

Наименование НИР: Кинетическое и квантово-химическое исследование реакционной способности химически и электрохимически генерируемых радикалов, анион-радикалов и анионов в элементарных жидкофазных реакциях с органическими соединениями.		<p>Руководитель</p>  <p>Плисс Евгений Моисеевич,, профессор, д.х.н.</p>
Заказчик, программа: Министерство образования и науки РФ, ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России»		
Номер: П2272	Внутренний шифр: 816-г/к	
Сроки выполнения: 2009 – 2011 г.г.	Коды ГРНТИ: 31.15.15, 31.15.27, 31.15.33, 31.21.17, 31.21.18, 31.25.00	
Место выполнения: НОЦ «Физическая органическая химия»		

Аннотация НИР:

Рассмотрены механизмы жидкофазного окисления непредельных соединений молекулярным кислородом, причем соответствующие субстраты разделены по типам доминирующих механизмов: винильные мономеры класса 1- и 1,1-замещенных этилена, винильные мономеры класса 1,2-замещенных этилена и 1,4-замещенных бутадиена, линейные и циклические углеводороды, аллиловые эфиры, полиненасыщенные жирные кислоты.

Рассмотрены антиоксидантная активность основных классов ингибиторов: фенолов, ароматических аминов, соединений переходных металлов, стабильных нитроксильных радикалов. Проанализирована важная роль феноксильных и аминильных радикалов в процессах ингибирования. Особое место уделено проблемам многократного обрыва цепей как способам длительно тормозить окислительный процесс малыми добавками антиоксидантов.

Подробно рассмотрены примеры региоселективного синтеза различных классов органических соединений, преимущественно ароматического ряда, в которых не вызывает сомнений существование стадии одноэлектронного переноса. Показано, что с точки зрения органического синтеза, генерируемые таким образом анион-радикалы могут играть двоякую роль. В тех случаях, когда анион-радикалы вступают в бимолекулярные реакции, их можно рассматривать не как интермедиаты, а как метастабильные регенты, используемые для синтеза целевых продуктов. С другой стороны, анион-радикалы, для которых характерны мономолекулярные реакции, играют роль источника других высокореакционноспособных частиц – анионов и свободных радикалов.

Использование в данной работе широкого спектра методов исследования позволит не только изучать кинетику и механизм разнообразных реакций с участием радикалов анион-радикалов и анионов, но и выявить влияние компонентов среды на протекание ключевых стадий. Это влияние может быть обусловлено как изменением электронной структуры этих частиц с молекулами растворителя и ионами, так и изменением доступности реакционного центра. Особо следует отметить, что адекватное описание электронной структуры радикалов, анион-радикалов и анионов требует использования неэмпирических многодетерминантных методов расчета уровня CAS SCF и использования в ряде случаев формализма теории возмущений, учитывающих электронные корреляционные эффекты; последнее составляет самостоятельную задачу современной прикладной квантовой химии.

На первом этапе исследования получены следующие результаты:

1. Проанализированы общие закономерности влияния полярных эффектов на элементарные реакции радикального и нуклеофильного присоединения и замещения в жидкой фазе.
2. Представлена методология теоретического и экспериментального исследования реакций радикального и нуклеофильного присоединения и замещения в жидкой фазе.