

<p>Наименование НИР: Квантово-химический анализ и экспериментальное исследование детального механизма радикально-цепных процессов неингибированного и ингибированного окисления непредельных и насыщенных полифункциональных органических соединений.</p>		<p>Руководитель</p>  <p>Плисс Евгений Моисеевич, проф., д.х.н.</p>
<p>Заказчик, программа: Рособразование, Ведомственная Программа «Развитие научного потенциала высшей школы»</p>		
<p>Номер: РНП.2.1.1.677</p>	<p>Внутренний шифр: НП-425</p>	
<p>Сроки выполнения: 2006-2008г.г.</p>	<p>Коды ГРНТИ: 31.21.15</p>	
<p>Место выполнения: лаборатория физико-химических исследований кафедры общей и биоорганической химии, факультет биологии и экологии</p>		
<p>Аннотация НИР:</p> <p>Цель работы – разработка методической базы определения кинетических параметров антиоксидантной активности гидрохинонов, систематическое исследование антиоксидантной активности гидрохинонов в гомогенных системах.</p> <p>Разработан общий подход к оценке параметров антиоксидантной активности ингибиторов (на примере гидрохинонов), заключающийся в комбинации экспериментального исследования процесса с компьютерным моделированием его механизма на уровне элементарных стадий. Предложена интегральная методика определения $\tau_{\text{инд}}$, позволяющая рассчитывать f для ингибиторов любой силы. Методика для расчета k_7, первоначально разработанная для случая монофенольных антиоксидантов, модифицирована под особенности действия гидрохинонов. Впервые измерены параметры антиоксидантной активности (f и k_7) для четырнадцати п-гидрохинонов в окисляющихся стироле и метиллинолеате в гомогенной системе. Экспериментально и с помощью компьютерного моделирования выявлены причины низких значений стехиометрического коэффициента ингибирования п-гидрохинонов. Обнаруженный эффект зависимости величины f от скорости инициирования при ингибировании QH_2 окисления стирола и метиллинолеата в гомогенных растворах объяснен участием феноксильного радикала в реакции с молекулярным кислородом.</p> <p>Определены параметры антиоксидантной активности для пяти орто-гидрохинонов. Обнаружено, что при ингибировании окисления стирола антиоксидантами с двумя соседними ОН-группами (кофейной и 3,4-дигидроксибензойной кислотами) скорость процесса по окончании периода индукции не достигает скорости неингибированного окисления, что было объяснено образованием слабого ингибитора. Показано, что наличие полярных заместителей снижает k_7 в 2-3 раза по сравнению с незамещенными. В случае отделенности полярного фрагмента от бензольного кольца углеводородным мостиком (кофейная кислота) k_7 увеличивается примерно в два раза по сравнению с незамещенными. Установлено, что для орто-гидрохинонов f зависит от скорости инициирования только для ингибиторов с двумя ОН группами (3,4-дигидроксибензойная и кофейная кислоты). Для ингибиторов с тремя ОН-группами такая зависимость не наблюдается.</p> <p>Методом компьютерного моделирования установлено, что излом на кинетической кривой поглощения кислорода при ингибированном окислении стирола пирогаллолом происходит ввиду возможной обратимости реакции взаимодействия двух феноксильных радикалов.</p>		