
VRYE RADIKALE.

Vrye radikale is hoogs aktiewe brokstukke van molekules, wat vir 'n breukdeel van 'n sekonde bestaan. Hulle neem deel aan 'n groot aantal chemiese reaksies, waaronder die vlam van 'n vuurhoutjie, ontploffings, elektriese ontladings, die absorpsie van suurstof deur

bloed en talle ander natuurverskynsels interessante voorbeelde is. Wanneer die natuurvorser hulle probeer verklaar staan hy verstom voor die grootsheid en heerlijkheid van die handewerk van die Skepper.

Die ondersoek van vrye radikale

word bemoelijk deur hulle hoë reaktiwiteit en die klein konsentrasies waarin hulle optree. Intensief word vrye radikale die afgelope halfeeu ondersoek. In die afgelope twee dekades is die pas baie versnel sodat die aandag vandag in 'n besondere mate op hierdie ontwykende molekulêre brokstukke gevestig is. Nie alleen met betrekking tot belangrike toepassings nie, maar ook vir die hele gebied van fundamentele chemiese navorsing is vrye radikale van die allergrootste betekenis.

1. Die belangrikheid van vrye radikale vir die reaksiekinetika.

Die chemiese kinetika het tot doel die blootlegging van die reaksiemeganisme. Uit die snelheid van 'n chemiese verandering kan die reaksiewyse benader word. Een van die belangrikste ontwikkelinge op die gebied van die chemie gedurende die afgelope halfeeu is die insig dat chemiese veranderinge volgens 'n gekompliseerde patroon van tussenstappe verloop¹⁾. Selfs die betreklike eenvoudige reaksie soos die vorming van water uit suurstof en waterstof vind plaas volgens 'n ingewikkelde reaksiereeks, waarin die molekulêre brokstukke $\dot{H}O_2$, $\dot{O}H$, \dot{O} en H optree²⁾. (Die kolletjie dui 'n ongepaarde elektron aan.)

In die agtiende eeu het organiese chemici gemeen dat die radikale inderdaad 'n vrye bestaan voer³⁾. Gay Lussac het bv. in 1815 die isolasie van die „sianogeen“-radikaal aangekondig. Die ontdekte gas het hy as CN aangegee. 'n Hele aantal chemici het dergelike „radikale“ geïsoleer. Hierdie verwarring het voortgeduur tot 1864 toe

Cannizzaro aangetoon het dat die molekulêre massas van die dampe, wat as „radikale“ beskou is, dubbeld dié van die vrye radikale is. Hiermee het die bodem uit die vryradikaal-hipotese geval.

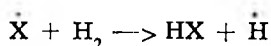
So sterk was die oortuiging dat radikale nie vry kan bestaan nie, dat die ontdekking⁴⁾ van die vrye radikaal trifenielmetiel deur Gomberg in 1900, baie teensinnig aanvaar is. Hierdie radikaal word deur resonansie gestabiliseer en het om daardie rede die aandag nie ontglip nie.

Een van die eerste aanduidings dat vrye atome en vrye radikale 'n rol in chemiese reaksies speel, is in die foto-chemiese ondersoek van die waterstof-chloor-reaksie gevind. Nadat die betekenis van die Einstein-wet, van die foto-chemiese ontbinding van één molekule per kwantum lig geabsorbeer, begryp is, het dit vir Nernst⁵⁾ in 1918 duidelik geword dat die reuse kwantumopbrings vir die genoemde reaksie verklaar kan word deur 'n kettingreaksie waaraan vrye waterstof- en vrye chlooratome deelneem. Regstreeks is die deelname van vrye waterstofatome bv. bewys deur die feit dat 'n stroom waterstofatome, wat uit 'n waterstof-ontladingsbuis 'n onbeligte mengsel van waterstof- en chloorgas binnegelei is, meer chloorwaterstofmolekules laat ontstaan as wat ekwivalent is aan die ingevoerde waterstofatome⁶⁾.

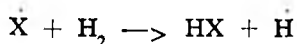
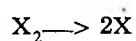
Wanneer droë waterstofgas en chloorgas met sonlig bestraal word, word chloorwaterstof ontwikkel met 'n snelheid wat 'n funksie is van die waterstof-druk en die intensiteit I van die bestraling⁷⁾. Met behulp van 'n

reeks elementêre reaksies, waarin die waterstofatoom \dot{H} en chlooratoom \dot{Cl} optree, kan snelheidsvergelykings afgelei word, wat beide die ontploffingsgrense van die reaksie en die mag I^n , waar n tussen $\frac{1}{2}$ en 1 lê, in die eksperimentele ondersoek verklaar ²⁾.

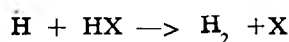
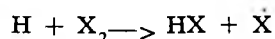
Interessant is dit dat in die gas-reaksies van waterstof met die halogene chloor, broom en jodium, drie verskillende reaksiemeganismes optree. In die geval van chloor ontstaan vrye chlooratome na fotodissosiasie, wat tot 'n kettingreaksie aanleiding gee. Broom is nie so gevoelig teenoor sonlig nie, maar vrye broomatome wat deur 'n termiese ontbinding van broommolekules ontstaan, gee ook aanleiding tot 'n kettingreaksie ⁷⁾. In die geval van jodium vind 'n homogene bimolekulêre reaksie tussen die jodiumdamp en waterstofgas plaas ⁸⁾. Die rede waarom die halogene so verskillend optree, lê aan die aktiveringsenergie van die elementêre stappe in die reaksiepatroon ²⁾. Waar parallelle prosesse moontlik is, oorheers die vinnigste een, d.w.s. die een met die laagste aktiveringsenergie. Die aktiveringsenergie vir die reaksie.



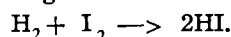
waar X die halogene Cl, Br, I voorstel, is onderskeidelik 8, 24 en 34 kilokalorie. Telkens volg die reaksiepatroon die weg waarin die aktiveringsenergie die kleinste is. In die gevalle van Cl en Br tree hierdie vryradikaal-meganisme op:



KOERS



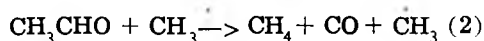
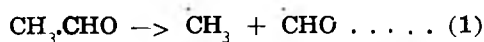
In die geval van jodium is die aktiveringsenergie vir die bimolekulêre reaksie heelwat kleiner as vir die vryradikaal-meganisme:



'n Groot aantal sodanige vryradikaal-reaksies is in die afgelope dertig jaar in die organiese chemie ondersoek. Rice en sy medewerkers het aangetoon dat die meeste termiese ontbindingsreaksies 'n vryradikaal-kettingmeganisme volg ⁹⁾, waardeur die eksperimentele reaksiekinetika en die waargenome reaksieprodukte verklaar word. 'n Tipiese voorbeeld is die pirolise van asetaldheid ¹⁰⁾. Die belangrikste reaksieprodukte is in hierdie geval metaan, etaan en koolstofmonoksied. Die vorming van metaan neem toe met temperatuurstyging en word deur die volgende snelheidsvergelyking gegee:

$$d(CH_4)/dt = k(CH_3 \cdot CHO)^{\frac{3}{2}} \dots (t)$$

Hierdie eksperimentele resultate word verklaar deur die volgende vryradikaal-meganisme:



Die reaksiesnelheid wat op hierdie meganisme gebaseer is, kan eksperimenteel uit die vormingsnelheid van die metaan bepaal word, en teoreties met behulp van die volgende vergelykings bereken word: ¹⁾

$$d(CH_4)/dt = k_2 (CH_3 \cdot) (CH_3 \cdot CHO)$$

$$d(\text{CH}_3)/dt = 0$$

$$= k_1(\text{CH}_3\text{CHO}) - 2k_3(\text{CH}_3)^2,$$

waarin k_1 , k_2 en k_3 die snelheidskonstantes van die reaksies (1), (2) en (3) voorstel.

Die hipotese, waarop die berekenings berus, is die veronderstelling dat die vrye radikale in ewewig is met hul omgewing. Dit word aangeneem dat nadat die reaksie geheel 'n kort tydjie verloop het, die vormingsnelheid van die vrye radikale en hulle verdwyningsnelheid gelyk is. Dieselfde geld ook ten opsigte van geaktiveerde molekules.

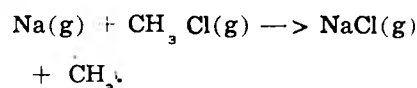
Volgens die vryradikaal-meganisme is die snelheidskonstante k in die geheel-snelheidsvergelyking (t) saamgesteld: $K = k_2(k_1/2k)^{1/2}$. Hieruit volg dat die aktiveringsenergie-geheel, E , deur $E_2 - \frac{1}{2}(E_1 - E_3)$ gegee word, waar E_1 , E_2 en E_3 die aktiveringsenergieë van reaksies (1), (2) en (3) is. Die veronderstelde meganisme verklaar waarom die aktiveringsenergie-geheel ($E=50$ kkal.) minder is as die energie wat nodig is om in reaksie (1) die koolstof - koolstof-binding te breek nl. 84 kkal²).

2. Die regstreekse waarneming van die vrye radikale.

Met behulp van vinnige vloeimetodes is eerste daarin geslaag om vrye radikale, ten spyte van hulle kortstondige bestaan, fisies waar te neem. Die vinnige vloeie van die gas het verseker dat hulle oor meetbare afstande weggevoer word sodat hulle weens hul hoë reaktiwiteit nie dadelik kon herverbind nie.

Lae gasdrukke het verseker dat die gemiddelde vrye weg van die molekules en vrye radikale groot is.

Polanyi¹¹) en sy medewerkers het die reaksies van die vrye radikale sigbaar gemaak met behulp van hulle natriumvlammetode. Die natriumdamp het in die alkielhalied, wat van die teëgestelde rigting gekom het, ingedring in die vorm van 'n vlam, wat sigbaar gemaak is met behulp van 'n natrium-resoneringslamp. Die kinetika van die volgende tipe van reaksie kon op dié wyse ondersoek word:

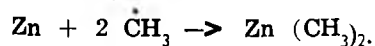
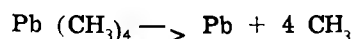


Die belangrikheid van hierdie aanskoulike metode lê daarin dat sodanige chemiese reaksies tussen vrye natriumatome en organiese molekules onmiddellik plaasvind.

Die ontstane vrye metiel of ander alkielradikale is deur die Paneth-vloeimetode eweneens op aanskoulike wyse aangetoon. Hierdeur is aangetoon dat reaksies tussen vrye radikale met geringe aktiveringsenergieë gepaard gaan.

Paneth en Hofeditz¹²) het nl. die aanwesigheid van die vrye radikale aangetoon deur die verwydering van 'n verhitte metaalspieël in die buis, waarin die vinnige vloeie van die radikale plaasvind by so 'n lae druk dat hulle oor meetbare afstande nog nie met mekaar reageer nie. Wanneer die gas onder 'n druk van 1 tot 2 mm beweeg, is die snelheid sowat 16×10^3 cm per sek. 'n Damp van loodtetrametiel het dan 'n verhitte sinkspieël, sowat 30 cm van-

waar die vrye radikale ontstaan, verwyder. Die reaksieprodukte is in 'n koeler opgevang en as sinkdimetiel vasgestel op grond van sy smeltpunt, kookpunt en spontane verbranding met sinkoksied as eindproduk. Die reaksies is dus:



Die groot reaktiwiteit van die vrye radikale is so duidelik aangetoon. Nie alleen verbind hulle onmiddellik met metale soos lood, sink, antimoon, kwik, tellurium en met mekaar nie, maar die verbinding vind met elke botsing plaas, selfs al word hulle afgekoel tot die temperatuur van vloeibare lug. Die lewensduur van die vrye radikale is bereken uit die tydsduur vir die verwydering van standaard-grootte spieëls, op konstante afstand van die oond, waarin die vrye radikale ontstaan. Die lewensduur is nl. ongeveer 6×10^3 sek.

Kortstondige hoë konsentrasies van vrye radikale kan met behulp van intense ligflitse opgewek word en spektroskopies waargeneem word. Emissiespektra lewer bewys vir die bestaan van 'n groot aantal vrye radikale soos

C_2 , CH, OH, H e.d.m. Weens die groot temperatuurkommeling is hierdie metode egter ongeskik vir kinetiese ondersoeke. Groter noukeurigheid is bereik deur gebruik te maak van massaspektrometriese metodes¹¹).

Kwantitatiewe ondersoeke van vrye radikale word bemoeilik deur kettingmeganismes¹). 'n Beheerde radikaalvor-

ming word op fotochemiese wyse verkry¹³).

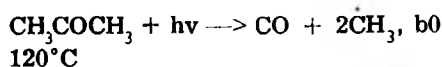
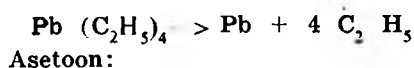
Deur in die fotochemiese ontbinding van asetoondamp 'n wisselbestralingstegniek toe te pas, is die snelheidskonstante van hervorming van metielradikale noukeurig bepaal¹³) nl. $k=10^{13.6}$ eksp. $(0 \pm 700/RT)$ mol⁻¹cm³sek⁻¹

Sodanige noukeurige bepaling is nog net vir die eenvoudige alkielradikale, metiel, etiel en propiel, gedoen. Vordering op hierdie gebied is afhanklik van geskikte metodes om die reaksieprodukte kwantitatief vas te stel. Die noukeurigste metodes, wat vandag gebruik word om die klein konsentrasies van die reaksieprodukte te bepaal, is die massaspektrometriese en gaschromatografiese metodes. Die kinetiese interpretasie berus egter op ingewikkelde reaksiemeganismes, wat onregstreeks afgelei word. Daarom kan verwag word dat die vordering op hierdie gebied 'n moeisame proses sal wees.

3. Enkele belangrike vryradikaal-meganismes van tegnologiese belang.

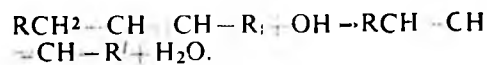
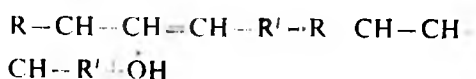
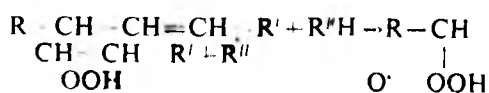
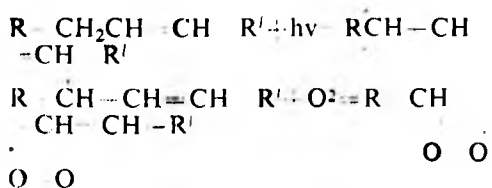
Onder die interessantste toepassings van vryradikaalmeganismes kan die gebruik van loodtetraetiel in die brandstof van binnebrandmotors genoem word¹⁴). Die brandstof-suurstofmengsel word in die silinder deur die saampersing warm genoeg dat ontbinding van die brandstof volgens 'n kettingreaksie plaasvind. Die kettingreaksie is 'n ontploffing wat as 'n „klop” in die motor waargeneem word. Indien 'n geringe hoeveelheid loodtetraetiel aanwesig is, ontstaan 'n fyn mis van lood of loodoksied dwarsdeur die brandstofmengsel waardeur die reaksiekettings, wat tot 'n ontploffing sou lei, verhoed word.

Dit is opmerklik dat die molekules wat maklik ontbind by lae temperature, deur kovalente bindings gekenmerk word, waarvan die vormingsenergie klein is, en dat die eliminasië maklik kan plaasvind van 'n bestendige atoom van 'n element met eenatomiese damp. (Pb, Hg, Na) of 'n enkele bestendige molekule soos stikstof, koolstofmonoksied, koolsuurgas of dergelike molekule: bv. Loodtetraetiel:



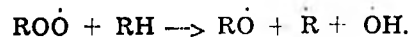
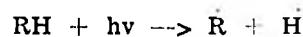
Asometaan: $\text{CH}_3\text{NNCH}_3 \rightarrow \text{N}_2 + 2\text{CH}_3$.
 waar $h\nu$ 'n kwantum ultravioletstraling voorstel.

Hey en Waters het die aandag daarop gevestig dat die oplossing van hierdie onbestendige molekules in nie-polêre oplosmiddels, aanleiding gee tot vryradikaal-reaksies in die vloeibare fase¹⁵). 'n Belangrike voorbeeld word in die fotochemiese oksidasie van rubber aange-tref:



Hier word één moontlike kettingmeganisme aangegee¹⁶). Die hidroksielradikaal, OH, skyn besonder belangrik te wees omdat dit beweeglik is en die reaksie kans gee om in 'n solied plaas te vind. Die verskillende vrye radikale en peroksiedes is onbestendig. Die reaksie kan van hier af langs verskillende weë volg: splitsings of oorkruis-koppelings. In splitsings van polimeer-molekules ontstaan brokstukke met laer molekule-massas en laer viskositeite. In oorkruiskoppelings word twee of meer polimeer-kettings verenig met gevolglike hoër viskositeit en dikwels bros-wording. Kontroliering van die kondisies bepaal die gehalte van die rubberproduk. Die aard van die oplosmiddel R''H is hierby van groot belang.

Lig speel 'n vername rol met betrekking tot die bestaansduur van tekstielprodukte. Sellulose is gevoelig vir fotochemiese ontaarding. Die meganisme van die oksidasie volg 'n ooreenstemmende koers:



Die beweeglike hidroksielradikaal speel weer 'n uiters belangrike rol.

'n Gewigtige faktor wat vryradikaal-reaksies vandag op die voorgrond dring, is die vername rol wat stralingschemie speel. Die reaksies wat volg op ioniserende straling is veel ingewikkelder as by fotochemiese reaksies. Tot nog toe

is min gegewens aangaande die elementêre prosesse bekend ^{17, 18}). Dit word aangeneem dat ioniserende straling reaksies veroorsaak waarin vrye atome en radikale gevorm word. 'n Kennis van die reaksies van vrye radikale, wat in eenvoudiger fotochemiese stelsels optree, dien dan as basis om die gekompliseerde radiochemiese prosesse te begryp.

Ten slotte moet gewys word op die belangrike tegnologiese ontwikkelings, wat sal volg, indien daarin geslaag word om vrye radikale by lae temperature vas te vang. Dit is moontlik om vrye radikale in organiese „glas” by temperature laer as 4° Kelvin te bevries. Dit mag die bereiding van nuwe chemiese verbindings moontlik maak, wat mag lei tot ongekende kragvoorrade. Rewolusionêre vuurpylbrandstowwe mag hierdeur moontlik gemaak word ¹⁹). Hierdie moontlikhede word vandag intensief ondersoek.

J. A. VAN DEN BERG.

P.U, vir C.H.O.

VERWYSINGS:

1) Steacie, „Atomic and Free Radical Reactions”, Reinhold Publ. Co., Deel I, 2e uitgawe (1954).

- 2) Moore, „Physical Chemistry”, Longmans, Green & Co., 3e uitgawe, (1957).
- 3) Bachman, in Gilman, „Free Radicals in Organic Chemistry”, Wiley and Sons, N.Y. (1938), Deel I.
- 4) Gomberg, *Berichte* (1900), **22**, 757; **33**, 3150.
- 5) Nernst, *Z. Electrochem* (1918), **24**, 335.
- 6) Marshall en Taylor, *Nature* (1923), **112**, 937.
- 7) Bodenstein en Lind, *Z. physik. Chem.* (1906), **57**, 168.
- 8) Bodenstein, *Z. physik. Chem.* (1897), **22** 1; (1898), **29**, 295.
- 9) Rice en Herzfeld, *J. Am. Chem. Soc.* (1934), **56**, 284.
- 10) Rice, Johnston en Eversing, *J. Am. Chem. Soc.* (1932), **54**, 3529.
- 11) Polanyi, *Z. physik. Chem.* (1930), **B11**, 97.
- 12) Paneth en Hofeditz, *Berichte*, (1929), **62B**, 1335.
- 13) Trotman-Dickenson, „Gas Kinetics”, Butterworths Scient. Publ., Lond., (1955).
- 14) Bodenstein, *Chem. Reviews.* (1930), **7**, 169.
- 15) Hey en Waters, *Chem. Reviews* (1937), **21**, 169.
- 16) Weissberger, A. Redakteur, „Technique of Organic Chemistry”, Deel II, „Catalytic Photochemical and Electrolytic Reactions”, Interscience Publishers, Inc., N.Y. (1948).
- 17) Dainton, *Ann. Reviews Nuclear Sci.*, (1955), **5**, 213.
- 18) Symposium, *J. Chem. Ed.*, (1959) **36**, 262-286.
- 19) Broida, *Endeavour*, (1958), **17**, 208.