


Наименование НИР: Кинетика и механизм антиоксидантной активности нитроксильных радикалов и продуктов их превращения (гидроксиламинов и алкоксиаминов) в химических и биохимических процессах окисления.		Руководитель  Плисс Евгений Моисеевич, профессор, д.х.н.
Заказчик, программа: Российский фонд фундаментальных исследований (РФФИ).		
Номер: 13-03-00131-а	Внутренний шифр: ФФ-1127	
Сроки выполнения: 2013-2015 гг.	Коды ГРНТИ: 31.21.17	
Место выполнения: НОЦ «Физическая органическая химия», кафедра общей и физической химии, факультет биологии и экологии		

Аннотация НИР:

На отчетном этапе разработаны методики синтеза и получен ряд новых алифатических и ароматических нитроксильных радикалов ($>NO^{\bullet}$), оксоаммониевых солей, гидроксиламинов и их солей, а также алкоксиаминов. Для доказательства строения синтезированных соединений использованы методы ЭПР-, ЯМР-, ИК- и УФ-спектроскопии.

Методом спектроскопии ЭПР исследовано диспропорционирование двадцати циклических нитроксильных радикалов пиперидинового, пирролинового, пирролидинового и имидазолинового рядов в серной кислоте при 20°C с образованием оксоаммониевых катионов и гидроксиламинов. Установлено, что расхождение всех нитроксильных радикалов описывается кинетическим уравнением второго порядка, а эффективная константа скорости процесса возрастает при увеличении концентрации H_2SO_4 . Доказано, что диспропорционирование всех исследованных $>NO^{\bullet}$ протекает по единому механизму. Проведен анализ кинетических результатов с использованием функции избыточной кислотности. Оценены значения pK_{1H^+} для катион-радикалов $>NO^{\bullet}H^+$. Данные значения находятся в пределах от -5,8 до -12,0 и свидетельствуют об очень низкой основности нитроксильных групп всех $>NO^{\bullet}$. Наибольшей основностью обладает незамещенный 2,2,6,6-тетраметилпиперидин-1-оксил (TEMPO). Введение заместителей, независимо от их характера, понижает основность $>NO^{\bullet}$. Данный факт объяснен протонированием гетероатомов в данных заместителях в кислой среде. Чем ближе расположен протонируемый заместитель к нитроксильной группе, тем большее снижение основности последней он вызывает. Реакция диспропорционирования для большинства $>NO^{\bullet}$ является полностью обратимой, что было экспериментально подтверждено регенерацией $>NO^{\bullet}$ при нейтрализации кислоты в реакционной смеси. Практически во всех случаях регенерация $>NO^{\bullet}$ была близка к 100 %, за некоторыми исключениями, которые объясняются неустойчивостью соответствующих оксоаммониевых катионов в кислой среде.

Методом циклической вольтамперометрии определены потенциалы одноэлектронного восстановления оксоаммониевых катионов до нитроксильных радикалов $E_{2/1}$ в среде ДМФА и водном растворе как индексы их реакционной способности в химических и биохимических процессах. Между значениями $E_{2/1}$ в среде H_2O и ДМФА наблюдается линейная корреляция. Также значения $E_{2/1}$ линейно коррелируют с σ -константами соответствующих заместителей, что свидетельствует о значительном влиянии заместителей в нитроксильных радикалах на свойства данных соединений. Обнаружена корреляция найденных из кинетики диспропорционирования $>NO^{\bullet}$ значений pK_{1H^+} с литературными и вновь определенными потенциалами одноэлектронного восстановления $E_{2/1}$, при этом пиперидиноксила и пирролин-/пирролидиноксила характеризуются отдельными корреляционными зависимостями.