

СВОБОДНЫЕ РАДИКАЛЫ И ОРГАНИЧЕСКИЕ ПАРАМАГНЕТИКИ

Аннотация.

Актуальность и цели. Актуальность темы данной статьи определяется, во-первых, фундаментальными свойствами, строением и реакционной способностью свободных радикалов и органических парамагнетиков, во-вторых, их практической значимостью для большинства химических процессов, протекающих в неживой и живой природе. В связи с этим цель работы состоит в том, чтобы показать возможность синтеза свободных радикалов, обладающих парамагнетизмом, являющимся основной причиной многообразия их уникальных свойств.

Материалы и методы. Первичными материалами для препаративной химии свободных радикалов, в том числе и стабильных радикалов, являются вещества из ряда пероксидов, азонитрилов, производные пиперидинов и др. Методами регенерации свободных радикалов и органических парамагнетиков являются импульсный фотолиз и радиолиз, термолиз и сольволиз, звукохимические и электрохимические методы. Основными методами изучения строения, свойств и реакционной способности свободных радикалов являются квантово-химические расчеты, а также методы электронного парамагнитного резонанса и ядерного магнитного резонанса.

Результаты. Представленные в статье результаты исследований включают сведения о многообразии свойств органических парамагнетиков совершенно разных типов – ароксидов, нитроксидов (иминоксидов и ароматических нитроксидов), вердазилов, гидразидов, радикалов имидазолинового ряда – и о их реализации в фундаментальных исследованиях и различных важнейших технологиях.

Выводы. Известные и вновь синтезируемые свободные радикалы необходимо постоянно изучать, так как они являются важнейшими химическими реагентами.

Ключевые слова: концепция, свободный радикал, органический парамагнетик, исследование, реакция, строение, структура, свойства, реакционная способность.

М. Д. Gol'dfeyn, E. G. Rozantsev

FREE RADICALS AND ORGANIC PARAMAGNETICS

Abstract.

Background. topicality of the subject of this article is defined, firstly, by fundamental properties, structure and reactivity of free radicals and organic paramagnetics, and secondly, by their practical importance for the majority of the chemical processes taking place in animate and inanimate nature. In this regard, the purpose of this paper is to show the possibility of synthesis of free radicals possessing paramagnetism, which is the main reason for the diversity of their unique properties.

Materials and methods. The primary material for the preparative chemistry of free radicals, including stable radicals, is a number of substances of peroxides, azonitriles, piperidine derivatives, etc. Flash photolysis and radiolysis, thermolysis and solvolysis, sonochemical and electrochemical methods are the regeneration methods of free radicals and organic paramagnetics. The main methods for studying the

structure, properties and reactivity of free radicals are quantum-chemical calculations, as well as the methods of electron paramagnetic resonance and nuclear magnetic resonance.

Results. The results of studies presented in this article include information about the diversity of properties of organic paramagnetics of completely different types – aroksils, nitroxides (iminoxils and aromatic nitroxides), verdazyls, gidrazils, radicals of imidazoline series – and their implementation in basic research and various critical technologies.

Conclusions. Well-known and newly synthesized free radicals need to be constantly studied, as they are the most important chemical agent.

Key words: concept, free radical, organic paramagnetic, research, response, texture, structure, properties, reaction capacity.

Введение

Химия органических парамагнетиков как самостоятельное направление стала оформляться с начала 1960-х гг. К этому времени химикам-органикам были известны лишь отдельные примеры свободных радикалов, которые можно было получить в виде химически гомогенной концентрированной фазы. Очевидно, не имеет смысла говорить о стабильности свободных радикалов, если они не могут существовать в нормальных условиях в виде химически чистой концентрированной фазы. При изучении замороженных (застеклованных) парамагнитных частиц физики пришли к заключению, что в определенных условиях отдельно взятые химические частицы обладают одинаковой стабильностью (временем существования), независимо от их электронного строения. Например, в аргоновом стекле метильный радикал столь же стабилен, как и молекула метана. Однако современного органика-экспериментатора чаще всего интересует не отдельно взятые химические частицы, а макроскопические химические тела в различных агрегатных состояниях. Органическая химия свободных радикалов – это химия парамагнитных паров, жидкостей, сыпучих тел, расплавов и растворов [1]. Для получения химически чистых парамагнетиков широко используются методы экстракции, кристаллизации, дистилляции и хроматографирования. В отличие от обычных органических соединений парамагнетики обладают дополнительными «отпечатками пальцев» – спектрами электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) и положительной магнитной восприимчивостью, которую легко количественно оценить по силе втягивания образца в неоднородное магнитное поле:

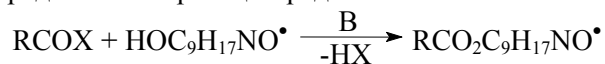
$$f = m\chi H \frac{\delta H}{\delta z},$$

где m – масса образца; χ – магнитная восприимчивость; $\frac{\delta H}{\delta z}$ – градиент магнитного поля в направлении Z .

Своеобразие химической реакционной способности органических парамагнетиков детерминировано присутствием валентных неспаренных электронов, которые принимают участие в формировании новых химических связей и неподеленных электронных пар.

Классическими радикальными реакциями, в которых участвуют стабильные парамагнетики, являются присоединение к ненасыщенным субстратам, гомолитическое замещение при насыщенном атоме углерода, свободно-

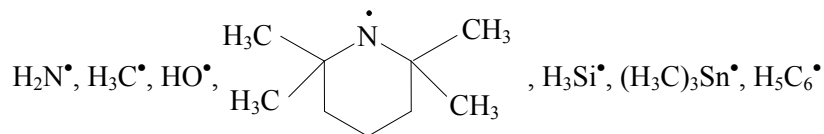
радикальная фрагментация, одноэлектронные окислительно-восстановительные превращения, диспропорционирование и перегруппировки [2]. Сущность реакционной способности свободных радикалов можно охарактеризовать словами В. Хюккеля: «Если радикалы не реагируют с себе подобными, то все же всегда осуществляются реакции, в результате которых получаются вещества с четным числом электронов». В этой связи представляют принципиальный интерес нерадикальные реакции радикалов типа



открытые одним из авторов [3] более четверти века назад. Реакции без затравивания локализованного парамагнитного центра внесли значительный вклад в органическую химию свободных радикалов и стали химической основой метода спиновых меток.

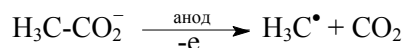
Современные концепции

Свободные радикалы – это химические частицы с неспаренными электронами на граничных орбиталях, обладающие парамагнетизмом и высокой реакционной способностью. Они могут быть нейтральными или заряженными (ион-радикалы), иметь один или большее число неспаренных электронов (полирадикалы), быть короткоживущими (доли секунд) или долгоживущими (до нескольких лет) при 298 К, твердыми, жидкими или газообразными телами. Стабильность химически чистых образцов долгоживущих радикалов определяется скоростями исчезновения парамагнитных частиц вследствие их рекомбинации или диспропорционирования, однако без четкого определения стандартных термодинамических условий выводы о стабильности радикалов не имеют физического смысла. К короткоживущим свободным радикалам относятся химические частицы с выражено локализованными неспаренными электронами (свободными валентностями), например:



Они образуются в процессах фотолиза, радиолиза, термолиза, горения и взрыва. С помощью импульсного фотолиза также генерируют короткоживущие свободные радикалы, причем их концентрации *in statu nascerdi* могут достигать 100 %. Для стабилизации радикалов нередко используют технику низких температур, применяя в качестве хладоагентов жидкие He, H₂, Ne, N₂ и Ar с температурами кипения соответственно: 4,2; 20,4; 27,3; 77,4 и 87,5 К.

Для генерирования короткоживущих радикалов используют различные физические и химические методы воздействия на вещество, в том числе импульсный фотолиз и радиолиз, термолиз и сольволиз, звукохимические и электрохимические методы, например электролиз солей карбоновых кислот:



Энергия светового кванта, поглощаемого веществом в ходе фотолиза, очевидно, должна быть при этом равной или превышать энергию диссоциации расщепляемых химических связей исходных молекул. Легкость термиче-

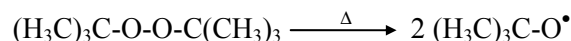
ского распада молекул на радикалы зависит от энергии диссоциации соответствующих химических связей (табл. 1).

Таблица 1

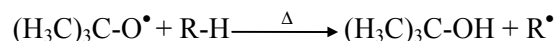
Энергии диссоциации некоторых молекул на свободные радикалы

| Тип связи | Д, кДж/М | Тип связи | Д, кДж/М |
|-------------------------------------|----------|----------------------------------|----------|
| H-OH | 502,1 | H ₃ C-CH ₃ | 352,3 |
| O-O | 494,5 | O ₂ N-CH ₃ | 167,3 |
| H-OC(CH ₃) ₃ | 460,2 | ON-Cl | 154,8 |
| H-CH ₃ | 426,8 | ON-OCH ₃ | 152,3 |
| H-OCH ₃ | 418,4 | O ₂ N-Cl | 125,5 |

Для генерации свободных радикалов используют термолиз органических пероксидов, например:



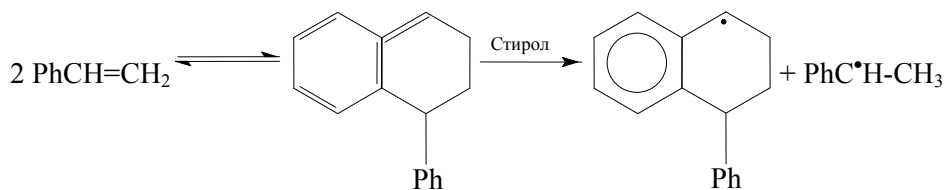
Трет-бутоксильные радикалы достаточно эффективно осуществляют отрыв атома водорода от молекул углеводородов, поскольку HO-связь в трет-бутаноле прочнее HC-связи в углеводородах (см. табл. 1):



Находят применение и так называемые азо-бис-нитрилы. Данные о строении и реакционной способности радикалов получены с помощью таких современных физико-химических методов, которые позволяют исследовать частицы, присутствующие в системе в концентрациях 10^{-8} – 10^{-10} моль/л и исчезающие через 10^{-3} – 10^{-5} с после своего образования. Особенно интересным было применение к исследованию свободных радикалов в газовой фазе спектроскопических методов. Наиболее перспективным оказался метод абсорбционной спектроскопии. Для определенных систем большое значение имеет масс-спектропия. Наряду с этим во многих случаях применяется кинетический метод, который позволяет определять такие кинетические характеристики, как порядок реакции по компоненту, энергия активации и константы скоростей элементарных реакций и процесса в целом, стехиометрические коэффициенты инициирования и ингибирования и т.д. Вместе с тем наиболее плодотворным оказалось применение метода электронного парамагнитного резонанса (ЭПР), в основе которого лежит непосредственное изучение поведения неспаренного электрона, определяющего парамагнетизм свободных радикалов. Специфическая и неспецифическая сольватация радикалов в растворах большей частью изменяет их электронное строение, геометрию и реакционную способность, поэтому сольватационные комплексы радикалов могут существенно отличаться по свойствам от соответствующих химически чистых парамагнетиков. Некоторые радикалы могут существовать исключительно в растворах, находясь в термодинамическом равновесии с молекулами. Например, при растворении в воде соли Фреми ($\text{K}_4\text{N}_2\text{O}_{14}\text{S}_4$) образуется темно-фиолетовый парамагнитный раствор гидратированных анион-радикалов $\text{ON}^\bullet(\text{SO}_3^-)_2$, свойства которого на воздухе при 298 К практически не изменяются в течение многих часов. Стабильность сольватных комплексов радикалов определяется их химическим строением и физико-химическими

свойствами растворителей. К группе органических сольватированных радикалов, существующих в растворах в термодинамическом равновесии с молекулами-димерами, относятся трифенилметил и его многочисленные аналоги. Для сложных сопряженных систем на состояние равновесия в растворах между радикалами и их димерами, кроме сольватационных факторов, оказывают влияние мезомерные и стерические особенности парамагнитных частиц.

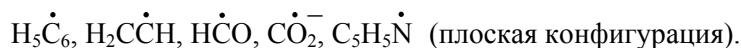
Примером молекулярно-индуцированной генерации радикалов является спонтанная полимеризация химически чистого стирола:



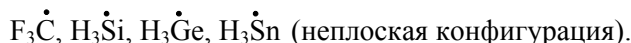
В нормальных термодинамических условиях невозможно получить химически чистые вещества, состоящие из короткоживущих радикалов; их стабильность и реакционную способность большей частью оценивают путем квантово-химических расчетов на основе спектроскопических данных. В основе современных теоретических исследований свободных радикалов лежат магнитно-резонансные спектры и квантово-химические расчеты так называемых магнитно-резонансных параметров. Полезная информация извлекается из сравнения экспериментальных и расчетных величин спектров ЭПР. Для удобства использования квантово-химических методов расчета все свободные радикалы условно подразделяются на две группы, независимо от их химической природы. В π -электронных радикалах неспаренный электрон преимущественно локализован на 2p- или π -орбиталях, а соответствующие атомные ядра находятся в узловой плоскости этих орбиталей. К π -электронным отнесены алкильный, аллильный и бензильный радикалы, а также ион-радикалы ароматических углеводородов, циклооктатетраена, дивинила и им подобных систем.

Следует заметить, что проблему структуры ион-радикальных частиц нельзя представлять в столь упрощенном виде, так как ионы, сольватированные ионы, ионные пары и химически чистые соли ион-радикалов резко отличаются по свойствам.

В σ -электронных радикалах неспаренный электрон преимущественно локализован на σ -орбиталях, а атом со свободной валентностью сохраняет электронную конфигурацию исходной молекулы. К σ -электронным свободным радикалам отнесены фенильный, винильный и формильный радикалы, а также карбоксильный и пиридинильный ион-радикалы соответственно:

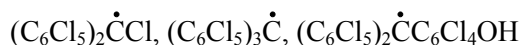


К этой же группе радикалов относятся многочисленные химические частицы с пирамидальным парамагнитным центром, например:



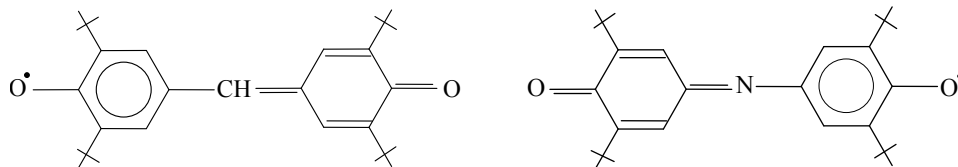
Следует также подчеркнуть невозможность предсказания свойств вещества, исходя из строения его отдельных химических частиц, например, радикалов. Кроме того, в препаративной практике наибольшее значение имеет вещество, а не отдельные его частицы.

К долгоживущим свободным радикалам относятся парамагнитные вещества, химические частицы которых обладают сильно делокализованными неспаренными электронами и большей частью стерически экранированными реакционными центрами [1]. Химически чистые образцы долгоживущих радикалов *триарилметильного ряда* представляют собой устойчивые в воздухе при 298 К, ярко окрашенные кристаллические или аморфные тела с содержанием неспаренных электронов, близким к $6 \cdot 10^{23}$ спин/моль, например, 2,2,2,6,6,6-гексаметокситрифенилметил (т. пл. 409 К) и др. Уникальной термостабильностью и химической стойкостью обладают ярко-зеленый 1,3-бис(дифенилен)-2-(*n*-изопропил-фенил)аллил (т. пл. 462 К) и так называемые «инертные радикалы»



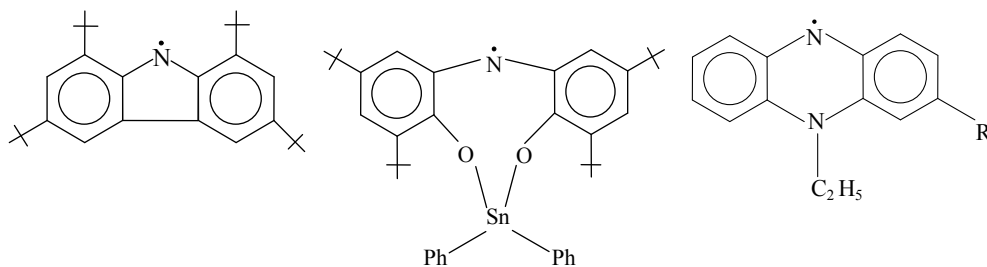
и высокоплавкие вещества оранжево-красного цвета.

Устойчивые на воздухе *ароксильные* радикалы представляют собой парамагнитные интермедиаты реакций одноэлектронного окисления соответствующих производных фенола. В литературе описаны лишь единичные примеры химически чистых веществ этой группы, например, гальвиноксил (т. пл. 426 К) и индофеноксил (т. пл. 409 К):



где $\text{---}+$ – трет-бутильная группа.

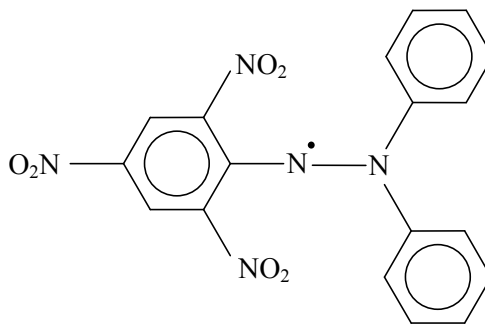
Устойчивые на воздухе при 298 К химически чистые парамагнетики *азильного ряда* большей частью получают путем окисления соответствующих вторичных аминов. Таким образом, например, синтезированы кристаллические темно-синие 1,3,6,8-тетра-трет-бутил-9-карбазил (т. пл. 418 К), 2,4,8,10-тетра-трет-бутил-6,6-дифенилдибенздиоксастанноцил (т. пл. 489 К) и вишнево-красные замещенные *феназильные* радикалы:



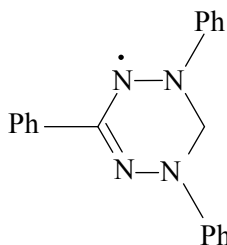
где $\text{R}=\text{CN}, \text{SO}_3\text{H}$.

Долгоживущие *гидразильные* радикалы представляют собой устойчивые на воздухе интенсивно окрашенные кристаллические тела. Типичным

для этого класса веществ является темно-фиолетовый 1,1-дифенил-2-пикрилгидразил (т. пл. 411 К), полученный в 1922 г. Ш. Гольдшмидтом:

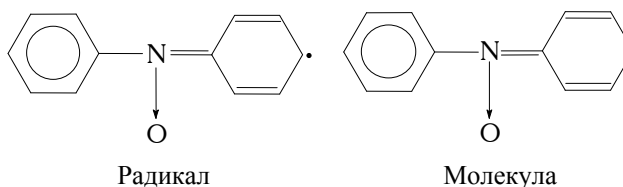


Вердазильные радикалы (тетразилы), открытые в 1962 г. Р. Куном, относятся к числу наиболее стабильных органических парамагнетиков. Периоды полупревращения некоторых химически чистых образцов на воздухе при 298 К составляют многие годы. Характерным представителем радикалов этой группы веществ является 1,3,5-трифенилвердазил (темно-зеленые иглы с т. пл. 416 К):



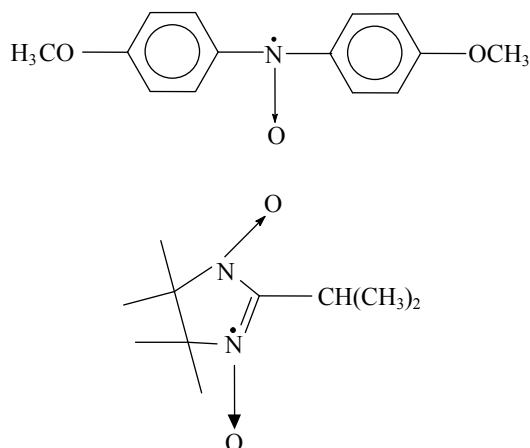
Классические *нитроксильные* радикалы с сильно делокализованными неспаренными электронами традиционно называют азотоксидами или нитроксидами из-за их формального сходства с тривиальными оксидами третичных аминов:

Нитроксиды

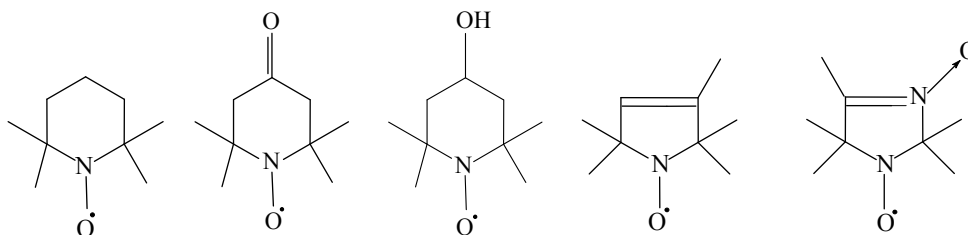


Впервые стабильный органический радикал этого класса был описан в 1901 г. О. Пилоти и Б. фон Шверинем. Химически чистое вещество, названное «порфирексидом», – кирпично-красные кристаллы, устойчивые на воздухе и растворимые в воде с образованием рубиново-красных растворов.

Выраженная делокализация неспаренного электрона (термодинамический фактор) и стерическое экранирование реакционных центров (кинетический фактор) объясняют стабильность многих нитроксильных радикалов ароматического, жирно-ароматического и гетероциклического ряда, например, 4,4-диметоксидифенилнитроксида (т. пл. 434 К):



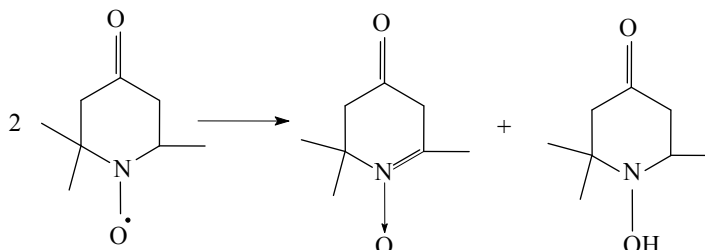
Принципиально новый тип нитроксильных парамагнетиков представляют так называемые *иминоксильные* радикалы [3]. Несмотря на наличие сильно локализованного парамагнитного центра, иминоксильные радикалы устойчивы на воздухе и легко получают в химически чистом состоянии, например, темно-красный 2,2,6,6-тетра-метилпиперидин-1-оксил (т. пл. 311 К), ярко-оранжевые 2,2,6,6-тетраметил-4-оксипиперидин-1-оксил (т. пл. 309 К), 2,2,6,6-тетра-метил-4-оксопиперидин-1-оксил (т. пл. 344,5 К), желтый 2,2,5,5-тетра-метил-3-карбоксилпирролин (т. пл. 484 К) и *нитроксиднитроксильные производные имидазолина* [4]:



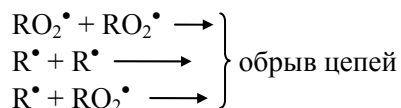
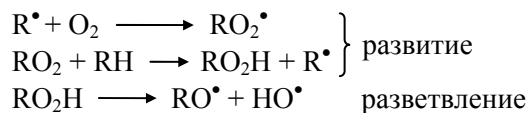
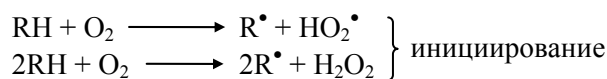
Синтез химически чистых радикалов осуществляют разнообразными методами препаративной органической химии, включая одноэлектронные окислительно-восстановительные реакции без затрагивания парамагнитного центра. Таким образом, например, получают спин-меченые аналитические реагенты, высокомолекулярные мультирадикалы и биологически активные парамагнетики. Идентификация радикалов производится с помощью магнитометрии, коллометрии, волюмометрии, УФ, ИК и рамановской спектроскопии, масс-спектрометрии, хроматомасс-спектрометрии, хроматографических и кинетических методов. В ряде случаев короткоживущие радикалы переводят в устойчивые соединения (метод спинового захвата), которые затем анализируют подходящими физико-химическими методами.

Учитывая факты и наблюдения, накопленные за последние 30 лет становления и развития химии радикалов, можно сделать вывод, который представляется нам наиболее подходящим: не существует методических ограничений для регистрации любых парамагнитных частиц, присутствующих в газах, жидкостях или твердых телах, но далеко не все свободные радикалы можно изолировать в виде химически чистой конденсированной фазы, доста-

точно стабильной в нормальных термодинамических условиях. Иными словами, в настоящее время можно легко зарегистрировать любой свободный радикал, но далеко не всегда удастся получить химически чистый парамагнетик в виде достаточно устойчивого продукта. Например, устойчивый в растворе свободный радикал 2,2,6-триметил-4-оксопиперидин-1-оксил при выделении превращается в диамагнитную смесь, состоящую из гетероциклического нитроксида и соответствующего ему гидроксиламина:



Реакционная способность радикалов определяется главным образом наличием у частиц свободной валентности, благодаря которой они могут вступать в реакции радикального замещения, присоединения, распада, изомеризации, рекомбинации и диспропорционирования; при этом неспаренный электрон каждый раз принимает непосредственное участие в формировании новых химических связей. Выдающийся вклад в теорию строения и реакционной способности короткоживущих свободных радикалов внесен школой академика Н. Н. Семенова, которым были открыты и обоснованы цепные реакции с вырожденным разветвлением [5]. Например, спонтанное окисление углеводородов в жидкой фазе происходит по следующей схеме:



В настоящее время с использованием свободных радикалов производится более трети всей мировой химической продукции, в том числе этилбромид, карбоновые и перкарбоновые кислоты, карбоксильные соединения, фенол, капролактан, ПВХ, СК, различные виды моторного топлива, взрывчатые вещества, азотные удобрения. Термический крекинг углеводородов также является цепным свободнорадикальным процессом, в ходе которого реализуются многочисленные реакции свободных радикалов. Важную роль играют радикалы в реакциях окислительной полимеризации при высыхании лаков и красок, а также в термоокислительных и фотоокислительных процессах деградации и радиационной модификации полимерных материалов.

Стабильные радикалы используются (главным образом иминоксильные¹) в качестве эффективных ингибиторов реакций полимеризации, термо- и светоокисления различных органических материалов, например, для повышения стойкости акрилонитрила, винилацетата, винилиденхлорида, стирола, олигоэфиракрилатов, фурфурола, СК, НК, жиров, масел, каротинсодержащих кормов. Долгоживущие радикалы применяются для интенсификации химических процессов, повышения селективности каталитических систем и улучшения качества продукции при производстве анаэробных герметиков, эпоксидных смол, полиолефинов, метакриловой кислоты. Стабильные парамагнетики находят применение в биофизических и молекулярно-биологических исследованиях в качестве спиновых меток и зондов, в судебно-медицинской диагностике, аналитической химии, для повышения адгезии полимерных покрытий, при изготовлении кинофотоматериалов, в приборостроении, в нефтепромысловой геофизике и дефектоскопии твердых тел.

В качестве конкретных примеров использования стабильных радикалов можно привести следующие:

1. В процессах синтеза, очистки и хранения мономеров часто протекают спонтанные реакции, приводящие к образованию ненужных полимеров, которые, с одной стороны, загрязняют производственное оборудование, а с другой – приводят к значительным потерям мономеров. Известно также, что старение различных полимер обусловлено протеканием их термо- и светодеструкции. В обоих случаях образуется большое количество отходов, требующих их переработки или утилизации. Иминоксильные и арнитроксильные радикалы оказались весьма эффективными ингибиторами спонтанных реакций полимеризации, а также стабилизаторами полимеров.

2. Свойства стабильных радикалов позволяют легко и быстро производить отбор, оценку и отбраковку кристаллов и минералов. Например, для оценки степени дефектности поверхности алмазов был предложен метод, основанный на использовании иминоксильных радикалов в качестве индикаторов, которые можно обнаруживать непосредственно в полости дефекта (методом ЭПР).

3. В нефтедобывающей промышленности стабильные радикалы нашли применение при контроле за обводнением нефтяных месторождений. Суть метода заключается в том, что раствор стабильного радикала вводят в нагнетающую скважину, а затем производят регулярный отбор пластовой жидкости (т.е. нефти с водой). По уменьшению концентрации радикала, которая анализируется методом ЭПР, определяют количество воды в месторождении нефти.

4. Некоторые иминоксильные радикалы являются фрагментами комплексных соединений, которые применяются в качестве индикаторов загрязнений окружающей среды (в частности, эти соединения изменяют свой цвет под воздействием радиоактивного излучения).

5. Сущность спиновых меток при исследовании биологических систем состоит в том, что стабильный радикал, ковалентно связанный с ферментом, полинуклеиновой кислотой или белком, играет роль своеобразного миниа-

¹ Термин *иминоксильные* введен в химию одним из авторов в 1961 г., что соответствует традиционному названию насыщенных азотистых гетероциклов $(\text{CH}_2)_n\text{NH}$ (циклических иминов).

тюрного радиопередатчика, который непрерывно передает информацию о поведении молекулы биополимера. Из анализа ЭПР-спектров спин-меченых биомолекул устанавливают структуру белка, природу активных центров ферментов и т.д. С этим связан и один из новых методов диагностики наркомании, который основан именно на количественном ЭПР-определении спин-меченого наркотика, вытесняемого немеченым наркотиком из клетки.

б. В специальных исследованиях установлено, что некоторые стабильные радикалы обладают ярко выраженной антираковой активностью.

Образование радикалов в живых системах стимулируется радиолизом, фотолизом, действием окислителей, гомолизом молекул ксенобиотиков, ионами металлов переменной валентности. С возрастом в организме человека накапливаются старческие пигменты (липофусцины и цероиды) в результате окисления мембранных липидов и липопротеидов с участием свободных радикалов. Поражение легких, органов зрения, ускорение старения, инфаркт миокарда, новообразования и ряд других патологий, вызываемых фотохимическим смогом, выхлопными газами и озоном, обусловлены иницированием свободнорадикальных реакций в различных органах и тканях. Загрязнения воздушного бассейна различными выбросами сопровождаются повышением содержания радикалов, стабилизированных сорбцией на частицах пыли. Контролируемое ферментами промежуточное образование парамагнитных состояний происходит и в процессах нормальной жизнедеятельности, например, при биосинтезе простагландинов, транспорте электронов в митохондриях, обезвреживании бактерий фагоцитирующими клетками, микросомальном гидроксилировании ксенобиотиков и т.п. На воздухе органические материалы подвергаются окислительным превращениям: понижается теплотворная способность жидких и твердых топлив, ухудшаются характеристики смазочных масел и гидравлических жидкостей, падает прочность изделий из полимеров и пластмасс, сокращаются сроки эксплуатации РТИ, приходят в негодность медикаменты, косметические средства, взрывчатые вещества, жиросодержащие корма и пищевые продукты. Например, при «прогоркании» сливочного масла в нем накапливаются токсичные продукты окислительных реакций: спирты, карбонильные соединения, пероксиды, гидропероксиды, оксираны и др. Стабилизированные твердой матрицей радикалы встречаются в метеоритах, природных минералах и каоустобиолитах. Ископаемые соли, алмазы и другие кристаллические тела нередко включают парамагнитные примеси, в том числе свободные радикалы, сообщающие им те или иные цветовые оттенки. Значение для астронавтики и астрофизики имеют рассеянные в межзвездном пространстве «короткоживущие» радикалы: H, K, Na, Fe, Ti, CH, CN и др., общая плотность которых достигает $3 \cdot 10^{-24}$ г/см³. Исследования комет указывает на присутствие в них радикалов: OH, CH, NH, CN, C=C-C, CO⁺, NH₂, N₂⁺, HC⁺. Судя по спектрам полярного сияния, атмосфера Земли содержит H, O, O⁺, O₂⁺, CH, N₂⁺, CN. Максимальная концентрация атомов кислорода (бирадикал) зафиксирована на высоте 105 км над уровнем моря (10^{13} на см³). В атмосфере Солнца и более холодных звезд обнаружены OH, CH, PH, CaH, CP, B, HSi, NH, CN, H и другие свободные радикалы.

В заключение целесообразно заметить, что в основе химии свободных радикалов лежат два уровня или подхода к решению проблем. Синтезируя или исследуя вещества, химик имеет дело с непосредственно осязаемыми

объектами – жидкостями и парами, кристаллами и расплавами, которые можно видеть и с которыми можно манипулировать – взвешивать, изучать и вводить в химические реакции. С другой стороны, при обсуждении строения и реакционной способности веществ рассмотрение ведется на уровне невидимых, субмикроскопических объектов (химических частиц), из которых состоят изученные вещества. Убеждение в правильности такого подхода основано на вере в то, что поведение и свойства конденсированной фазы непосредственно отражают поведение и свойства дискретных частиц, из которых состоят исследуемые жидкие или твердые вещества. Чрезвычайно важно не смешивать эти два уровня рассмотрения, но в химических дискуссиях такое случается нередко. Необходимо помнить, что наши представления о свойствах и поведении радикалов и молекул основаны на уровне физических наблюдений.

Список литературы

1. **Розанцев, Э. Г.** Органические парамагнетики / Э. Г. Розанцев, М. Д. Гольдфейн, В. Ф. Пулин. – Саратов : Изд-во Саратов. гос. ун-та, 2000. – 340 с.
2. **Гольдфейн, М. Д.** Концепции современного естествознания. Курс лекций / М. Д. Гольдфейн, А. В. Иванов, А. Н. Маликов. – М. : Изд-во РГТЭУ, 2009. – 220 с.
3. Диплом на открытие № 248 от 05.10.1983 / Розанцев Э. Г., Лебедев О. П., Казарновский С. Н.
4. **Володарский, Л. Б.** Имидазолиновые иминоксильные радикалы / Л. Б. Володарский, И. А. Григорьев, С. А. Диканов, В. А. Резников, Г. И. Щукин. – Новосибирск : Наука, 1988. – 216 с.
5. **Семенов, Н. Н.** Цепные реакции / Н. Н. Семенов. – 2-е изд. испр. и доп. – М. : Наука, 1986. – 535 с.

References

1. Rozantsev E. G., Gol'dfeyn M. D., Pulin V. F. *Organicheskie paramagnetiki* [Organic paramagnetics]. Saratov: Izd-vo Saratov. gos. un-ta, 2000, 340 p.
2. Gol'dfeyn M. D., Ivanov A. V., Malikov A. N. *Kontseptsii sovremennogo estestvoznaniya. Kurs lektsiy* [Concepts of modern natural science. Course of lectures]. Moscow: Izd-vo RGTEU, 2009, 220 p.
3. Diploma of invention № 248, 05.10.1983. Rozantsev E. G., Lebedev O. P., Kazarnovskiy S. N.
4. Volodarskiy L. B., Grigor'ev I. A., Dikanov S. A., Reznikov V. A., Shchukin G. I. *Imidazolinovye iminoksil'nye radikaly* [Imidazoline iminoxil radicals]. Novosibirsk: Nauka, 1988, 216 p.
5. Semenov N. N. *Tsepyne reaktsii* [Chain reactions]. Moscow: Nauka, 1986, 535 p.

Гольдфейн Марк Давидович

доктор химических наук, профессор,
заведующий кафедрой охраны
окружающей среды и безопасности
жизнедеятельности, Саратовский
государственный университет
им. Н. Г. Чернышевского
(Россия, г. Саратов, ул. Астраханская, 83)

Gol'dfeyn Mark Davidovich

Doctor of chemical sciences, professor,
head of sub-department of environment
protection and life safety, Saratov
State University named after
N. G. Chernyshevsky
(83 Astrakhanskaya street,
Saratov, Russia)

E-mail: goldfeinmd@mail.ru

Розанцев Эдуард Григорьевич

заслуженный деятель науки и техники
РФ, лауреат Государственной премии,
доктор химических наук, профессор

Rozantsev Eduard Grigor'evich

Honoured worker of science and technology
of Russia, laureate of the State award,
doctor of chemical sciences, professor

УДК 547.024+541.515

Гольдфейн, М. Д.

Свободные радикалы и органические парамагнетики / М. Д. Гольдфейн, Э. Г. Розанцев // Известия высших учебных заведений. Поволжский регион. Естественные науки. – 2014. – № 1 (5). – С. 60–72.