

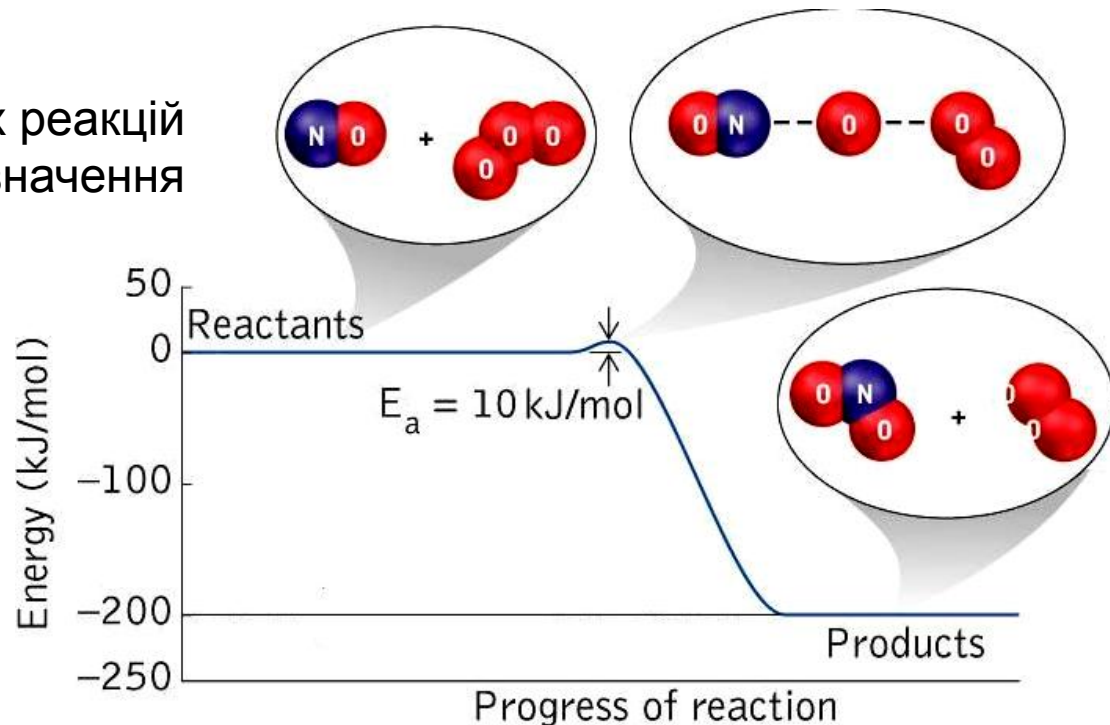
вільні радикали – активні частинки хімічних претворень

вільні радикали містять неспарені електрони (наприклад: $\text{H}\cdot$, $\text{Cl}\cdot$, $\cdot\text{CH}_3$)

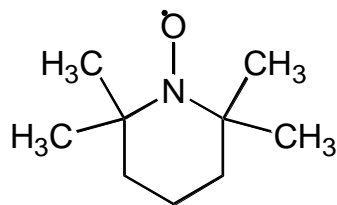
радикали надзвичайно реакційноздатні:

- рекомбінують швидко (при зустрічі один з одним)
- приєднуються до молекул і генерують нові радикали
(мала кількість радикалів спричиняє велику кількість перетворень)
- приєднуються до стінок посуду (якщо мало зустрічей)

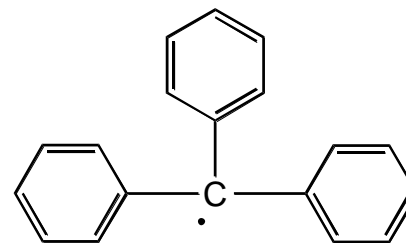
$E_{\text{акт}}$ радикальних реакцій
має низькі значення



просторово-екрановані

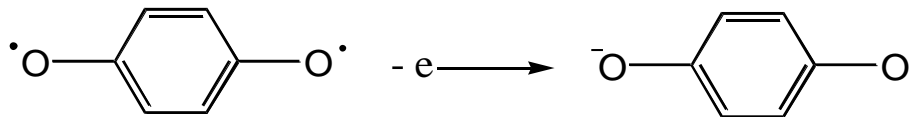
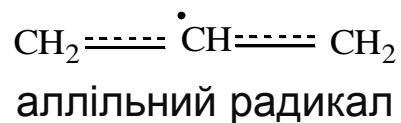


нітроксил



трифенілметил

делокалізовані



аніон гідрохінону

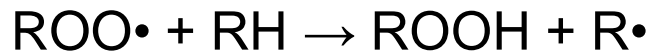
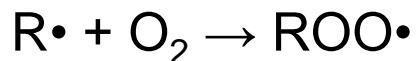
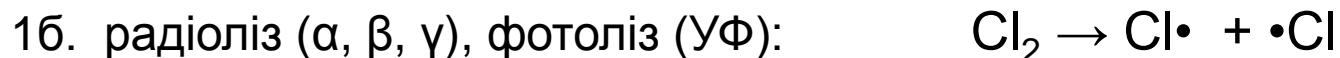
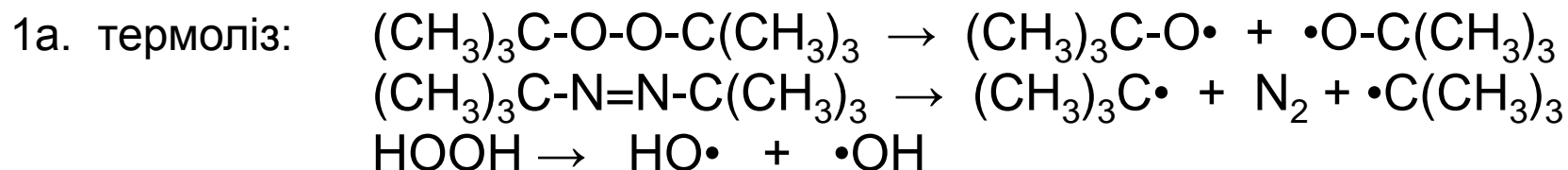
семіхінон (іон-радикал)

молекули NO (15 e), NO₂ (23 e), ClO₂ (33 e), O₂ (2 e)

іони перехідних металів (часто містять d-електрони неспарені, малоактивні)

методи генерації вільних радикалів:

(1) гомоліз молекул і (2) взаємодія радикалів з молекулами

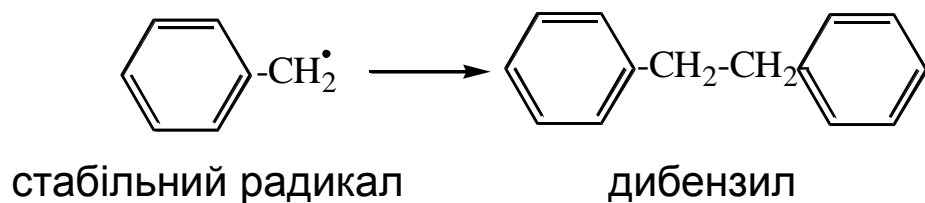


ідентифікація і аналіз вільних радикалів – метод акцепторів

1а. "м-д металічного дзеркала": оптична густина тонких плівок Pb, Sn зменшується при взаємодії з органічними радикалами (утворюються металорганічні сполуки)

1б. дейтерієвий метод: додавання D₂ в реакційну суміш утворюються дейтеровані продукти, які легко визначити методом ЯМР

1в. толуольний метод: добавка толуолу в реакційну суміш □ утворюється дибензил, який реєструють методом газової хроматографії



1г. нафтольний метод: β -нафтол кількісно взаємодіє з вільними радикалами зміну його концентрації реєструють фотометрично (забарвлені похідні)

радикали мають парамагнітні властивості (характеристичні спектри ЕПР)

Електронний Парамагнітний Резонанс, ЕПР (Electron Spin Resonance, ESR)
частинки з неспареним спіном в магнітному полі поглинають певні радіочастоти

умови резонансу: потужне постійне магнітне поле (до 3 Тл)
перпендикулярне електромагнітне поле (до 100 ГГц)

положення і форма лінії дає інформацію
про будову радикалу та про оточення
інтенсивність лінії в спектрі ЕПР
пропорційна концентрації радикалів даного типу

диференційований спектр: положення лінії

