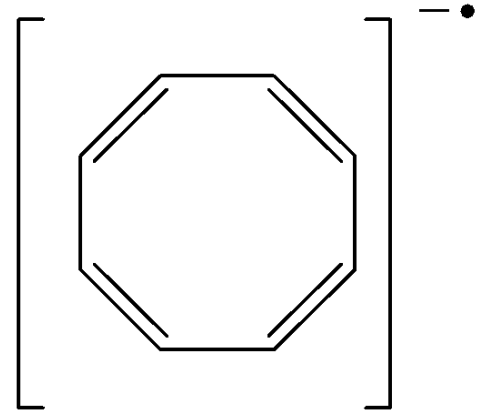
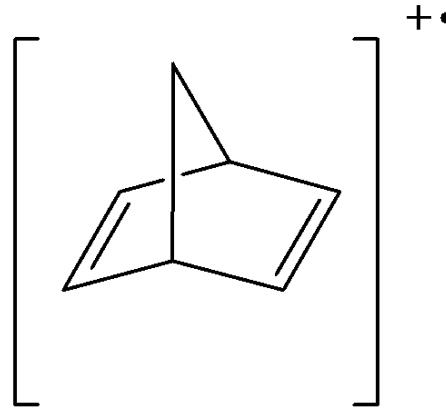
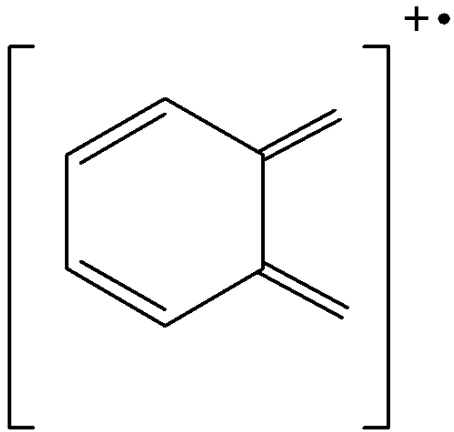
мономерный **K⁺**

ЭПР

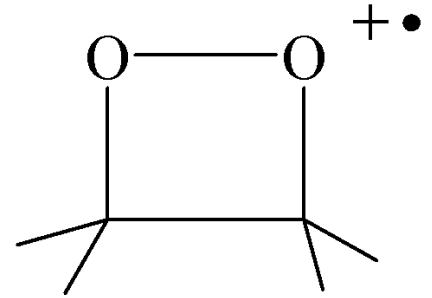
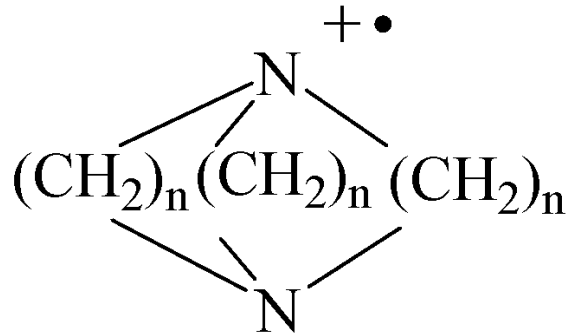
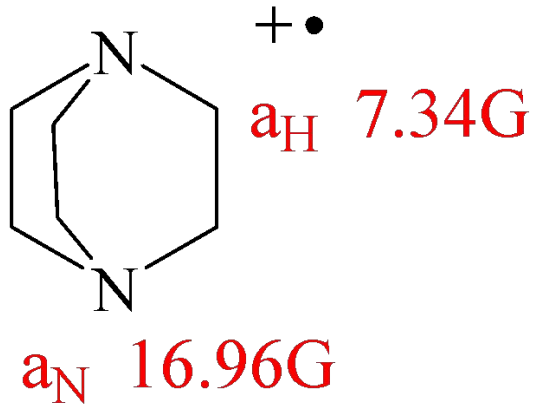


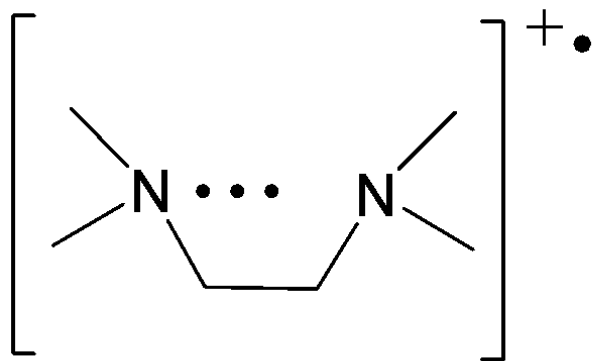


Ион-радикалы циклоалкенов



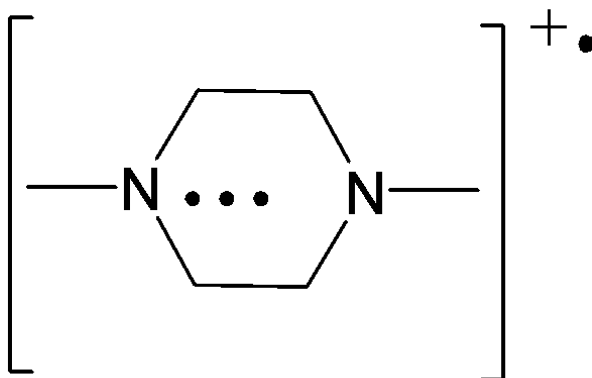
Ион-радикалы n-доноров



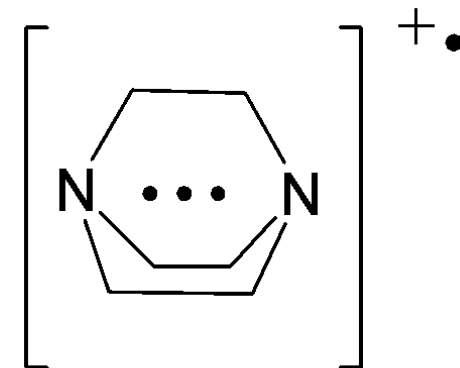


780 nm

Заряд локализован
на одном атоме
азота



600 nm

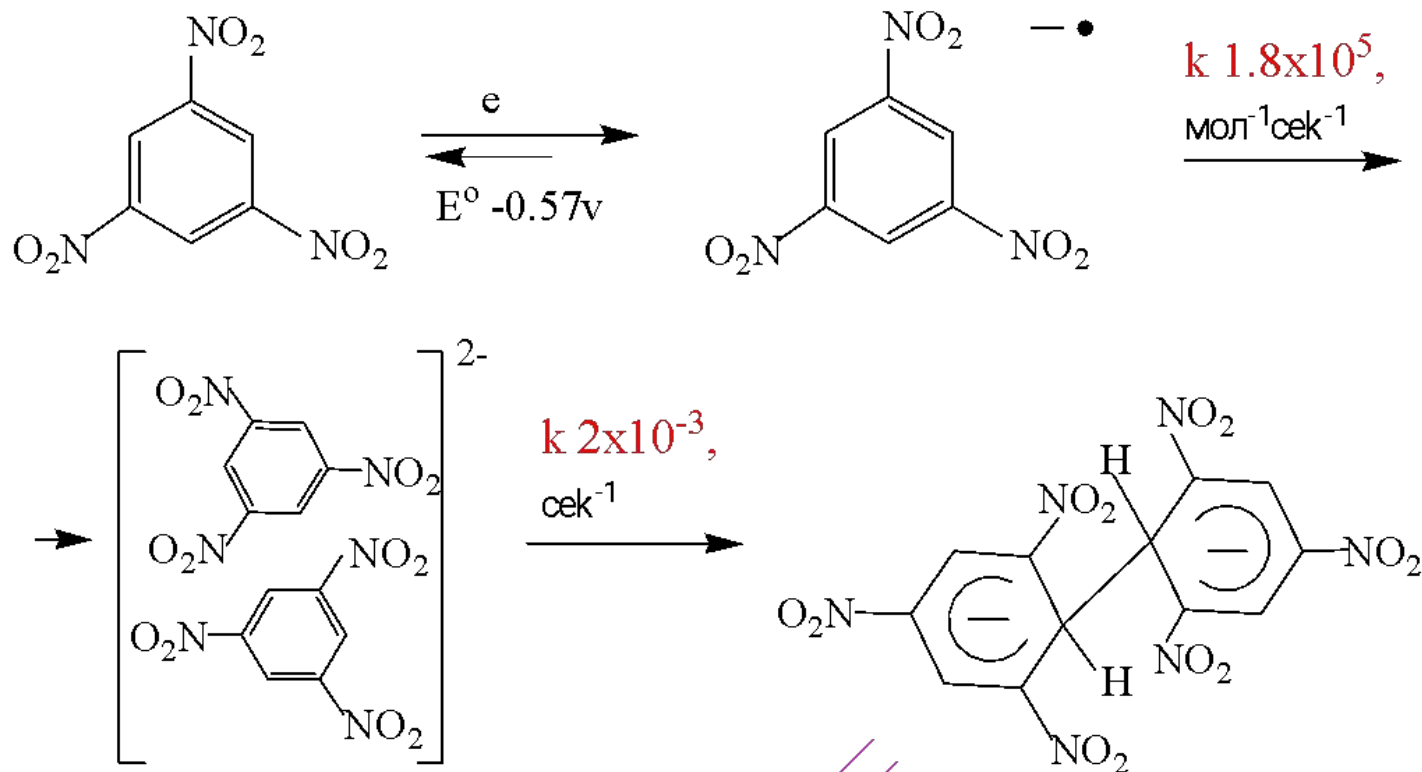


470 nm

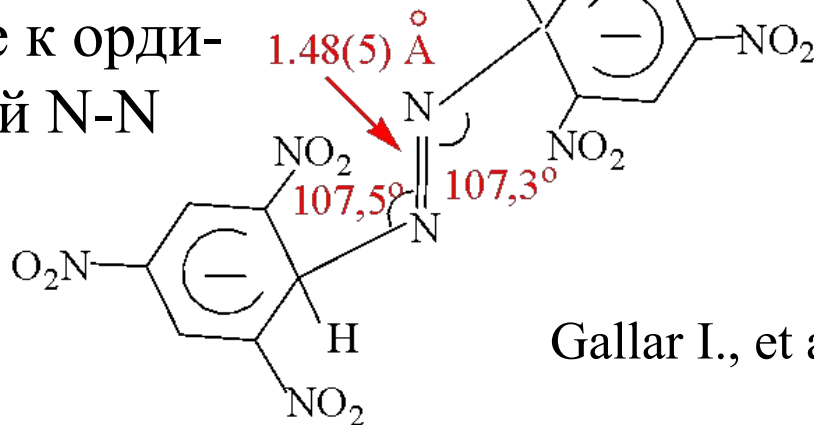
Заряд
делокализован

Organic ion radicals: chemistry and applications.

Zory V. Todres. 2002. P.153



Ближе к ординарной N-N



\swarrow N_2

Выдерживание под N_2 1 неделю