

<b>Наименование НИР:</b> Кинетика и механизм антиоксидантной активности нитроксильных радикалов и продуктов их превращения (гидроксиламинов и алкоксиаминов) в химических и биохимических процессах окисления.		<b>Руководитель</b>  <b>Плисс Евгений Моисеевич,</b> <b>профессор, д.х.н.</b>
<b>Заказчик, программа:</b> Российский фонд фундаментальных исследований (РФФИ).		
<b>Номер:</b> 13-03-00131-а	<b>Внутренний шифр:</b> ФФ-1127	
<b>Сроки выполнения:</b> 2013-2015 гг.	<b>Коды ГРНТИ:</b> 31.21.17	
<b>Место выполнения:</b> 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 ( $>NO\cdot$ ), 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  $>NO\cdot$  протекает по единому механизму. Проведен анализ кинетических результатов с использованием функции избыточной кислотности. Оценены значения  $pK_{1H^+}$  для катион-радикалов  $>NO\cdot H^+$ . Данные значения находятся в пределах от -5,8 до -12,0 и свидетельствуют об очень низкой основности нитроксильных групп всех  $>NO\cdot$ . Наибольшей основностью обладает незамещенный 2,2,6,6-тетраметилпиперидин-1-оксил (ТЕМРО). Введение заместителей, независимо от их характера, понижает основность  $>NO\cdot$ . 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  $>NO\cdot$  является полностью обратимой, что было экспериментально подтверждено регенерацией  $>NO\cdot$  при нейтрализации кислоты в реакционной смеси. Практически во всех случаях регенерация  $>NO\cdot$  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  $\sigma$ -константами соответствующих заместителей, что свидетельствует о значительном влиянии заместителей в нитроксильных радикалах на свойства данных соединений. Обнаружена корреляция найденных из кинетики диспропорционирования  $>NO\cdot$  значений  $pK_{1H^+}$  с литературными и вновь определенными потенциалами одноэлектронного восстановления  $E_{2/1}$ , при этом пиперидиноксины и пирролин-/пирролидиноксины характеризуются отдельными корреляционными зависимостями.