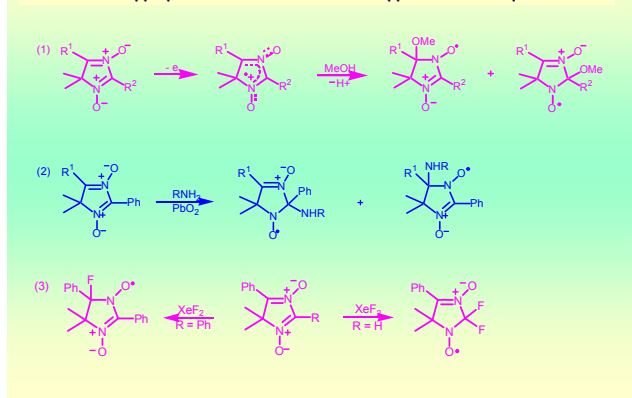




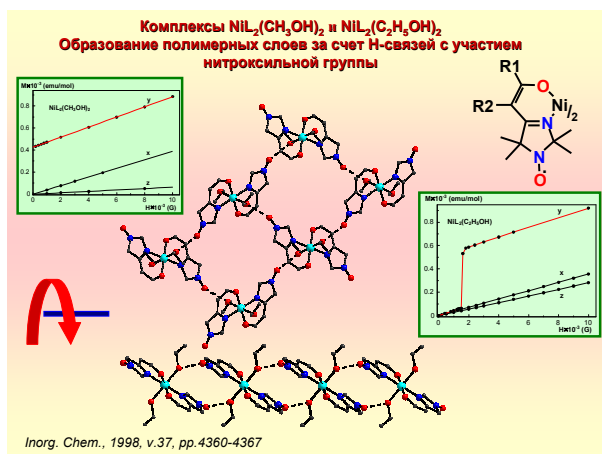
НИТРОКСИЛЬНЫЕ РАДИКАЛЫ РЯДА ИМИДАЗОЛИНА

В результате проведенных в НИОХ СО РАН исследовательских работ по изучению химии органических производных гидроксилamina было открыто новое семейство стабильных нитроксильных радикалов (НР) – имидазолиновые нитроксильные радикалы, производные 3-имидазолина и 3-имидазолин-3-оксида. Эти НР ряда 3-имидазолина или 3-имидазолин-3-оксида содержат наряду с нитроксильным фрагментом иминную или нитронную группу в составе гетероцикла. Близкое пространственное расположение нитронной или иминной групп и нитроксильного радикального центра обуславливает их взаимное влияние и обеспечивает уникальность химических свойств имидазолиновых НР. Благодаря особенностям реакционной способности и высокой химической устойчивости НР имидазолинового ряда нашли широкое применение в различных областях науки и техники.

СИНТЕЗ НИТРОКСИЛЬНЫХ РАДИКАЛОВ С НЕТРАДИЦИОННЫМ ОКРУЖЕНИЕМ РАДИКАЛЬНОГО ЦЕНТРА



окружением радикального центра. Метод синтеза этих соединений основан на окислительной активации нитронной группы в составе гетероцикла с последующим присоединением нуклеофильного агента. Получен целый ряд НР с алкокси-, амино- группами или атомом фтора у α -атома углерода нитроксильной группы, отличающихся по своим свойствам от обычных тетраалкил-замещённых НР.

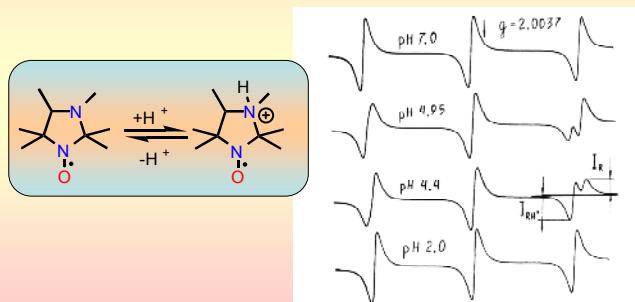


Для получения имидазолиновых НР были разработаны специальные методы, позволившие получить большое число разнообразных производных НР этого ряда с различными функциональными группами, придающими этим НР необходимые физические и химические свойства и обеспечивающие достижение желаемых спектральных характеристик. Один из наиболее впечатляющих примеров, раскрывающих возможности новых методов синтеза – стабильные имидазолиновые НР с нетрадиционным окружением радикального центра.

При введении в положение 4 гетероцикла функциональной группы, способной к координации, имидазолиновые НР становятся эффективными хелатирующими агентами, поскольку атом азота имино- группы или атом кислорода нитронной группы могут участвовать в образовании координационных соединений с ионами металлов. При этом в хелатных комплексах с парамагнитными ионами металлов наблюдаются сильные обменные взаимодействия. Такие комплексы послужили основой для создания нового семейства ферромагнитных материалов.

БИОФИЗИКА, МОЛЕКУЛЯРНАЯ БИОЛОГИЯ

СПИНОВЫЕ ЗОНДЫ С pH-ЗАВИСИМЫМ ЭПР-СПЕКТРОМ



Неподелённая пара электронов у атома азота N-3 в НР 3-имидазолина и имидазолидина придаёт этим НР основной характер. Обратимое протонирование по этому основному центру, находящемуся в непосредственной близости к нитроксильной группе, вызывает заметные изменения в спектре ЭПР. Это явление лежит в основе оригинального метода определения pH среды, разработанного с участием НИОХ. Имидазолиновые и имидазолидиновые НР – наилучшие pH-чувствительные спиновые зонды.

Полученные на основе имидазолиновых НР спиновые зонды позволяют проводить измерения pH в диапазоне 0-14 с точностью до 0.05 единицы pH. НР с pH-зависимым спектром ЭПР были успешно использованы для измерения локального pH и изучения процессов, связанных с транспортом протонов в различных системах, в том числе в биологических объектах и в гетерогенных материалах органической и неорганической природы. Например, они применяются для изучения трансмембранного транспорта, измерения поверхностного потенциала мембран и белковых молекул, оценки эффективности систем доставки лекарственных средств в организме, контроль изменений pH в непрозрачных (гетерогенных) средах, например, в эмульсиях, исследованиях свойств поверхностей полиэлектролитов, определения кислотности в мезопорах цеолитов, и т.д.

Имидазолиновые НР сыграли важную роль в решении многих теоретических и прикладных задач в различных областях науки. В настоящее время многие учёные, работающие в области органической, физической, аналитической химии, химии координационных соединений и полимеров, материаловедения, молекулярной биологии, биохимии, физиологии, фармакологии и др.

продолжают активно использовать эти НР в своих исследованиях.

Результаты проведенных исследовательских работ по изучению химии НР изложены в большой серии научных публикаций, обобщены в виде ряда обзоров и монографий, которые хорошо известны российской и зарубежной научной общественности.

Авторы:

Л.Б. Володарский - д.х.н., И. А. Григорьев - д.х.н., В.А. Резников - д.х.н. (НИОХ СО РАН);

В.И. Овчаренко – чл.-корр. РАН, Р. З. Сагдеев – академик РАН (МТЦ СО РАН);

С.В. Ларионов - д.х.н. (ИНХ СО РАН); В.В. Храмов - д.х.н. (ИХКиГ СО РАН).

Государственная премия Российской Федерации за 1994 год в области науки и техники

630090, г. Новосибирск, 90, просп. Академика Лаврентьева, 9

Новосибирский институт органической химии им. Н.Н. Ворожцова СО РАН

Тел.: (383) 330-88-50 Григорьев Игорь Алексеевич, д.х.н.

E-mail: grig@nioch.nsc.ru