


| | | |
|--|---|---|
| Наименование НИР: Термодинамика и кинетика элементарных гомолитических и гетеролитических реакций стабильных и лабильных радикалов и анион-радикалов в химических, электрохимических и биохимических процессах. | | <p style="text-align: center;">Руководитель</p>  <p style="text-align: center;">Русаков Александр Ильич, ректор, д.х.н.</p> |
| Заказчик, программа: Министерство образования и науки РФ, ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» | | |
| Номер: 02.740.11.0636 | Внутренний шифр: 834-г/к | |
| Сроки выполнения: 2010 – 2012 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:

Проанализированы современные дескрипторы реакционной способности в моно- и бимолекулярных реакциях радикалов, анион-радикалов, анионов и выделены доминирующие индексы и установлены механизмы реакций с участием радикалов, анион-радикалов и анионы, как ключевых интермедиатов многочисленных химических и электрохимических процессов, в том числе реакций восстановления, димеризации, нуклеофильного замещения, радикального отрыва и присоединения. Проанализирована особая роль этих частиц в биологических процессах, в частности, в защите живого организма от биологического старения. Созданы теоретические модели гомолитических и гетеролитических реакций стабильных и лабильных радикалов и анион-радикалов.

Все исследованные реакции и механизмы охарактеризованы впервые полученными представительными массивами кинетических данных, термодинамических и квантово-химических параметров.

Новизна научных решений определена комплексным использованием современного физико-химического оборудования в комбинации с квантово-химическими расчетами высокого уровня и компьютерным кинетическим моделированием. Это позволило установить принципиально новые механизмы ряда исследованных процессов, в частности, создать модель протекания процесса нуклеофильного замещения водорода для набора субстратов и реагентов по данным региоселективности.

Многие полученные результаты являются пионерскими и превышают мировой уровень. Сюда относится новая методология исследования кинетики ингибирования окисления непредельных соединений нитроксильными радикалами, а также разделение суперпозиции эффектов специфической и неспецифической сольватации при неингибированном и ингибированном окислении полярных субстратов.

Полученные результаты могут широко применяться в различных областях физической химии, в частности при исследовании механизма радикально-цепных процессов в химии и биологии. Не менее важно и то, что полученные результаты исследования электровосстановления нитросоединений могут послужить основой для разработки физико-химических моделей важных биохимических процессов. Для широкого круга исследований представляет значительный интерес поведение нитроксильных радикалов в липидных мембранах. Легкость диспропорционирования и регенерации нитроксидов при изменении рН среды свидетельствует либо о благоприятном для переноса электрона расположении связанных с ДНК соседних нитроксильных радикалов либо о переносе электрона посредством цепи ДНК. Проблемы регенерации нитроксильных радикалов в биологических объектах стали особенно актуальны в последние годы, когда появилась возможность исследовать механизм их действия на модельных соединениях, используя при этом комплекс кинетических, физико-химических и биологических методов. Показательно, что идеология такого исследования объединяет как нитросоединения, так и алифатические нитроксильные радикалы, а также природные полифенолы.