



665.63/.65K

Н 312

Рахметулла НАСИРОВ

СВОБОДНЫЕ РАДИКАЛЫ

В НЕФТЯХ

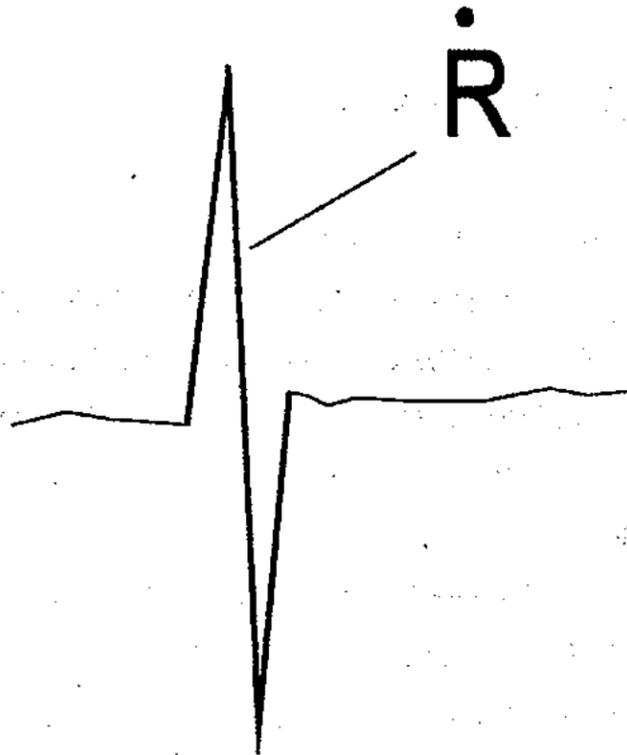
И НЕФТЕПЕРЕРАБОТКЕ





Рахметулла НАСИРОВ

СВОБОДНЫЕ РАДИКАЛЫ В НЕФТЯХ И НЕФТЕПЕРЕРАБОТКЕ



30
ТОО «А-Полиграфия»

Актобе
2004

665.63/.65
~~УДК 665.644.4 + 665.61~~
~~ББК 35.514я73~~
Н 31~~2~~

Редколлегия:

*Ә. Төлеуішев (гл. редактор), Ғ. Әнес (ответств. за выпуск),
Р. Мұрсалиева, К. Қосыбаев, Б. Қорқытов, Қ. Жылқышев,
Қ. Жүсіп, Б. Иманғалиев, Т. Жаңабайұлы, Т. Берішбаев,
Р. Отарбаев.*

Рецензенты:

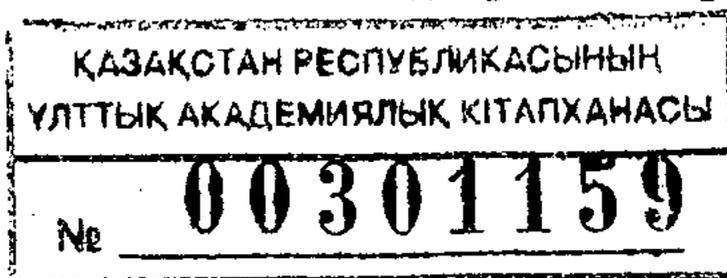
*доктор химических наук, профессор Н. Н. Бубнов
доктор технических наук профессор Ф. Р. Исмаилов*

Н 31 **Насыров Р.**
Свободные радикалы в нефтях и нефтепереработке
(Учебное пособие).- Актобе: ТОО "А-Полиграфия"
2004. - 148 с.

ISBN 9965-17-159-9

*В учебном пособии кратко изложены основы теории тер-
мических превращений и процессов окисления углеводородов не-
фти. Приведены краткие характеристики и отмечены осо-
бенности осуществления отдельных промышленных процессов
переработки нефти, протекающих по свободно-радикально-
му механизму.*

*Книга предназначена для студентов химических, химико-
технологических и нефтяных специальностей вузов, для спе-
циалистов, работающих в области исследования природных
смесей, а также химии нефти и нефтепереработки.*



ББК 35.514я73

Н 2804020200
00(05)-04

ISBN 9965-17-159-9

© Насыров Р., 2004

ВВЕДЕНИЕ

Высокомолекулярные соединения (ВМС)-смолы и асфальтены составляют существенную долю добываемого и перерабатываемого нефтяного сырья и заслуженно считаются важным резервом углубления его химической переработки и повышения степени квалифицированного использования.

Благодаря появлению и широкому распространению современных физических и физико-химических методов исследования достигнут явный сдвиг в сторону уточнения и углубления представлений о природе нефтяных ВМС, созданы новые подходы к их химической характеристике, началось систематическое накопление сведений о смолах и асфальтенах в разных месторождениях мира.

Среди добываемых в СНГ нефтей значительную долю составляют тяжелые смолистые нефти, при переработке которых получается большое количество тяжелых остатков, состоящих в основном из высокомолекулярных углеводородов, смол и асфальтенов.

Эти остатки используются главным образом в качестве низкосортного котельного топлива или дорожных битумов. Однако высокомолекулярные соединения нефти могут служить сырьем для получения ценных химических продуктов.

Без вовлечения в переработку высокомолекулярных соединений и, в частности, смол и асфальтенов, не может быть решена проблема полного использования нефти. В свою очередь, успешное решение этой проблемы может быть достигнуто лишь на основе глубокого и всестороннего изучения структуры и свойств высокомолекулярных компонентов, сведения о которых еще весьма ограничены. Особенно мало известно о свойствах и строении смол и асфальтенов нефтей Прикаспийской впадины.

Из имеющихся в этой области работ большая их часть посвящена исследованию смолисто-асфальтеновых веществ нефтей Европейской части СНГ, Западной Сибири, Азербайджана и Средней Азии.

Настоящая работа посвящена исследованию парамагнитных свойств сырых нефтей Прикаспийской впадины и выделенных из них смолисто-асфальтовых веществ (САВ).

Парамагнетизм нефтей является важной характеристикой, имеющей отношение к решению проблем добычи и переработки нефти. По сравнению с бассейнами СНГ и зарубежных стран парамагнетизм нефтей Республики Казахстан до сих пор остается малоизученным.

Нефтяные компоненты (смолы и асфальтены), содержащие парамагнитные центры, наиболее химически активная часть нефтей. Их свободнорадикальная природа определяет повышенную активность как в процессах генезиса нефтей, так и в технологических процессах нефтепереработки.

При углубленной переработке нефти и особенно тяжелых фракций, в которых концентрируются соединения с парамагнитными центрами, такие компоненты в первую очередь реагируют с активными центрами катализаторов, вызывая их отравление, а также участвуют в процессах радикального характера.

По мере развития химии, биологии, нефтехимической и топливной промышленности все большее значение приобретают процессы, происходящие с участием свободных радикалов, так называемые свободнорадикальные реакции. При свободнорадикальных реакциях, которые часто протекают в химических, биологических и других природных объектах, в качестве интермедиатов принимают участие свободные радикалы, обладающие неспаренным электроном и, как правило, повышенной реакционной способностью.

К свободнорадикальным реакциям относятся реакции горения и взрыва, термического крекинга нефти, полимеризации. Проблемы стабилизации бензинов, смазочных масел, полимеров и резин, предотвращения окислительной порчи пищевых продуктов также связаны со свободнорадикальными реакциями.

В современной промышленности химической переработки нефти и газа термические деструктивные процессы и процессы окисления углеводородов занимают доминирующее положение как по масштабам перерабатываемого сы-

рья, так и по значимости для общего развития нефтеперерабатывающей и нефтехимической промышленности. Подавляющее большинство промышленно важных термических деструктивных процессов переработки нефти и процессов окисления протекает по радикально-цепному механизму с участием свободных радикалов.

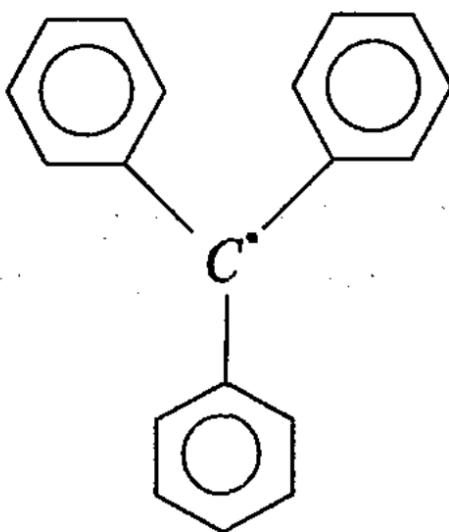
Мы надеемся, что эта книга будет полезна как нефтехимикам, так и химикам, занимающимся свободными радикалами, и будет стимулировать новые исследования в рассматриваемой области.

Рахметулла НАСИРОВ,
профессор Атырауского Государственного
университета им. Х. Досмухамедова

Глава 1. ЭВОЛЮЦИЯ МЕТОДОВ ИССЛЕДОВАНИЯ СТАБИЛЬНЫХ И КОРОТКОЖИВУЩИХ СВОБОДНЫХ РАДИКАЛОВ

Простейшим примером короткоживущего радикала является метильный радикал $\cdot\text{CH}_3$.

Если в метильном радикале атомы водорода заменить фенильными радикалами, то образуется так называемый стабильный трифенилметильный свободный радикал:



Введение в структуры заместителей существенно увеличивает степень делокализации неспаренного электрона по всей молекуле, что приводит к резкому увеличению стабильности радикала. Современная химия свободных радикалов берет свое начало от этого радикала, так как этот радикал является первым стабильным органическим радикалом, который был обнаружен в 1900 г. М. Гомбергом /1/ с помощью криоскопического метода при растворении гексафенилэтана в бензоле при комнатной температуре:



1.1. Криоскопия и эбуллиоскопия

Сначала рассмотрим сущность криоскопического метода обнаружения свободных радикалов. Она заключается в следующем: многие стабильные органические радикалы, в том числе радикал Гомберга, хорошо растворяются в бензоле.

Берется чистый растворитель бензол, температура замерзания которого составляет $+5,4^{\circ}\text{C}$. Если к бензолу прибавить определенное количество стабильного свободного радикала, то температура замерзания раствора понизится на $\Delta T_{\text{зам}}$, то есть изучаемый раствор замерзает при более низкой температуре, чем чистый бензол.

$\Delta T_{\text{зам}}$ определяется концентрацией растворенного вещества следующим соотношением:

$$\Delta T_{\text{зам}} = K m, \quad (1.1.)$$

где m — моляльность раствора радикала, K — криоскопическая константа. Это уравнение можно преобразовать, выражая m через молекулярную массу растворенного свободного радикала μ_2 ,

$$m = m_2 \cdot 1000 / M_1 \mu_2 \quad (1.2.)$$

где m_2 — масса растворенного свободного радикала, M_1 — масса растворителя.

Подставляя 1.2. в 1.1., получим:

$$\Delta T = K m_2 \cdot 1000 / M_1 \mu_2 \quad (1.3.)$$

Уравнение 1.3. позволяет определить молекулярную массу растворенного радикала, если известно понижение температуры замерзания раствора. Соотношение (1.3.) справедливо только для разбавленных растворов стабильных радикалов.

На рис 1.1 показан прибор для криоскопического определения молекулярной массы стабильных свободных радикалов

Эбуллиоскопический метод исследования свободных радикалов заключается в добавлении определенного количества радикалов к бензолу, при этом раствор радикала кипит при более высокой температуре, чем чистый бензол. Расчеты определения молекулярной массы производятся аналогично, вместо криоскопической константы используем эбуллиоскопическую константу \mathcal{E} , которая для бензола составляет $2,53$ град/моль.

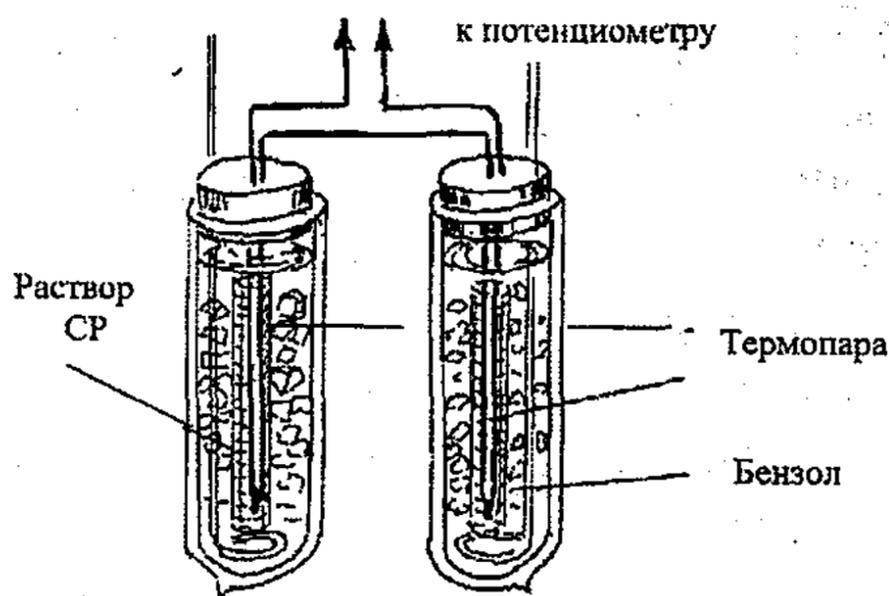
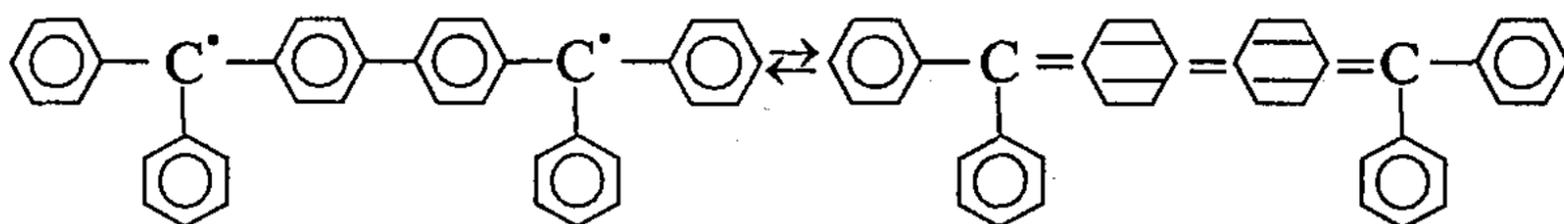


Рис. 1.1. Прибор для измерения понижения точки замерзания растворов стабильных свободных радикалов

Ныне, вследствие низкой степени точности определения констант диссоциации димеров, эти методы практически мало используются для определения концентрации стабильных свободных радикалов в растворе.

В 1907 г. А.Е. Чичибабин впервые синтезировал соединение, обладающее двумя неспаренными электронами:

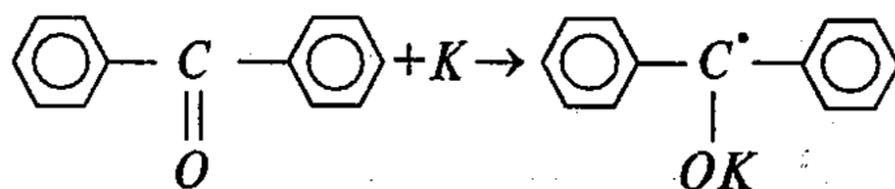


радикал Чичибабина

хиноидная структура радикала

Лишь в 1952 г свободно-радикальная природа углеводорода Чичибабина была надежно подтверждена методом электронного парамагнитного резонанса (ЭПР).

В. Шленк (1911) открыл и изучил новый класс свободных радикалов - ароматические метилкетилы. Эти радикалы он получил действием щелочных металлов на карбонильные соединения:



Шленк, основываясь на сходстве физических и химических свойств ароматических метилкетонов со свойствами радикалов триарилметила, предложил для них формулу радикалов

с трехвалентным углеродом. В 1933 г. С. Сегден показал, что калиевое производное бензофенона в растворе диоксана парамагнитно, причем величина парамагнитной восприимчивости близка к величине восприимчивости мономолекулярного радикала: $\chi = 1050 \cdot 10^{-6}$ моль⁻¹, причем магнитная восприимчивость твердого калиевого кетила бензофенона близка к восприимчивости кетила в диоксановом растворе.

1.2. Магнитные методы обнаружения стабильных свободных радикалов

Первым общим количественным исследованием поведения веществ в магнитном поле была диссертация Пьера Кюри (1895), показавшего, что, в соответствии с магнитными свойствами, все вещества можно разделить на три класса: диа-, пара- и ферромагнетики.

Магнитные свойства атомов и молекул или их радикальных преобразований определяются магнитными свойствами электронов, поскольку магнитный момент электрона в 100 раз превышает магнитный момент протона ($\mu_s = \mu_B = eh/4\pi mc = 0,92 \cdot 10^{-20}$ эрг/гс; $\mu_p = 1,41 \cdot 10^{-23}$ эрг/гс).

Во многих атомах и молекулах органических веществ все электроны спарены, т.е. их магнитные моменты или спины антипараллельны и взаимно скомпенсированы. Вследствие этого магнитный момент атома (или молекулы) в целом будет равняться нулю: $\mu = 0$. Такие вещества называются диамагнитными (или диамагнетиками). К диамагнитным веществам относятся: инертные газы, Cu, Ag, Au, Zn и другие элементы, многие неорганические соединения, например H₂O, MgO, NaCl, ZnSO₄; насыщенные углеводороды, жирные кислоты, циклические и другие органические соединения.

Но иная картина будет наблюдаться для веществ, обладающих неспаренными электронами, поскольку в этом случае магнитные моменты атомов и молекул вещества $\mu \neq 0$. Такие вещества называются парамагнитными (или парамагнетиками). Несмотря на это, в отсутствие внешнего магнитного поля такие тела ненамагничены. Хаотичность теплового движения частиц приводит к тому, что их магнитные моменты направлены во все стороны беспорядочно и взаимно ком-

пенсируют друг друга. К парамагнитным веществам относятся металлы (щелочные), Al, NO, O₂, некоторые соли переходных металлов, свободные радикалы, комплексные соединения переходных металлов и другие.

Что происходит с диамагнитными и парамагнитными веществами во внешнем магнитном поле? Какие магнитные эффекты наблюдаются?

Если на атом или молекулу диамагнитного вещества действует внешнее постоянное магнитное поле с напряженностью H , то под действием этого поля электронные орбиты совершают так называемое прецессионное движение. Действительно, когда такое прецессионное движение имеет место, то по этой орбите идет ток. Так как этот ток индуцирован внешним полем, то, согласно правилу Ленца, его собственное магнитное поле, а следовательно, его магнитный момент направлен противоположно внешнему полю. В результате внешнее поле ослабляется. Если поднести диамагнитное вещество к полюсам магнита, то оно от них отталкивается. Например, стерженьки из висмута, цинка, меди и т.д. становятся перпендикулярно силовым линиям поля, отталкиваясь своими концами от полюсов магнита. Если векторную сумму индуцированных магнитных моментов атомов или молекул обозначить через M и отнести ее к единице объема (V) вещества, то получится величина $M/V=I$, которая называется намагничностью. Вектор I в данном случае по направлению будет антипараллелен направлению внешнего (намагничивающего) поля, а величина его пропорциональна величине напряженности внешнего поля

$$I = \chi H, \quad (1.4)$$

где χ -коэффициент пропорциональности, который также называют магнитной восприимчивостью вещества. У диамагнетиков магнитная восприимчивость невелика, отрицательна и не зависит от температуры.

У парамагнитных веществ под действием внешнего поля происходит ориентировка собственных магнитных моментов атомов или молекул вдоль силовых линий поля. Магнитные моменты преимущественно ориентируются в направлении поля, усиливая его. В результате парамагнетики приобретает суммарный магнитный момент M_{Σ} , пропорциональный напряженности поля H :

$$M_{\text{п}} = \chi H, \quad \chi > 0 \quad (1.5)$$

Парамагнитное вещество втягивается в пространстве между полюсами магнита (рис.1.2). Это происходит с раствором свободных радикалов и ион радикалов. Полная магнитная восприимчивость свободного радикала является алгебраической суммой парамагнитной и диамагнитной восприимчивости:

$$\chi = \chi_{\text{п}} + \chi_{\text{д}} \quad (1.6)$$

где $\chi_{\text{п}} \gg \chi_{\text{д}}$.

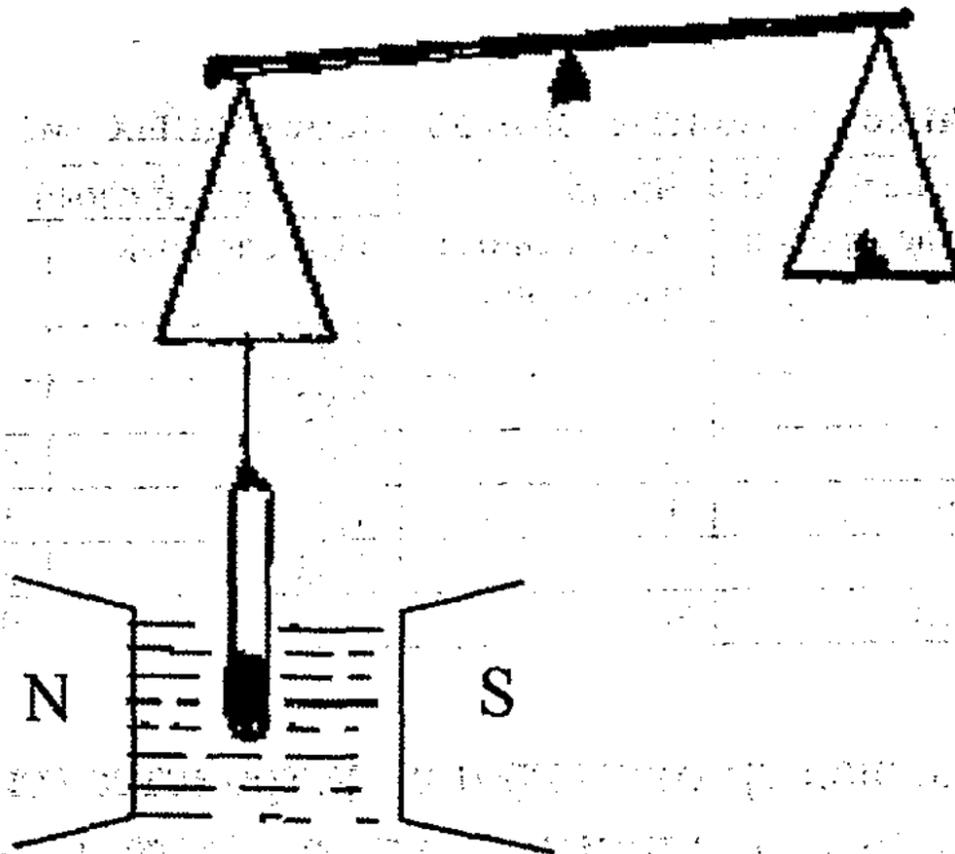


Рис. 1.2. Экспериментальная установка для определения магнитной восприимчивости веществ (метод Гуи)

Квантомеханическая теория магнетизма свободных радикалов была разработана в начале 1930-х годов Дж. Ван-Флекком. С помощью этой теории для органических свободных радикалов (где $S = 1/2$) мольная парамагнитная восприимчивость определяется соотношением (орбитальный магнетизм отсутствует):

$$\chi_{\text{п}} = \mu_s^2 \cdot N / 3kT = 1257 \cdot 10^{-6} \text{ см}^3 / \text{моль CGSM ед.} \quad (1.7)$$

где μ_s - эффективный магнитный момент, равный $\sqrt{3} \mu_B$. Для многих парамагнитных веществ, содержащих по одному неспаренному электрону в молекуле, экспериментальные значения очень близки к этой величине. Поправка $\chi_{\text{д}}$,

которая не зависит от температуры, рассчитывается по методу, предложенному в 1910 г. П.Паскалем.

Определив экспериментально восприимчивость и найдя магнитный момент, в случае чисто спинового парамагнетизма можно вычислить и количество неспаренных электронов:

$$M_{\text{теор.}} = \sqrt{n(n+2)} \quad (1.8)$$

где n -число неспаренных электронов (табл. 1.1)

Максимальное значение магнитных моментов соответствует наибольшему числу неспаренных электронов.

Таблица 1.1

Магнитные моменты ионов переходных металлов

Ион металла	Число 3d электронов	Число неспаренных электронов	Магнитный момент	
			вычисленный	Экспериментальный
V^{4+}	1	1	1,73	1,8
V^{3+}	2	2	2,83	2,9
Mn^{2+}, Fe^{3+}	5	5	5,92	6,0
Cu^{2+}	9	1	1,73	1,8
Ni^{2+}	8	2	2,83	2,9
Cu^+, Zn^{2+}	10	0	0,0	0,0

С помощью экспериментального устройства (рис. 1.2.) измеряют магнитную восприимчивость веществ, которая отрицательна в случае диамагнитных веществ и положительна в случае парамагнитных веществ. Смещение образца в магнитном поле с напряженностью $H=10\ 000$ эрстед оценивается при помощи аналитических весов (метод Л.Гуи). Для многих парамагнитных веществ, содержащих по одному неспаренному электрону в молекуле, парамагнитная восприимчивость χ близка к величине $1270 \cdot 10^{-6}$ моль⁻¹.

Сущность монометрического метода Квинке обнаружения свободных органических радикалов заключается в следующем: в постоянное магнитное поле напряженностью 20 000 эрстед помещают капилляр с изучаемым раствором стабильного радикала (рис. 1.3.). Образец втягивается в пространство между полюсами магнита с силой:

$$F = \frac{1}{2} \chi \cdot H^2 A \quad (1.9)$$

Эта сила уравновешивается гидростатическим давлением столба жидкости:

$$\frac{1}{2}\chi H^2 A = A \Delta h g \quad (1.10),$$

где A - поперечное сечение капилляра;

H - напряженность магнитного поля;

Δh - смещение уровня раствора;

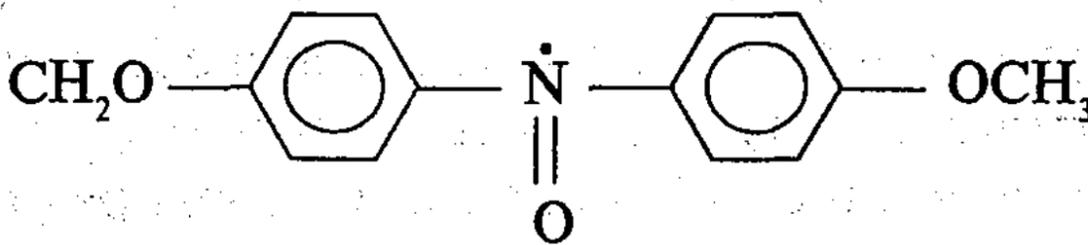
g - ускорение свободного падения.

Отсюда магнитная восприимчивость исследуемого радикала:

$$\chi = 2 \Delta h g / H^2 \quad (1.11)$$

Позднее были синтезированы азотцентрированные свободные радикалы. Первыми объектами из них для магнитных исследований являются диарилокси азота.

Дианизилокись азота — наиболее стабильное соединение из диарилокси азота и органических радикалов вообще. Она может сохраняться неограниченное время. Наряду с дифенилпикрилгидразилом это вещество применяется как эталон 100% -го радикала:



Дианизилокись азота, или радикал Кеньона и Бенфельда (красные кристаллы)

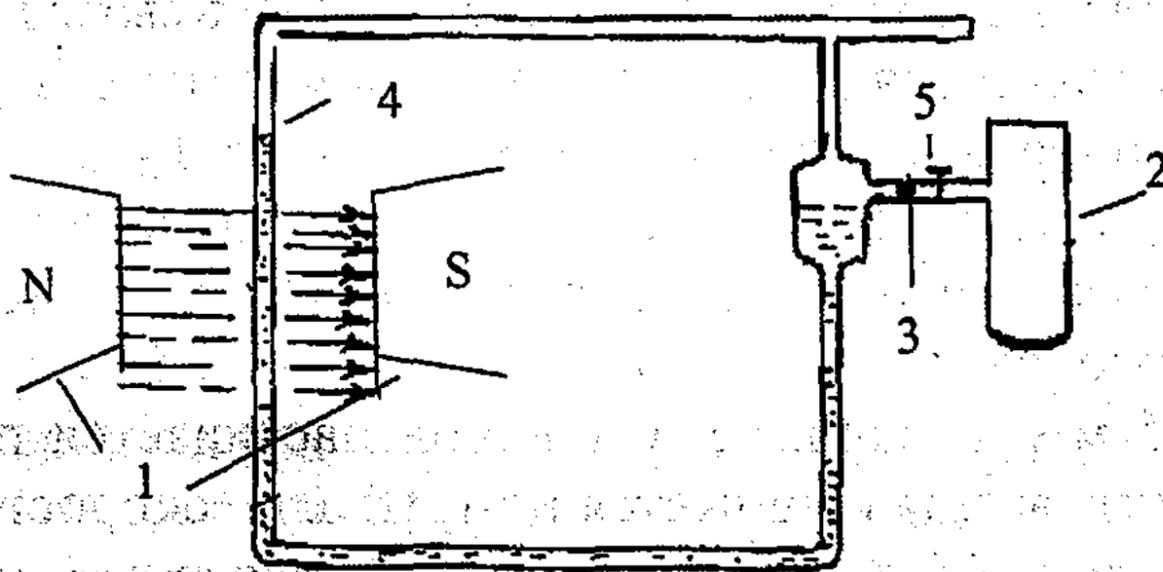
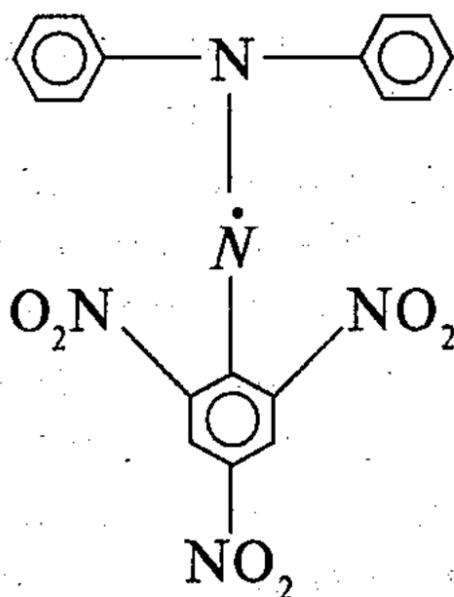


Рис. 1.3. Схема установки для измерения магнитной восприимчивости радикалов в растворе:

1-наконечники магнита, 2-реакционный сосуд,

3-пористый фильтр, 4-стеклянная трубка, 5-ввод раствора

Магнитные измерения Дж. Кеньона подтвердили правильность формулы радикала. Магнитная восприимчивость соответствует одному неспаренному электрону. Другой очень стабильный свободный радикал, дифенилпикрилгидразил существует даже в твердом состоянии в виде кристаллов краснофиолетового цвета:



Несмотря на столь многочисленные убедительные факты, подтверждающие существование в свободном виде сложных органических радикалов, вопрос о возможности существования простейших органических радикалов, таких, например, как метил и этил, оставался нерешенным почти тридцать лет после открытия Гомбергом радикала трифенилметила.

Лишь в 1929 г. Ф. Панету путем термического разложения тетраметил и тетраэтилсвинца удалось получить свободные радикалы метил и этил. Обнаружить их помог метод зеркал, в данном случае метод свинцового зеркала (рис. 1.4.).

Поток водорода через краны 1, 2 и 3 и склянку А с жидким тетраметилсвинцом при -70°C , частично через кран проходит кварцевую трубку В длиной 60 см и диаметром 5 мм. В склянке А водород насыщается парами тетраметилсвинца и движется по трубке со скоростью 10-15 м/сек при абсолютном давлении на входе в трубку 1-2 мм. рт. ст. На выходе из трубки расположены ртутная ловушка D и всасывающая линия ртутного вакуум-насоса; возможен выход газов также через трубку С и кран 6 в аппаратуру для анализа.

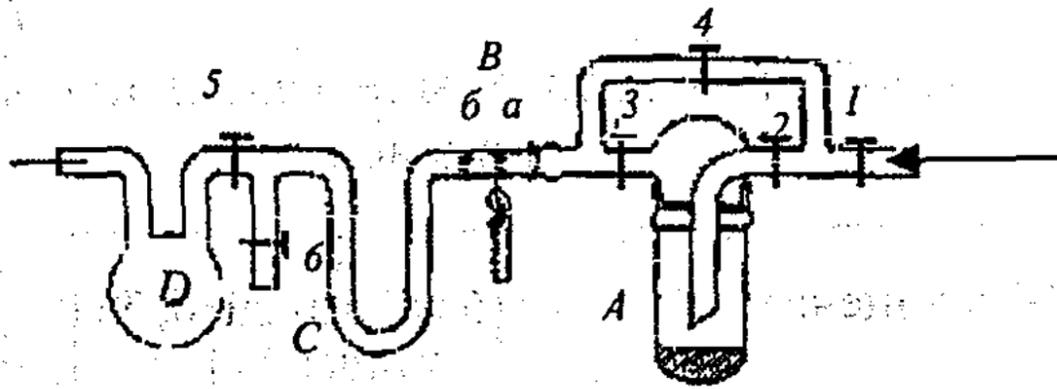
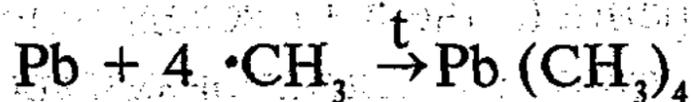


Рис. 1.4. Схема установки Панета и Гофедитца для обнаружения метильных радикалов: 1-6 краны; А-склянка с жидким тетраметилсвинцом, кварцевая трубка, С-трубка для отбора проб, D-ртутная ловушка; а и б-зеркала.

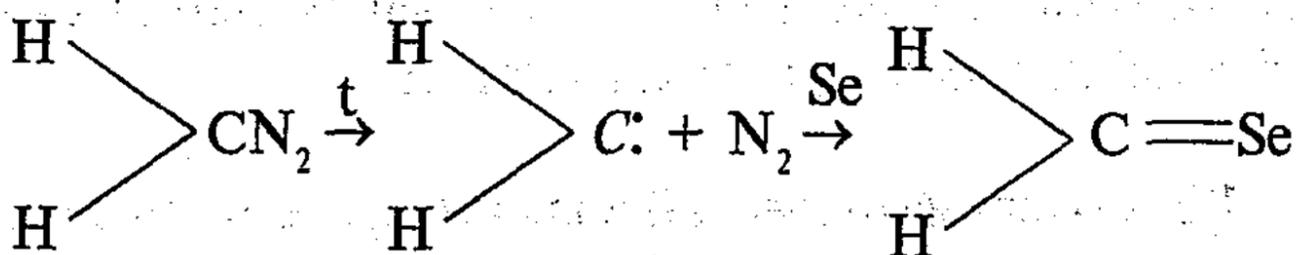
Нагревание газового потока бунзеновской горелкой приводит к отложению на внутренней стенке трубки в точке (Б) тонкого налета свинцового зеркала. Последующее нагревание в точке (А), ближайшей к началу трубки, приводит к появлению налета зеркала в точке (А) и исчезновению зеркала в точке (Б) при условии, если его расстояние от (α) не больше 30 см.



В точке (Б) в результате реакций свинца со свободными радикалами получают свинецорганические соединения

В дальнейшем свободные радикалы в газовой фазе обнаруживали с помощью висмутовых, цинковых и ртутных зеркал.

В 1934 г. Ф. Райс, используя селеновое и теллуровое зеркала, обнаружил бирадикал метилен, который образовался при распаде диазومتана



Вслед за трифенилметильным радикалом была получена целая серия свободных радикалов ряда трифенилметила и изучены их свойства. Было показано, что чем больше объемных ароматических заместителей содержит исходный этан, тем легче он диссоциирует на свободные радикалы.

Ниже приведены (табл. 1.2) значения степени диссоциации замещенных этанов в бензоле при комнатной температуре в зависимости от природы заместителей.

**Свободные радикалы гексаарилэтанов
и их окраска**

Соединение	$\cdot R$ (свободный радикал)	б, %	Окраска радикала
$(C_6H_5)_3C-C(C_6H_5)_3$	$\cdot C(C_6H_5)_3$	2	Желтая
$C_6H_5C_6H_4(C_6H_5)_2C-C(C_6H_5)_2C_6H_4C_6H_5$	$\dot{R} = \dot{R}_2$	15	Оранжево- красная
$C_6H_5(C_6H_5C_6H_4)_2C-C(C_6H_4C_6H_5)_2C_6H_5$	$\dot{R} = \dot{R}_3$	80	Светло- красная
$(C_6H_5C_6H_4)_3C-C(C_6H_4C_6H_5)_3$	$\dot{R} = \dot{R}_4$	100	Темно- красная

Высокая склонность гексаарилэтанов к диссоциации была объяснена переходом свободных радикалов в плоское состояние с выгрышем внутренней энергии вследствие взаимодействия неспаренного π -электрона с π -электронами ароматических ядер.

Э. Мюллер и И. Мюллер-Родлюфф (1936) применяли магнитный метод для определения диссоциации гексафенилэтана. Диссоциация остальных гексаарилэтанов исследовалась криоскопией. С помощью криоскопического метода достоверные значения степени диссоциации можно получить лишь в том случае, когда диссоциация проходит более чем на 5%.

Поэтому подобное исследование требовало разработки новых методов. Первый шаг в этом направлении связан с разработкой колориметрического метода.

1.3. Колориметрический и спектрофотометрический методы исследования стабильных свободных радикалов

В колориметрическом методе концентрация исследуемого вещества в растворе определяется с помощью его окраски (визуально).

В 1911 г. Ж. Пиккар наблюдал увеличение интенсивности окраски растворов гексафенилэтана и симметричного ди-*p*-бифенилтетрафенилэтана при разбавлении раствора. Основываясь на факте существования двух модификаций трифе-

нилметила - *бесцветной и окрашенной*, а также на колориметрическом законе Бера, он заключил, что гексафенилэтан в растворе распадается на радикалы, причем степень диссоциации растет по мере разбавления раствора. Раствор Гомберга (1%) имеет желтоватый цвет, а при разбавлении приобретает ярко желтую окраску. Такое отклонение от закона Ламберта-Бера является надежным качественным критерием равновесной диссоциации исходного вещества на радикалы.

При спектрофотометрическом методе видимый свет (немонохроматическое излучение) с длинами волн (400-700 нм) проходит через раствор радикала, при этом часть его может поглотиться, а оставшаяся часть проходит через вещество или отражается веществом (рис. 1.5.).

Интенсивность падающего излучения I_0 при прохождении через раствор ослабляется по экспоненциальному закону:

$$I = I_0 \cdot e^{-kcl} \quad (1.12)$$

в логарифмической форме

$$D = \lg (I_0/I) = 0.43 k \cdot c \cdot l = \epsilon cl \quad (1.13)$$

где I - интенсивность прошедшего света, l - длина кюветы, c - концентрация поглощающих молекул или свободных радикалов, ϵ - удельная молярная поглотительная способность или коэффициент экстинкции, D - оптическая плотность. Таким образом, связь между количеством поглощенного света и концентрацией поглощающих молекул выражается законом Ламберта-Бера. Зависимость оптической плотности от концентрации в уравнении (1.13) при λ -const называется законом Бера.

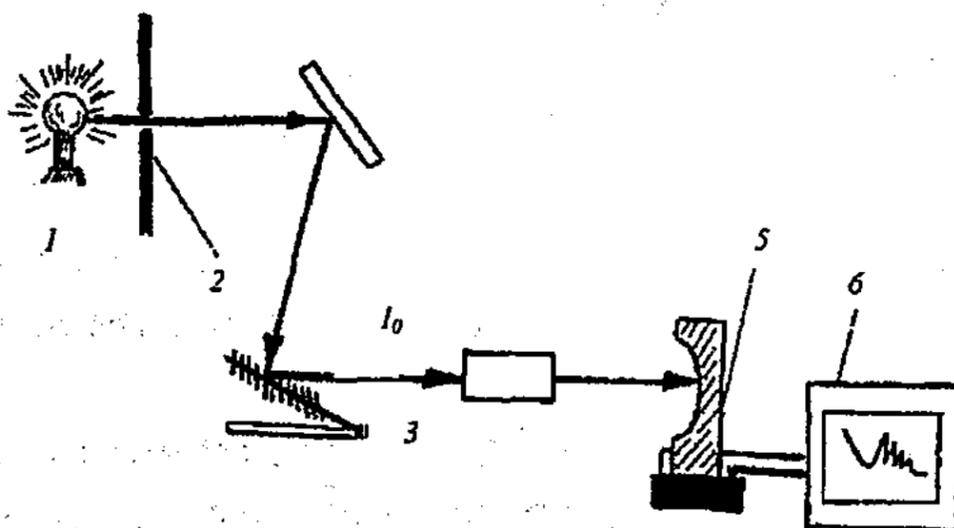
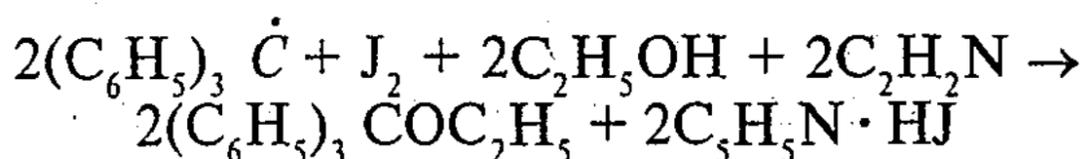


Рис. 1.5. Схема прибора для измерения спектра поглощения в видимой и ультрафиолетовой областях: 1 - источник излучения; 2 - щель; 3 - дифракционная решетка; 4 - кювета с веществом; 5 - детектор; 6 - записывающее устройство (самописец)

В 1929 г. К. Циглер разработал количественный метод определения концентрации трифенилметила, основанный на измерении оптической плотности растворов гексафенилэтана для длин волн ($\lambda_{\text{max}} = 516 \text{ нм}$).

1.4. Химические методы исследования свободных радикалов

В 1930 г. К. Циглером была предложена "йодная методика" измерения скорости распада гексафенилэтана, основанная на реакции



Концентрация йода определялась колориметрически. В связи с интенсивным развитием приборной техники за последние 40 лет получил широкое распространение в научных и лабораторных исследованиях целый ряд спектральных методов. Многие из них используются не только для обнаружения и установления структуры химических соединений, а также структуры их радикальных образований. Важнейшими из них являются инфракрасная спектроскопия (ИК), электронная спектроскопия (УФ и видимая), спектроскопия ядерного магнитного резонанса (ЯМР), спектроскопия парамагнитного резонанса (ЭПР), масс-спектрометрия и др.

С их помощью очень быстро и достоверно устанавливается структура свободных радикалов, а также молекулы. Получают очень ценную информацию о взаимном расположении атомов в радикале (или молекуле) и об их взаимодействии. Химические и другие выше рассмотренные методы такой информации не дают. Распространение физических методов зачастую сдерживается лишь весьма высокой стоимостью приборов.

1.5. Основы метода ЭПР-радиоспектроскопии и его применение в процессе исследования свободных радикалов

В 1944 г. в Казани (Казанский университет) был открыт метод электронного парамагнитного резонанса (ЭПР), явив-

шийся прямым методом регистрации свободных радикалов и любых молекул и атомов, содержащих один или несколько неспаренных электронов в электронной оболочке [2]. С тех пор целый ряд монографий был посвящен исследованию свободных радикалов [3,4,5,6,7,8,9,10] как стабильных, так и возникающих и рекомбинирующих в реакциях, как возбужденных излучениями в твердых телах, так и парамагнитных комплексов переходных металлов, ферромагнетиков и электронов проводимости.

Несмотря на молодость радиоспектроскопии, был достигнут заметный успех в исследовании различного рода взаимодействий между электронами и ядерными спинами, в предсказании этих взаимодействий на основе квантовомеханических расчетов и в создании приборов высокого класса для регистрации этих явлений. Спиновые эффекты в реакциях были выделены в самостоятельные разделы химии [11], а метод спиновых меток стал таким же самостоятельным, как и метод меченых атомов [12]. В 1956 г. Гарифьянов и Козырев обнаружили в спектре ЭПР нефтей и битумов сигнал поглощения, что свидетельствует о наличии в этих веществах парамагнитных молекул [13].

Прежде чем проследить развитие исследований в этом направлении, напомним некоторые аспекты электронного парамагнитного резонанса.

Если молекула (атом), помещенная в магнитное поле, имеет в своей электронной оболочке неспаренный электрон, то она поглощает электромагнитную энергию, частота которой и напряженность приложенного внешнего магнитного поля (H) связаны соотношением

$$h\nu = g \beta H \quad (1.14)$$

где h - постоянная Планка;

g - фактор Ланде, равный для свободного электрона 2;

β - магнетон Бора.

Это выражение и представляет собой основное уравнение ЭПР, характеризующее условие резонансного поглощения энергии электромагнитного излучения. Как видно из уравнения 1.14, резонансное поглощение можно достичь, меняя либо частоту при постоянном значении напряженности магнитного поля, либо напряженность поля при заданной частоте.

В отличие от УФ- и ИК-спектроскопии для записи линии поглощения электронного парамагнитного резонанса удобнее изменять не длину волны, а напряженность магнитного поля. Другой особенностью регистрации спектральной линии в современных ЭПР-спектрометрах является регистрация не самой кривой поглощения, а ее первой производной (рис. 1.6).

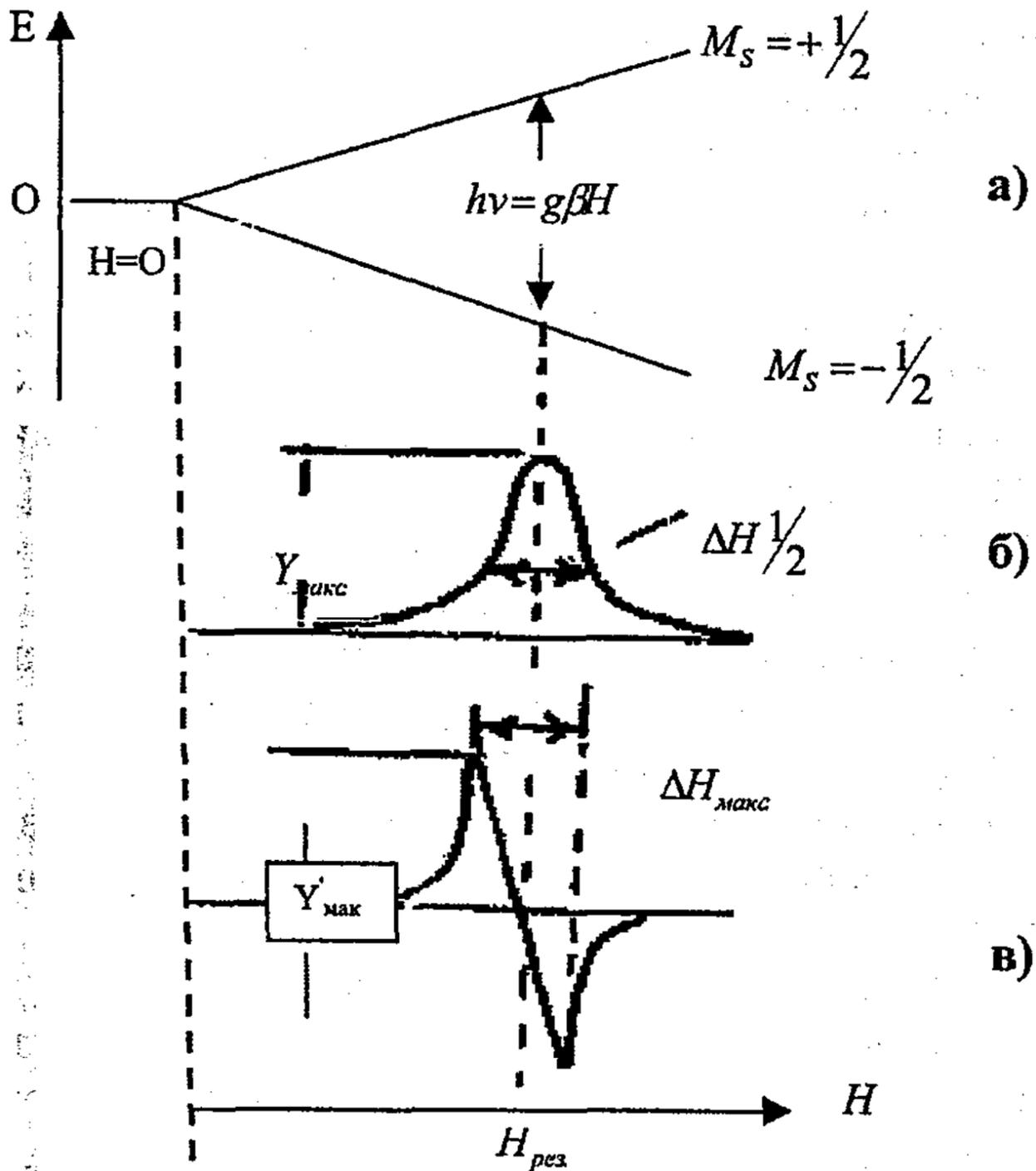


Рис. 1.6. а - расщепление электронных энергетических уровней в магнитном поле при $\nu = \text{const}$ микроволнового излучения; Спектральные линии ЭПР: б - кривая поглощения, в - первая производная от кривой поглощения

Упрощенная блок-схема спектрометра ЭПР приведена на рис. 1.7. Электромагнит создает магнитное поле с напряженностью 3000 э. Между полюсами электромагнита расположен объемный резонатор с образцом. СВЧ-генератор-клистрон производит $\lambda=3\text{см}$ радиоволн с частотой 9000 МГц или 9 ГГц, далее по волноводу эти радиоволны поступают в объемный резона-

тор. При изменении напряженности магнитного поля наступает резонанс ($H=H_{рез}$) и происходит поглощение энергии образцом. Величина поглощения детектируется, усиливается и регистрируется осциллографом или самописцем обычно в виде первой производной линии поглощения. Количество парамагнитных радикалов пропорционально площади под кривой поглощения. При одинаковых условиях записывается спектр ЭПР эталонного образца. Площадь определяется по формуле:

$$S=Y'_{\max} (\Delta H_{\max})^2 \quad (1.15)$$

где Y'_{\max} - амплитуда между точками максимального наклона, ΔH_{\max} - ширина линии между теми же точками.

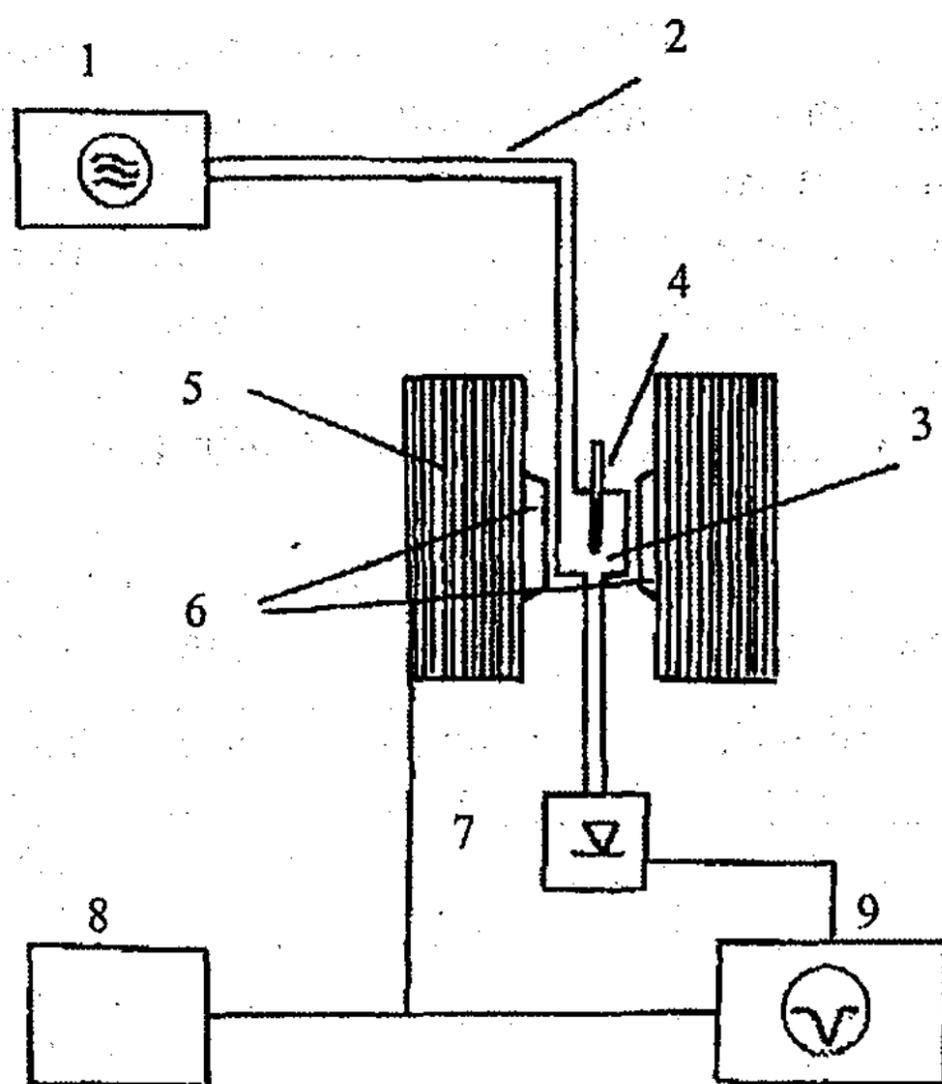
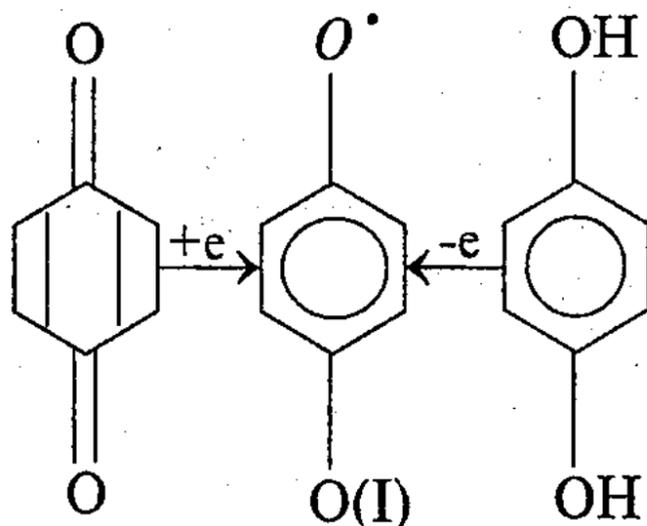


Рис. 1.7. Схема радиоспектрометра ЭПР с проходным резонатором: 1 - СВЧ-генератор; 2 - волновод; 3 - резонатор с образцом (4); 5 - электромагнит; 6 - полюса электромагнита; 7 - СВЧ-детектор; 8 - система модуляции; 9 - осциллограф.

Если неспаренный электрон не взаимодействует с магнитными моментами ближайших ядер атомов, то спектр ЭПР представляет собой одиночную линию. В качестве примера на рис. 1.8 представлен спектр ЭПР ион-радикала тетрахлорсемихинона. Он относится к классу семихинонов. Семихиноновые радикалы - это относительно устойчивые свободные ра-

дикалы, которые образуются при восстановлении хинонов или при окислении гидрохинонов. Например, *p*-бензохинон в спиртовом щелочном растворе образует (I):



Одиночная линия ЭПР неспаренного электрона имеет очень сложный вид, если в состав радикала входят ядра с магнитным моментом, отличным от нуля. В этом случае неспаренный электрон взаимодействует не только с внешним полем, а также с магнитными ядрами окружения. Ядра атомов водорода, азота и многих металлов, подобно электрону, характеризуются наличием спина I и магнитных моментов (табл. 1.3).

Таблица 1.3

Ядерные спины, ядерные магнитные моменты и распространенность изотопов для некоторых ядер

Ядро	Ядерный спин	Природное содержание, %	Ядерный магнитный момент μ_N (в ед. β_N)
^1H	1/2	99,9	2,8
^2H	1	0,01	0,86
^{12}C	0	98,9	0
^{13}C	1/2	1,1	0,7
^{14}N	1	99,6	0,4
^{16}O	0	99,9	0
^{31}P	1/2	100	1,1
^{51}V	7/2	99,7	5,1
^{55}Mn	5/2	100	3,4
^{63}Cu	3/2	69,1	2,2
^{64}Cu	3/2	30,9	2,3

Магнитные моменты ядер, находящихся во внешнем магнитном поле, подобно моментам электронов, располагаются вдоль и против поля. Однако, в отличие от электронов, ядра, обладающие спином, большим $1/2$, имеют соответственно и

большее число проекций магнитного момента на направление внешнего поля. Поэтому при наличии в парамагнитном центре одного ядра со спином I , в случае взаимодействия между магнитными моментами неспаренного электрона и ядра, одиночная спектральная линия расщепляется на число линий $2I+1$ равной интенсивности. Так, число линий у ^1H будет равно 2, у ^2D -3, ^{14}N -3, ^{55}Mn -6, $^{63,65}\text{Cu}$ -4, ^{51}V -8.

Самой простейшей системой, в которой обнаруживается

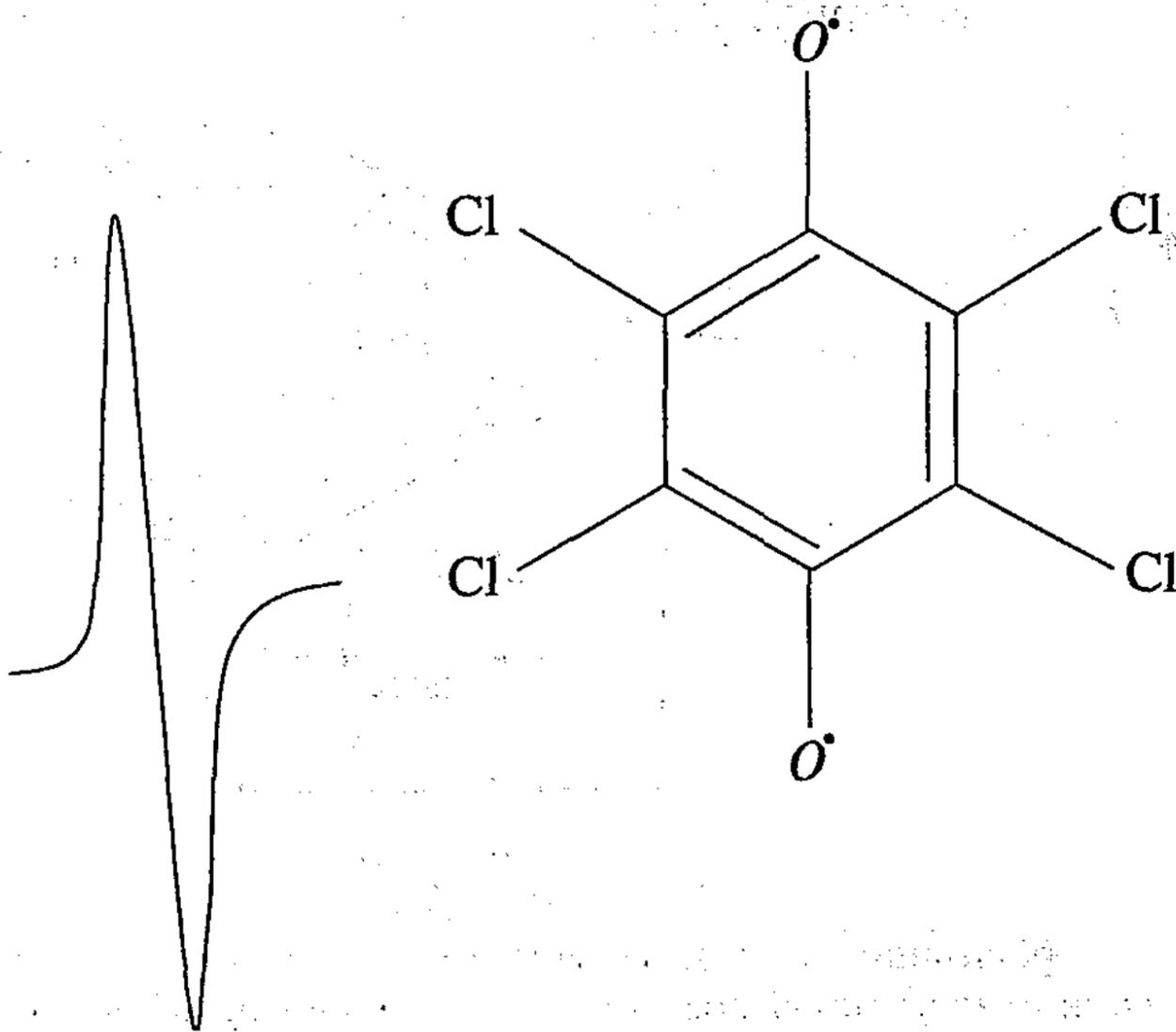


Рис. 1.8. Спектр электронного парамагнитного резонанса ион-радикала тетрахлорсемихинона

сверхтонкое взаимодействие (СТВ), является атом водорода. Для иллюстрации на рис. 1.9 а показаны возможные конфигурации магнитных моментов электронов и ядер со спином ($I=1/2$) атомов водорода во внешнем магнитном поле с напряженностью H . В процессе поглощения энергии электромагнитного излучения осуществляются переходы электронов со спином $M_s = +1/2$, сопровождающиеся изменением ориентации спина электрона. При электронном парамагнитном резонансе ориентация соответствующих ядерных спинов остается неизменной. Поэтому переход возможен между уровнями с одинаковыми m_I , т.е. правило отбора для ядерных спинов записывается в виде $\Delta m_I = 0$. В рассматриваемом примере на неспаренный электрон действует внешнее магнитное поле H и локаль-