

# РАДИКАЛЫ

стабильные и не очень

"хорошие и плохие"

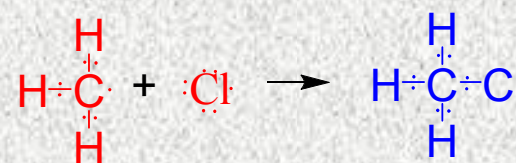
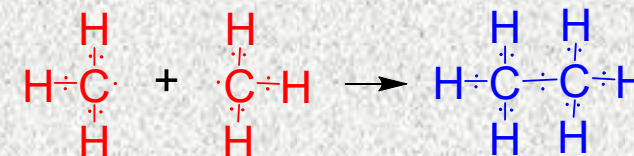
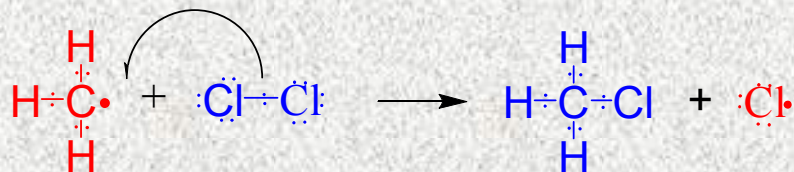
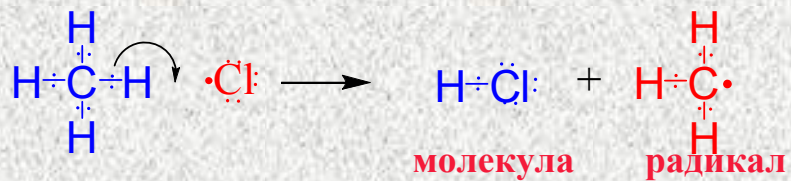
вчера, сегодня, завтра



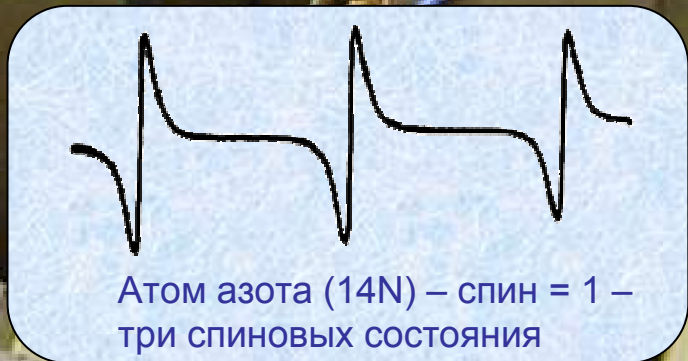
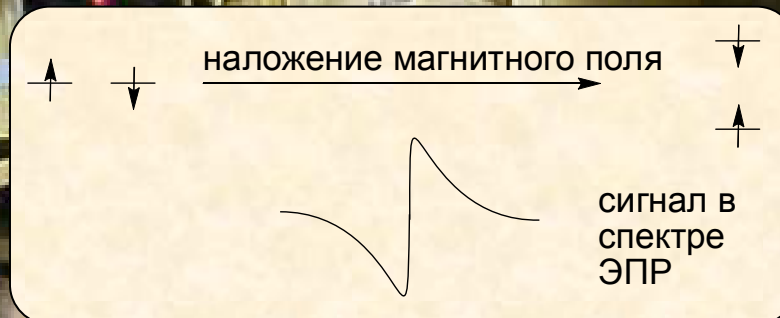
# Что такое радикал?

2

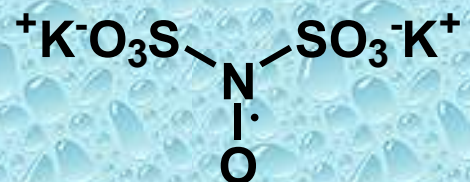
## Радикальная цепная реакция



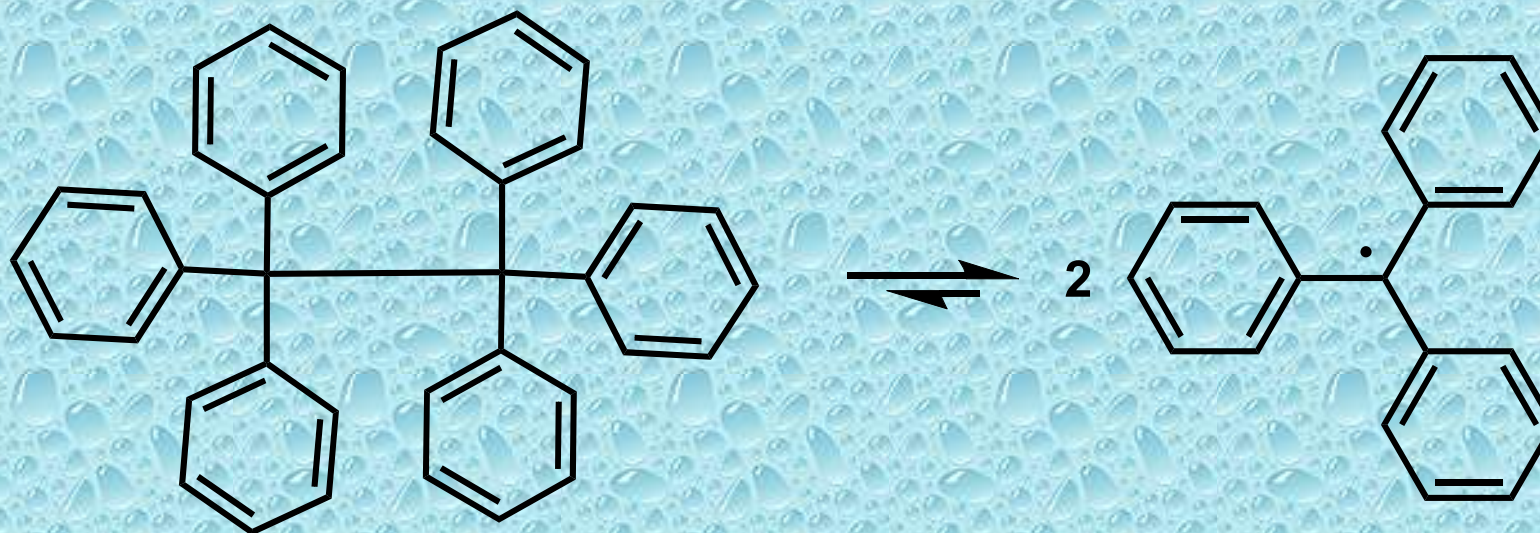
# Обнаружение радикалов. Спектроскопия электронного парамагнитного резонанса (ЭПР)



## Краткая история



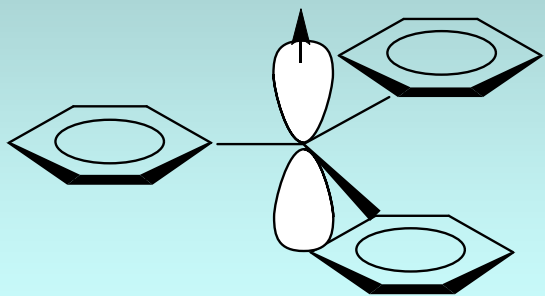
Соль Фреми, 1845 г



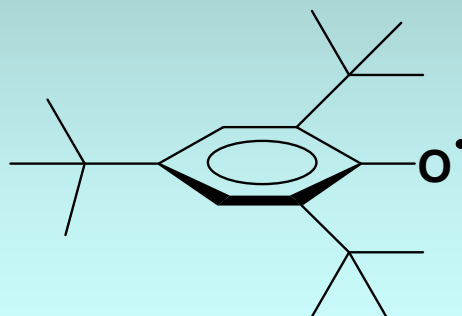
Гомберг, 1901 г



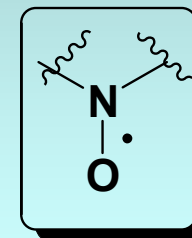
# Типы радикалов



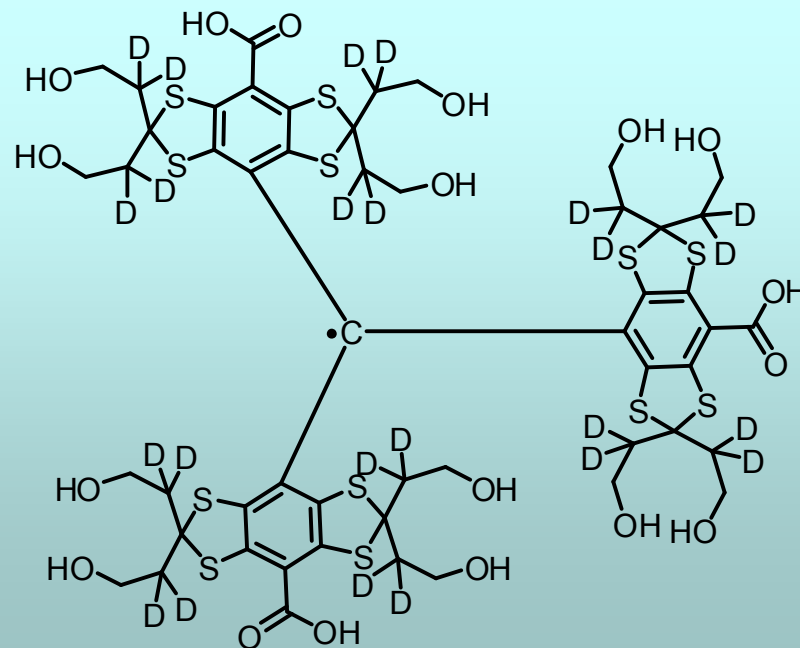
трифенилметильный  
радикал



феноксильный  
радикал



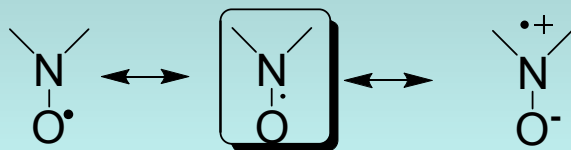
нитроксильный  
радикал



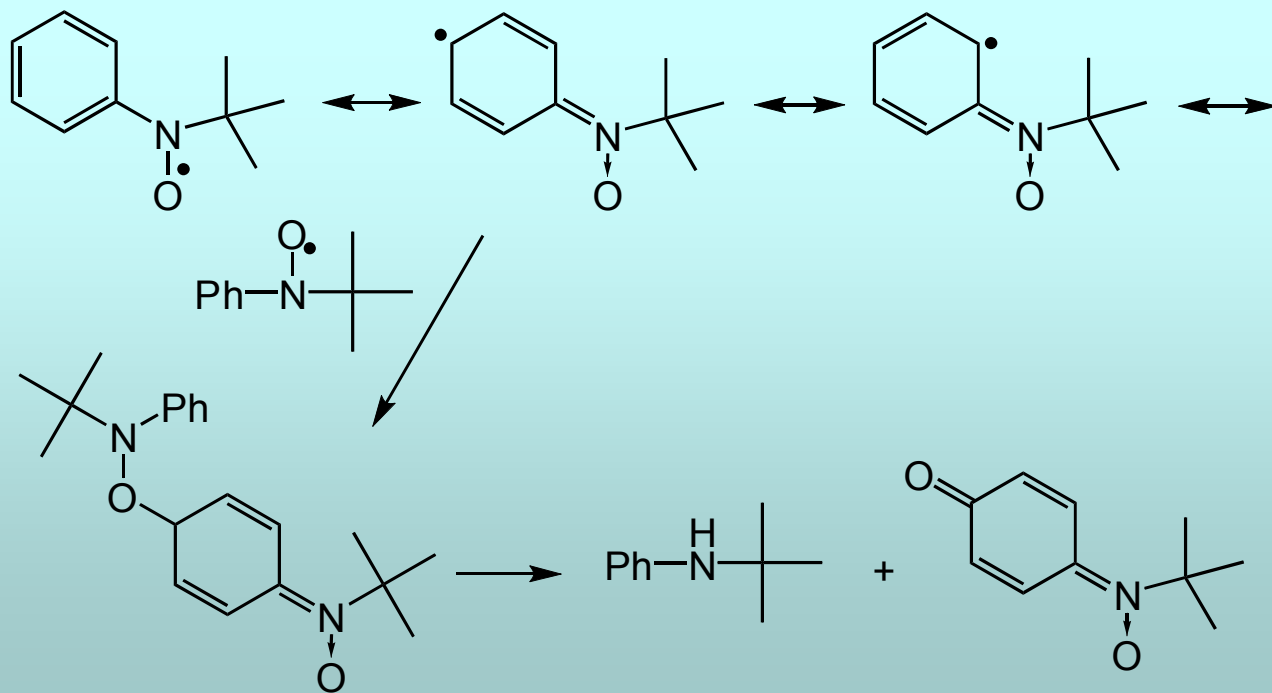
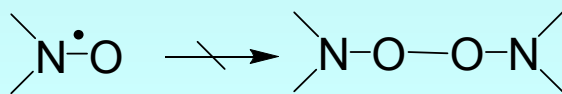
# Почему же они существуют?

6

Делокализация радикала и хелатизация

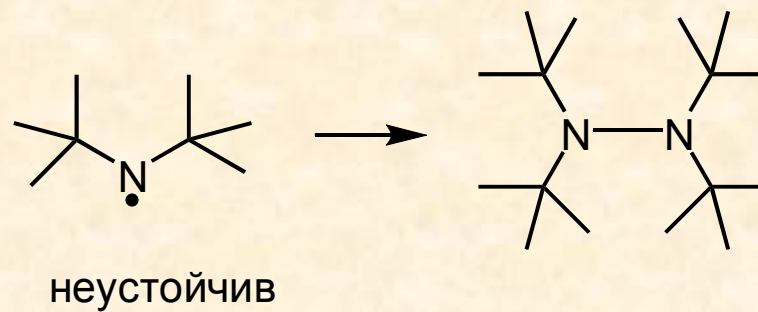
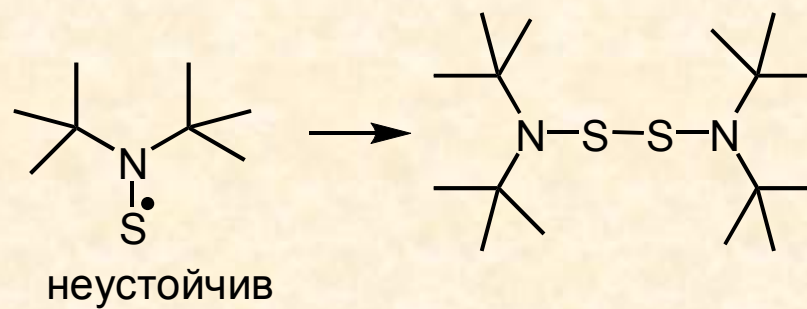
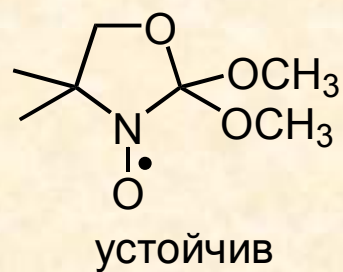
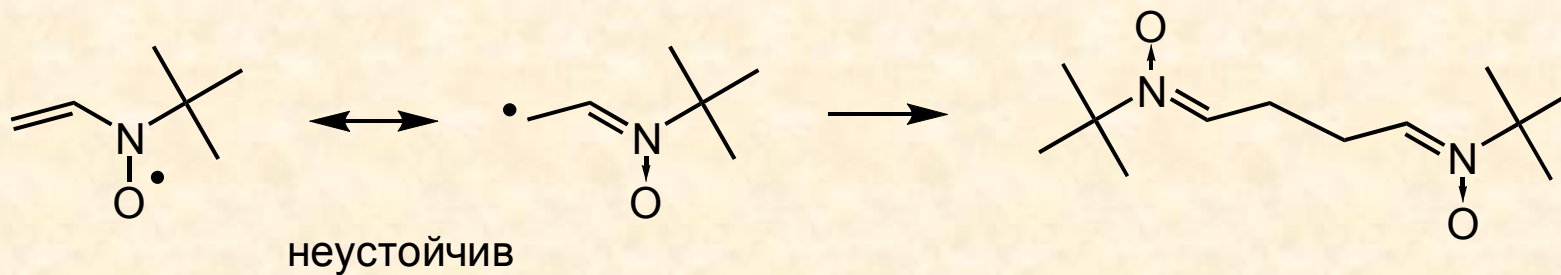


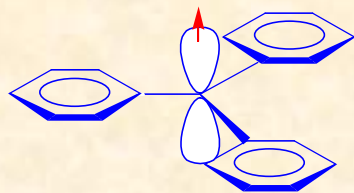
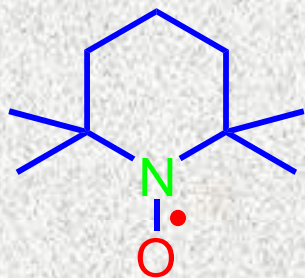
$E \sim 32 \text{ kcal/mol}$



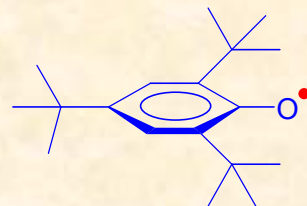
Делокализация – хорошо или плохо?

# Рекомбинация

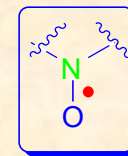




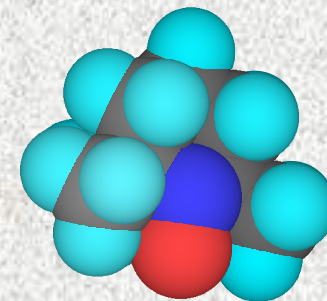
Трифенилметильный  
радикал



Феноксильный  
радикал



Нитроксильный  
радикал

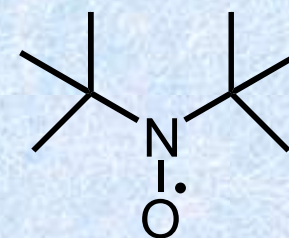
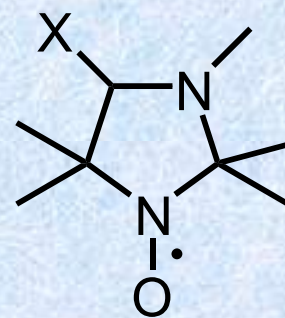
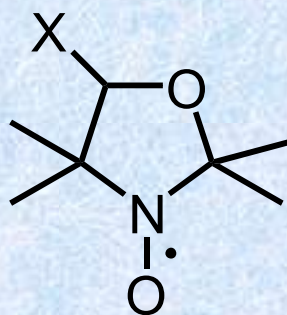
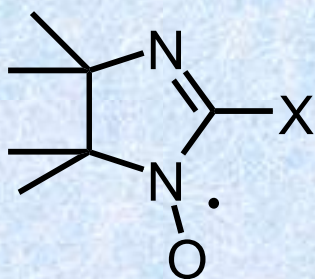
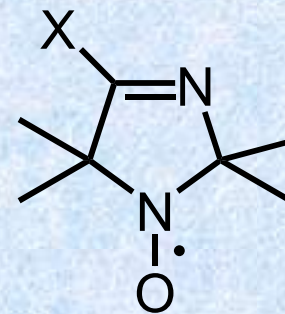
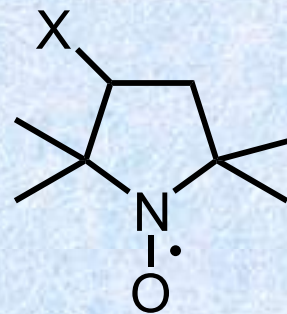
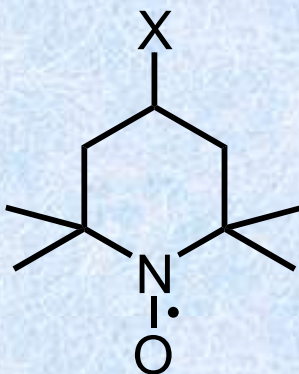
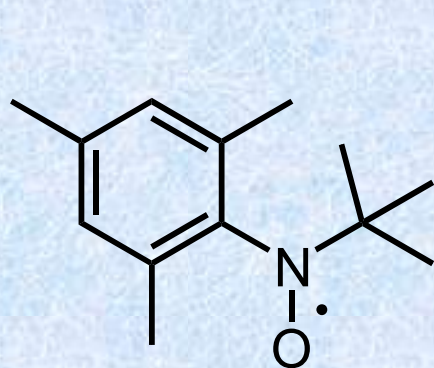


## Почему интересны именно нитроксильные радикалы?

- 1. Высокая химическая устойчивость.**
- 2. Возможность химических превращений с сохранением радикального центра.**
- 3. Возможность синтеза различных структур, содержащих нитроксильную и другие функциональные группы.**
- 4. Простой и легко интерпретируемый спектр ЭПР, чувствительный к характеру окружения молекулы.**

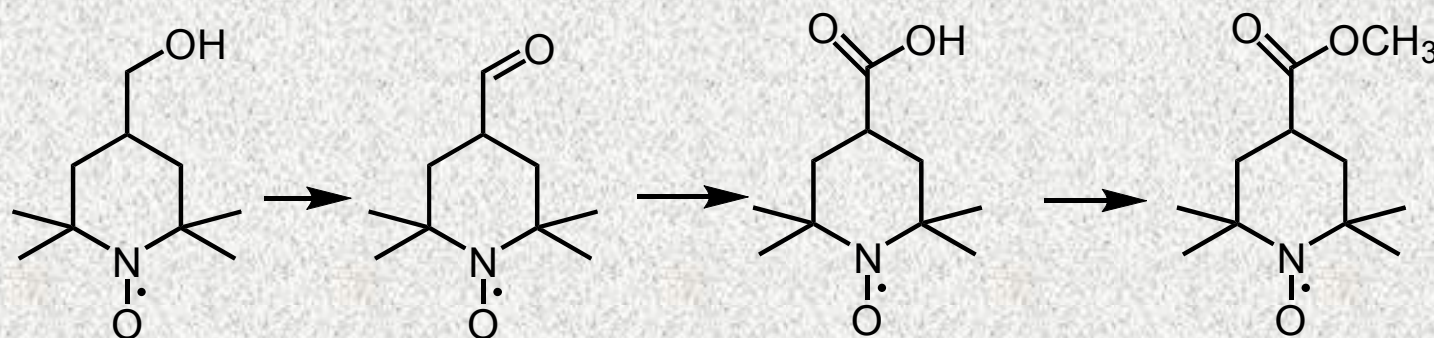


# Основные типы стабильных нитроксильных радикалов



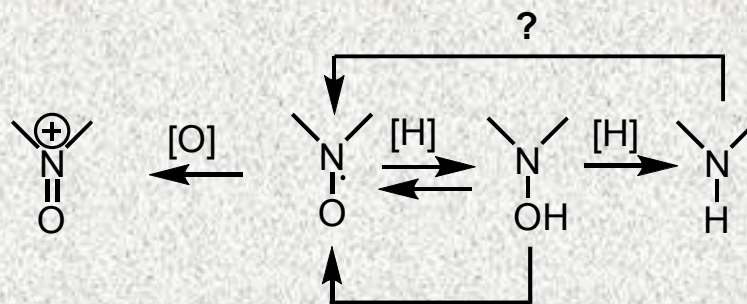
# Устойчивость и реакционная способность?

Реакции без затрагивания «свободной валентности»

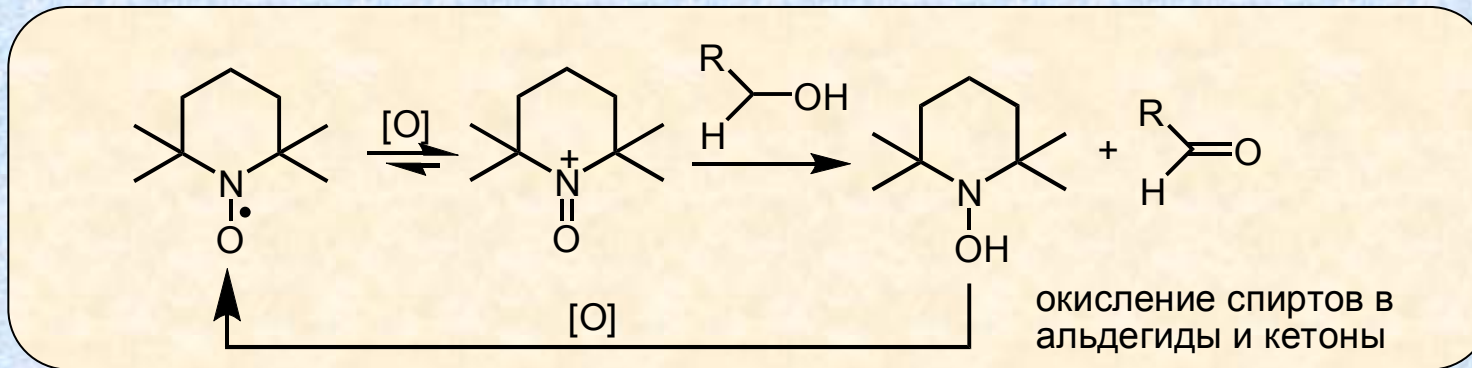


Реакции по нитроксильной группе

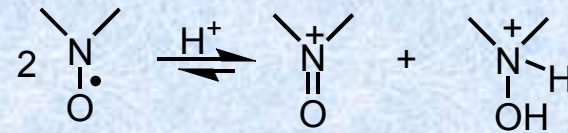
1. Окисление-восстановление



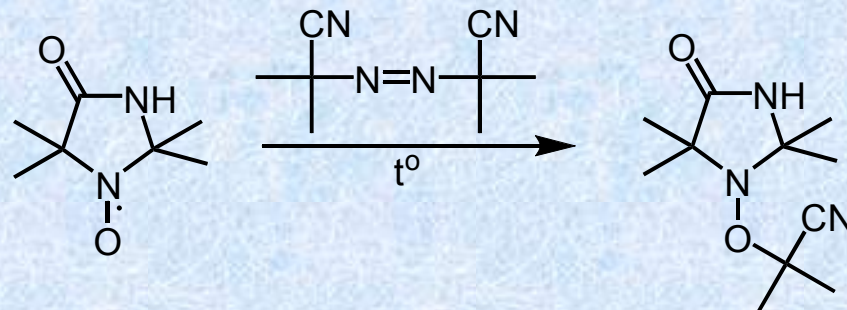
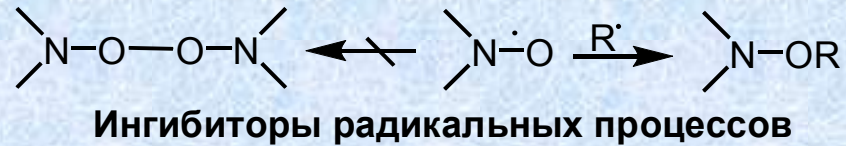
## «Гибель во благо»



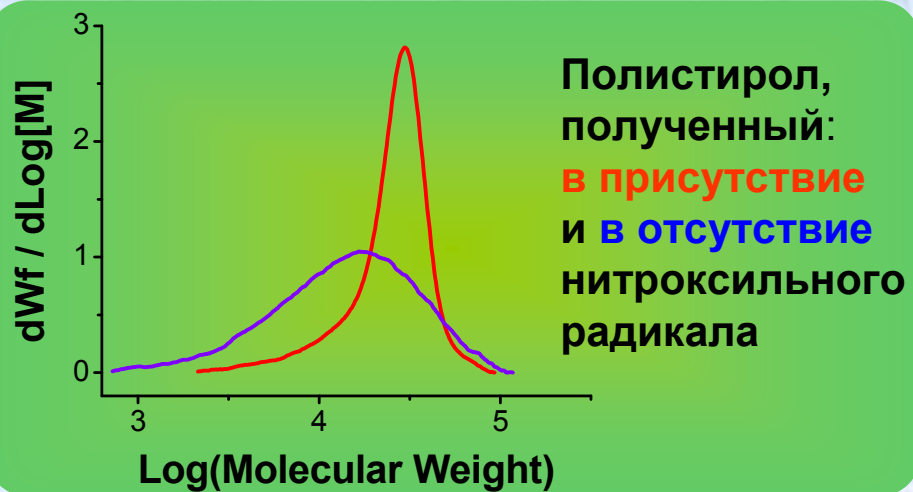
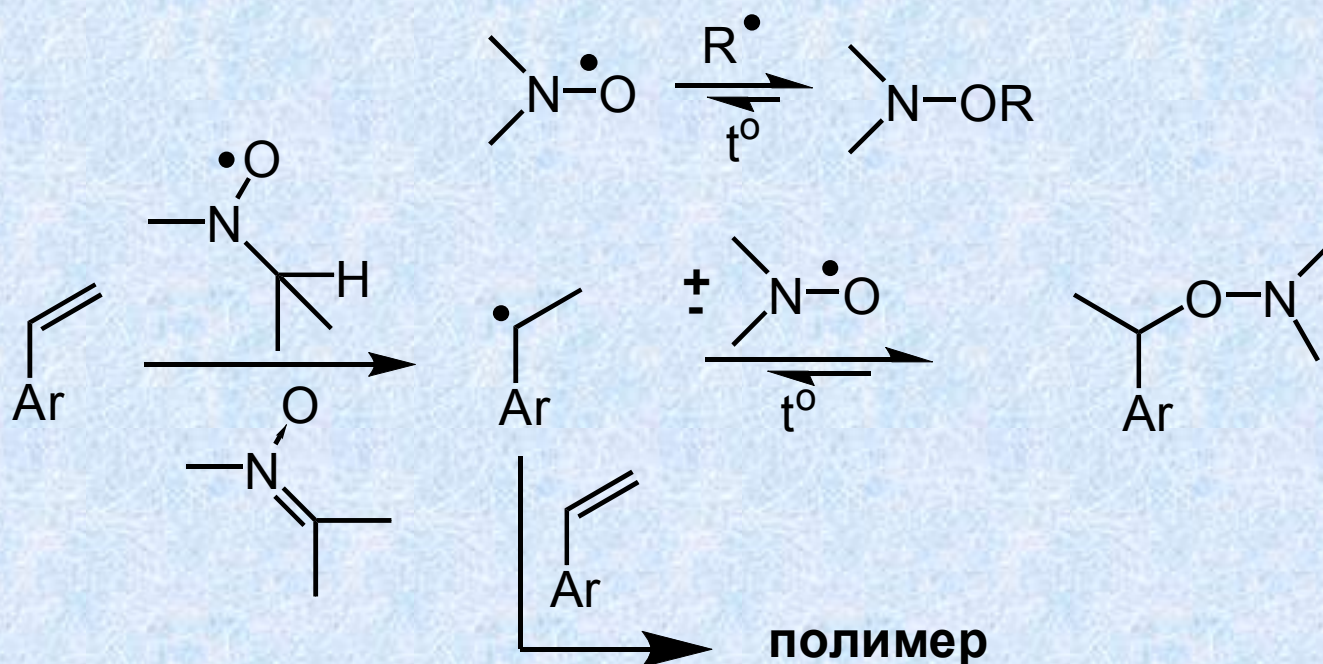
## 2. Реакции диспропорционирования (гибель не навсегда)



## 3. Реакции с короткоживущими радикалами



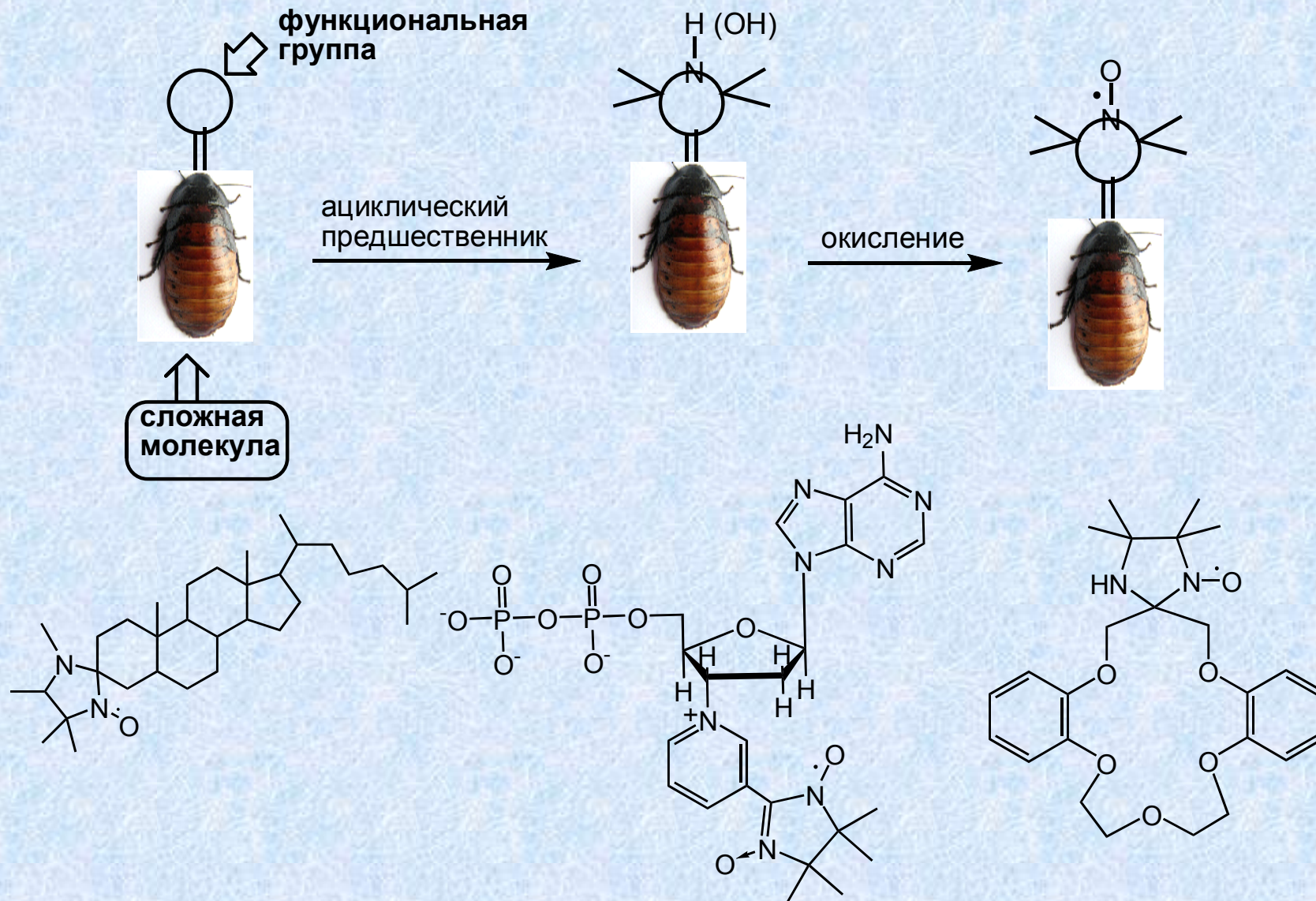
## Медиаторы свободно-радикальной полимеризации («псевдоживая» полимеризация)





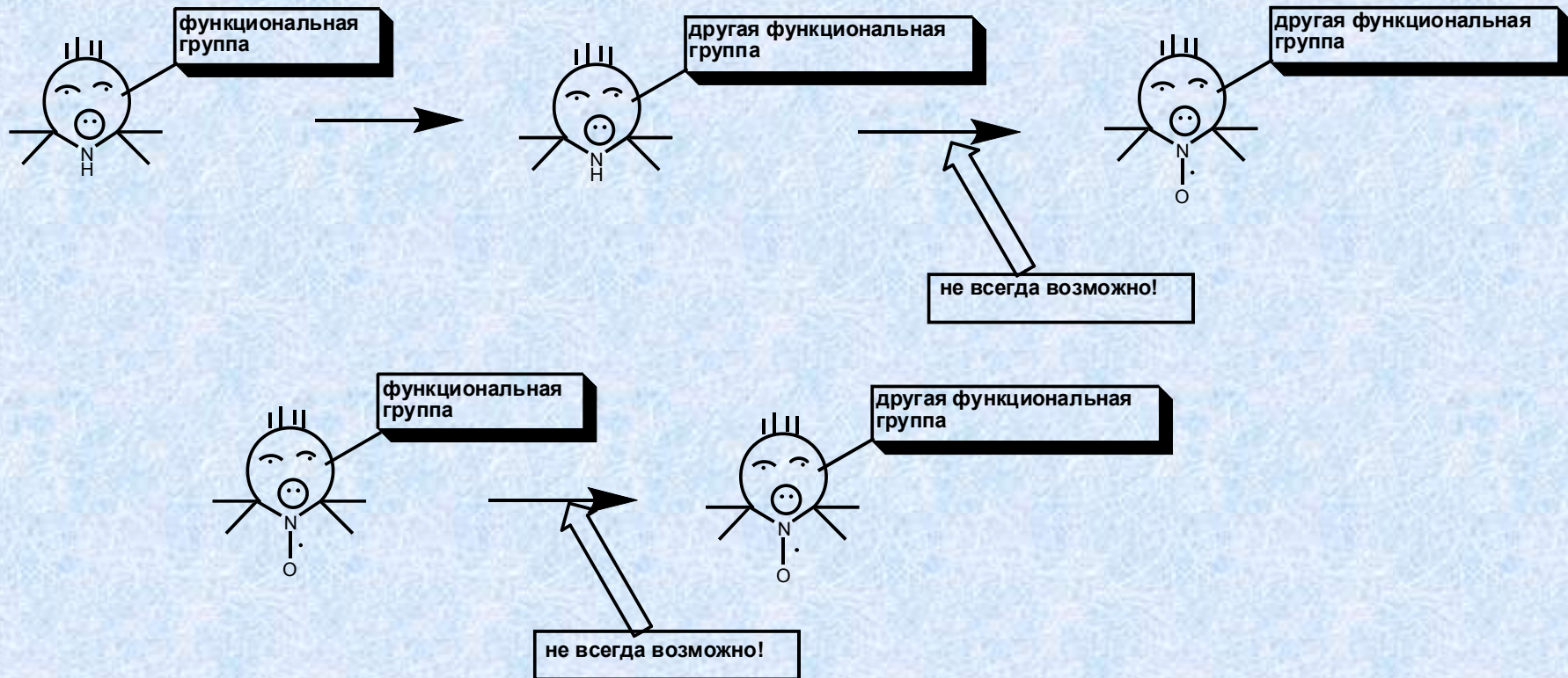
# Стратегия синтеза нитроксилсодержащих молекул.

## 1. Модификация "подходящей" молекулы





### 3. Модификация функциональной группы в составе молекулы нитроксильного радикала



# Области применения радикалов

Спиновые метки  
и зонды

Аналитические  
реагенты

Реагенты для  
определения NO



*From the synthesis to structure -  
from structure to application -  
from application to the request  
on new structure -from new  
structure to new application*

pH-индикторы

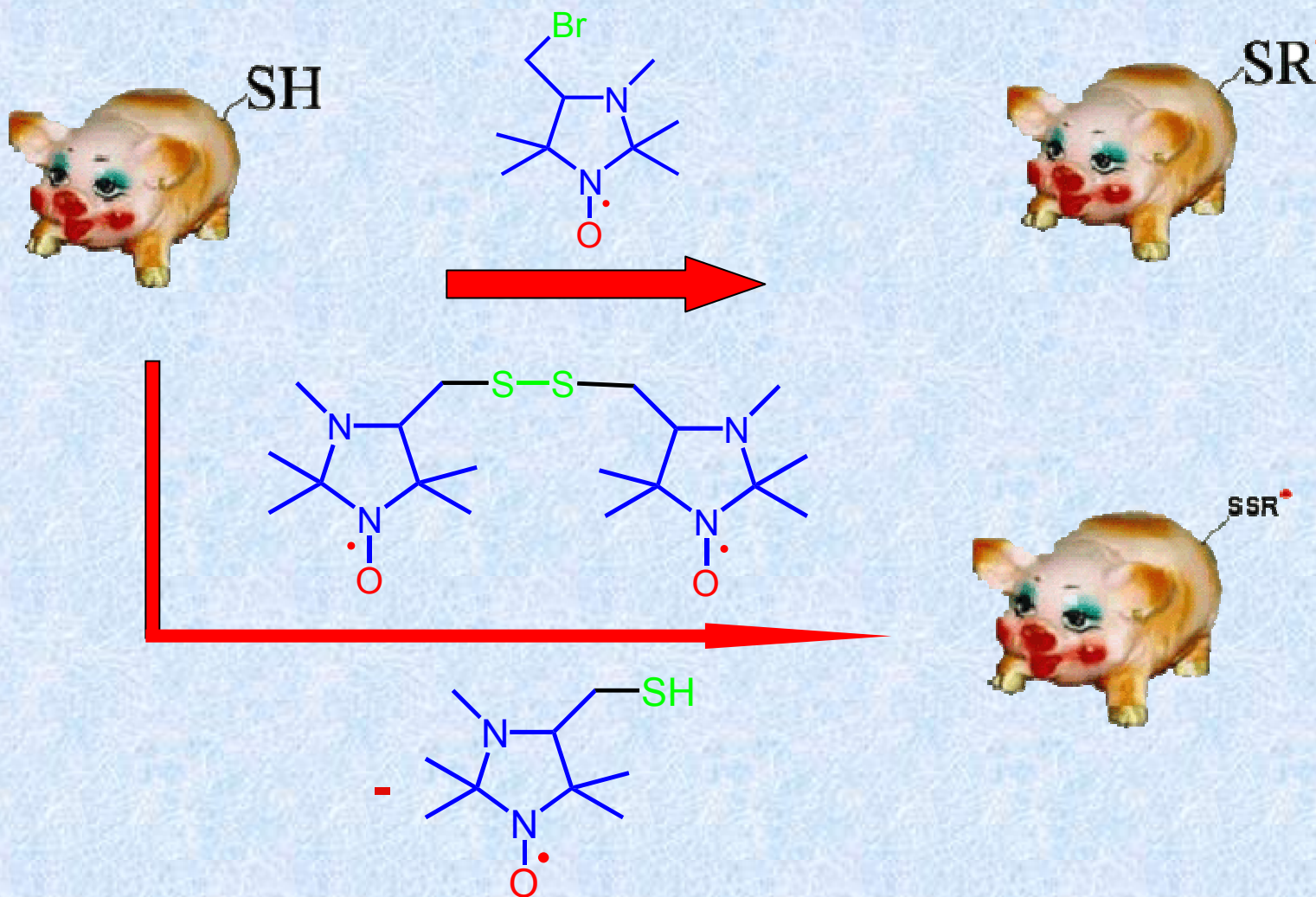
Парамагнитные  
лиганды

Контроль за движением  
пластовых жидкостей

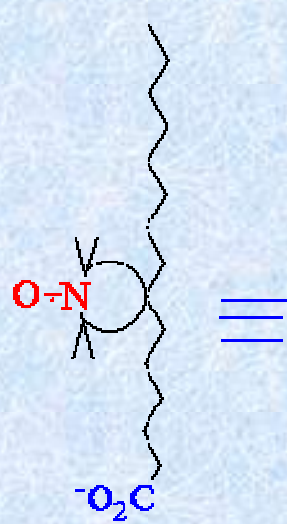
Ранняя диагностика  
заболеваний



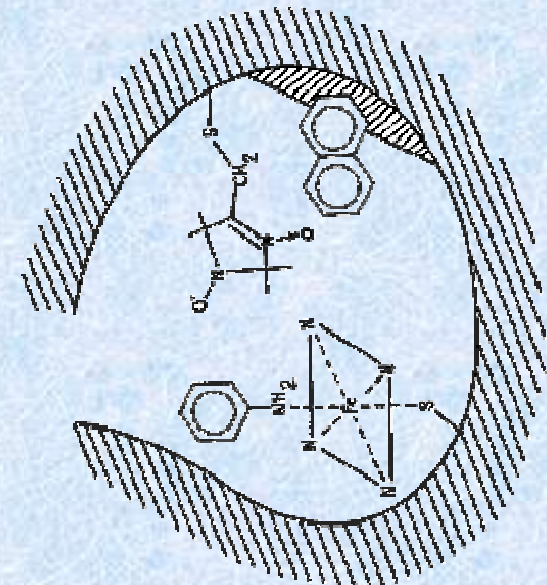
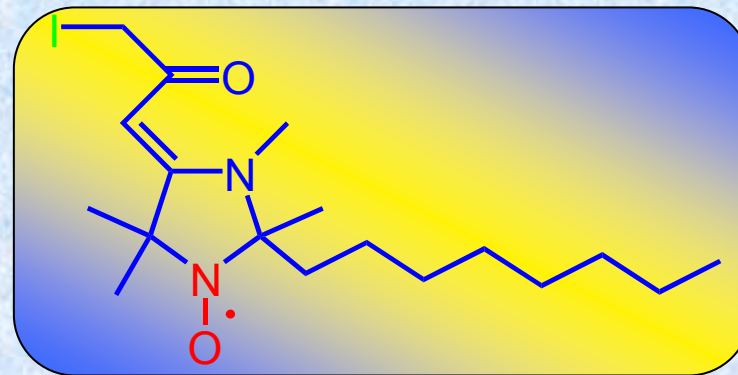
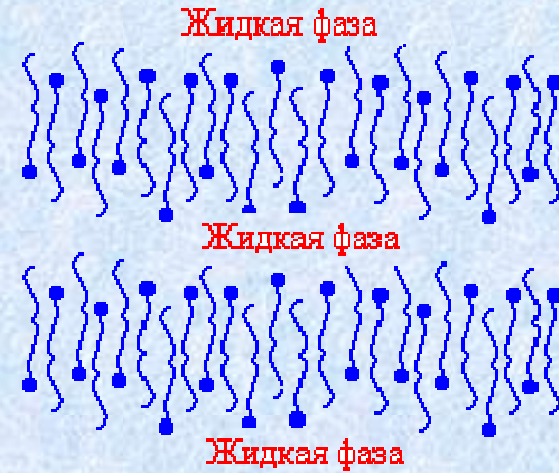
# Спиновые метки



## Спиновые метки и зонды для молекулярной биологии

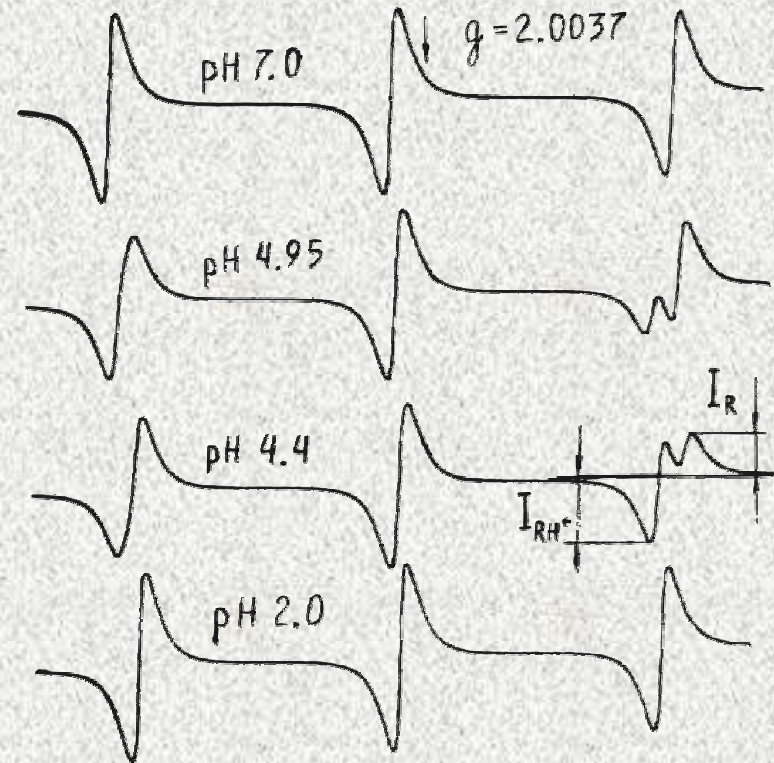
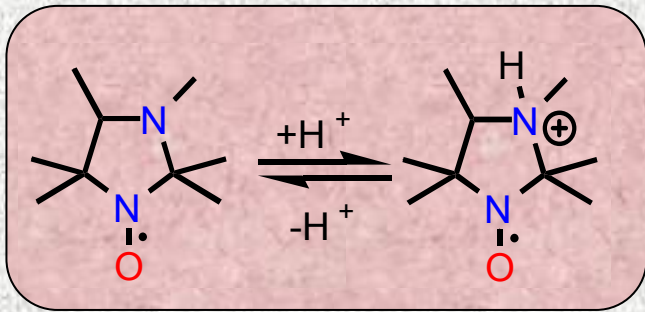


Биологическая мембрана

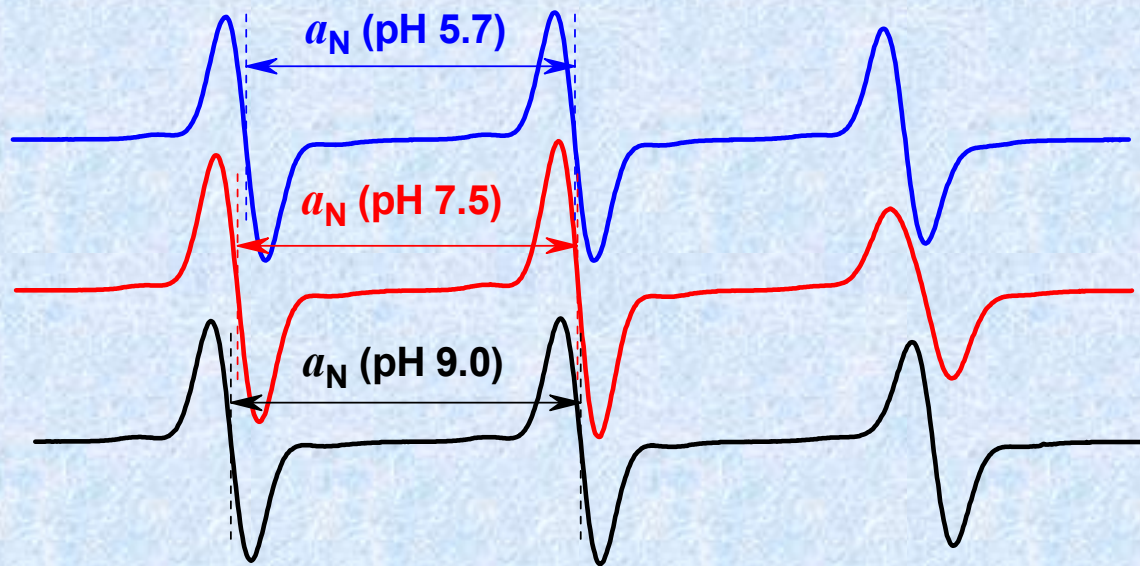
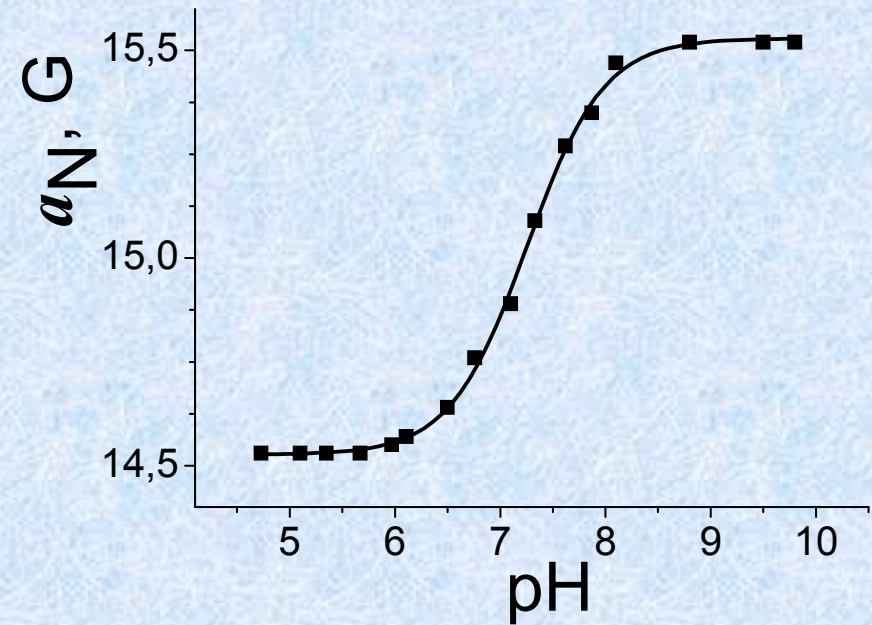
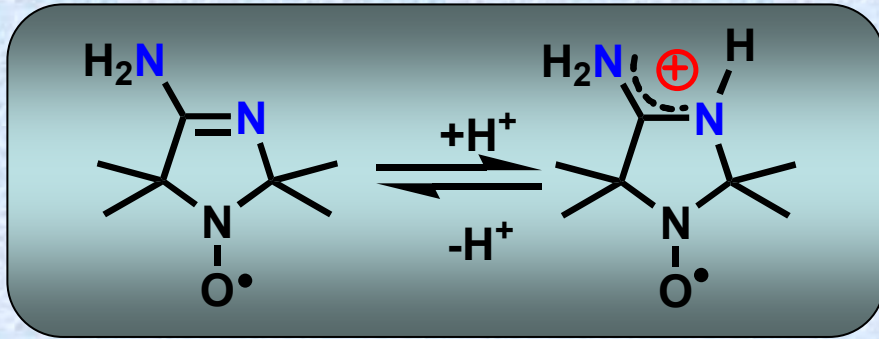




## pH-Индикаторы

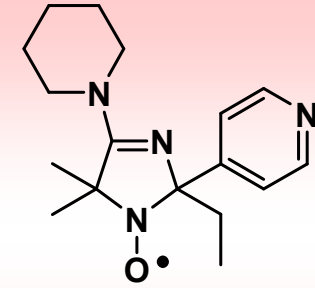
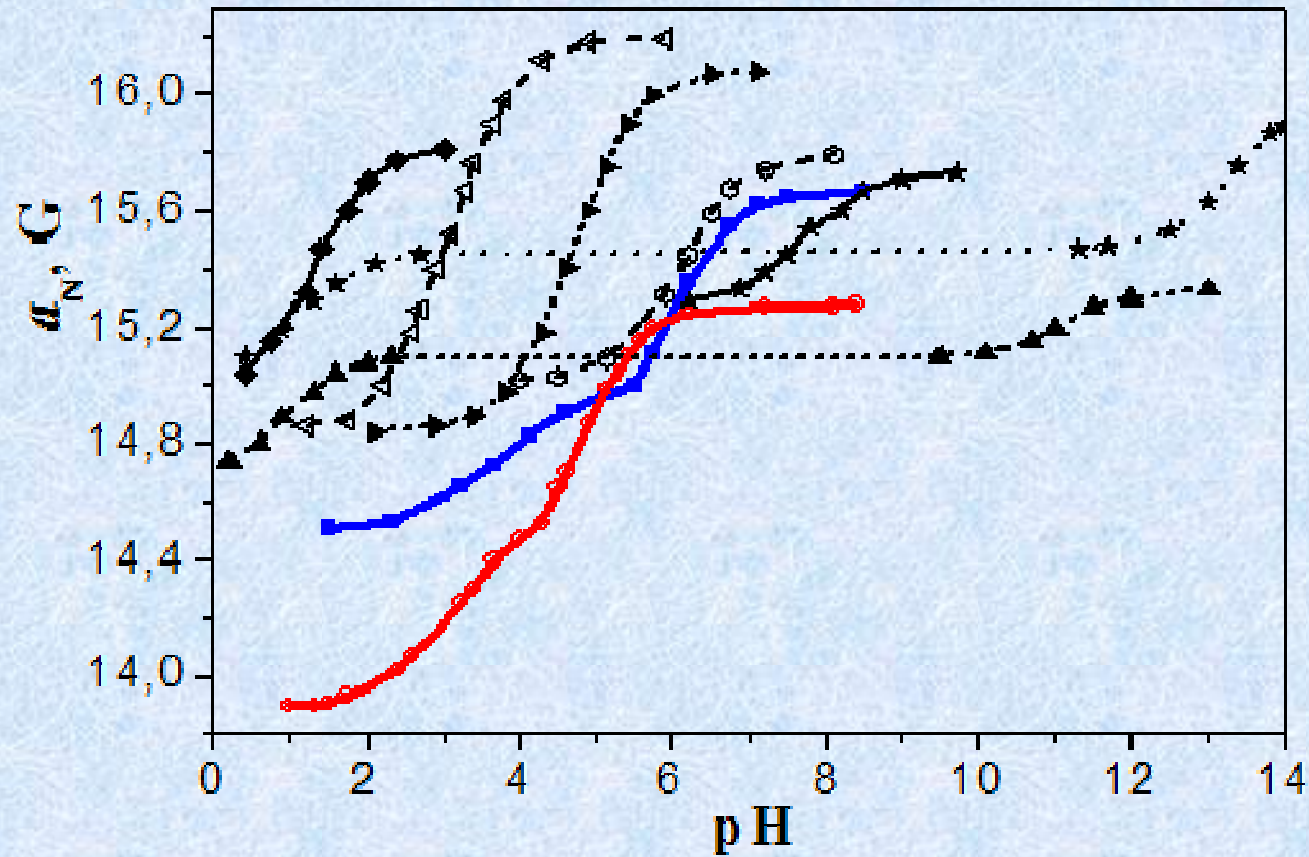




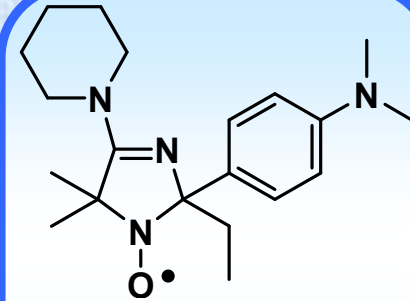


$$a_{\text{N}} = \frac{p_1 + p_2 \times 10^{\text{pK} - \text{pH}}}{1 + 10^{\text{pK} - \text{pH}}}$$

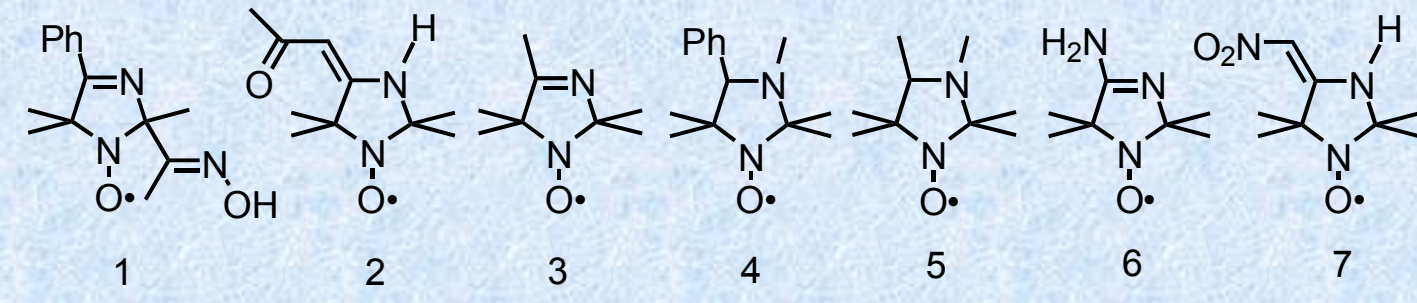
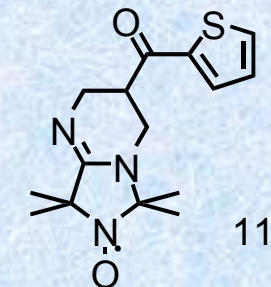
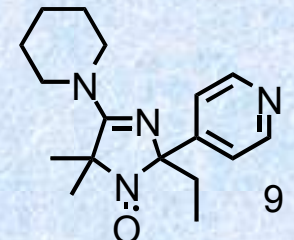
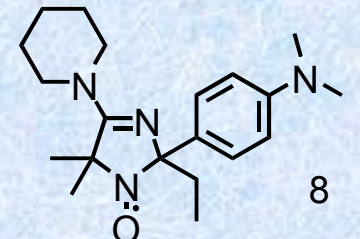
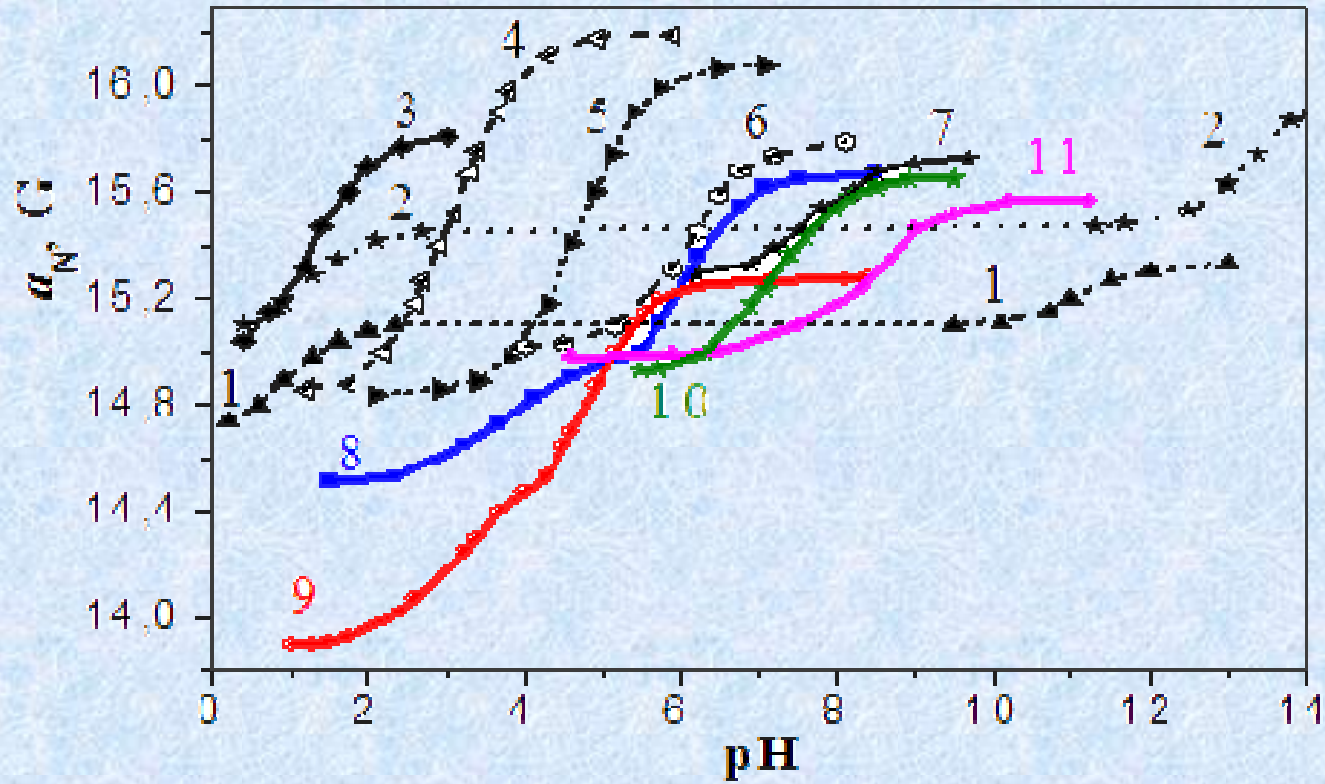
## Spin probes for pH 2-6

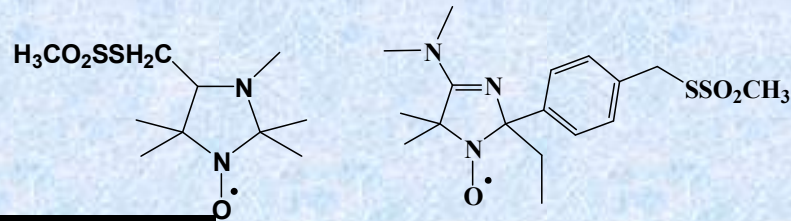
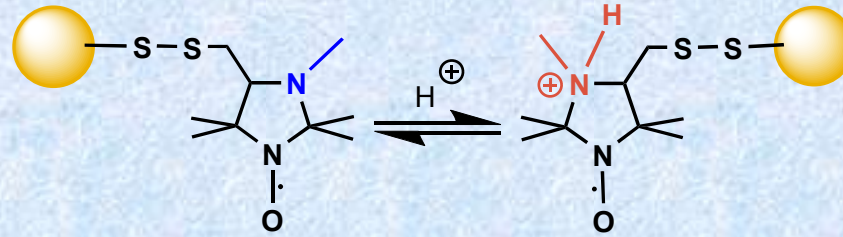


$pK^1(\Delta a_N)$      $pK^2(\Delta a_N)$   
 4.8 (0.80)    2.8 (0.60)

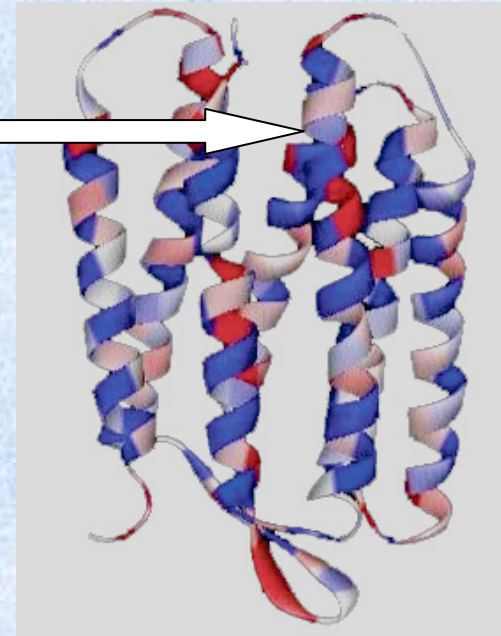
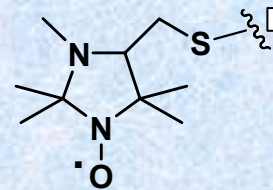


$pK^1(\Delta a_N)$      $pK^2(\Delta a_N)$   
 6.1 (0.83)    3.4 (0.35)





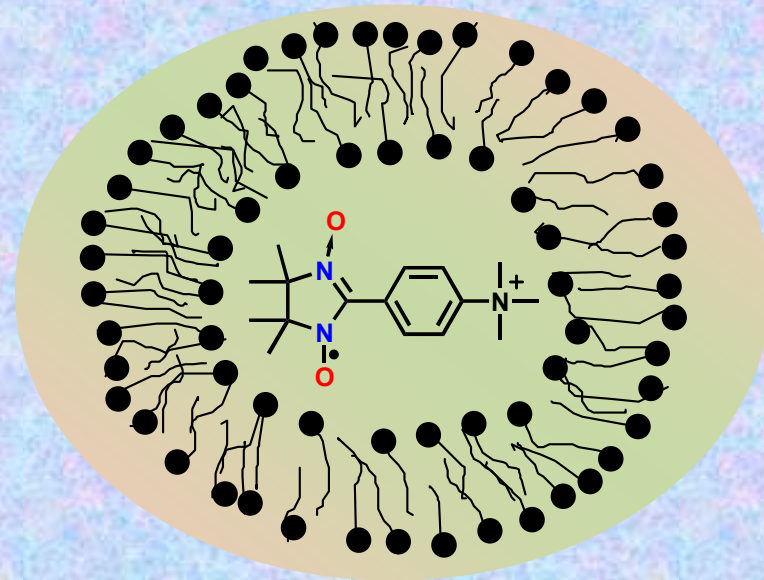
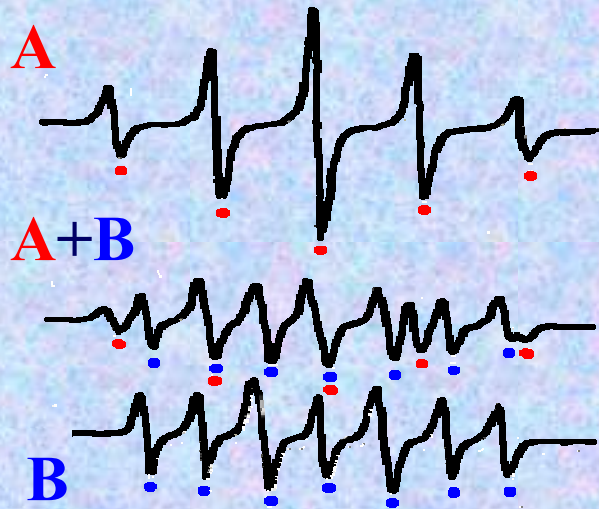
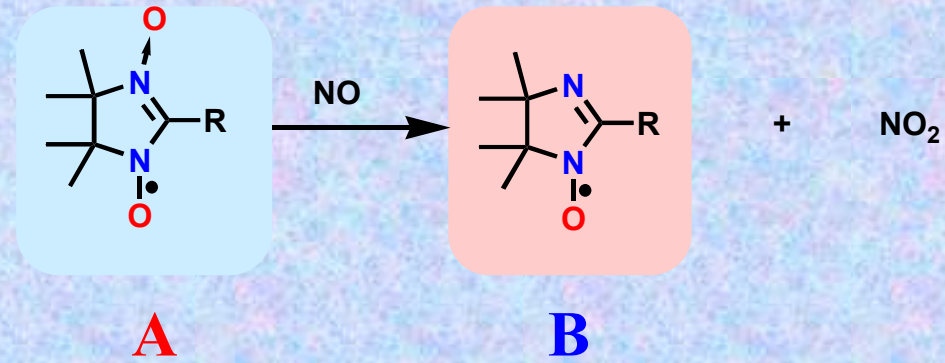
*Iso-1-Cytochrome* с меченый по Cys102  
тиол-специфической pH-чувствительной  
спиновой меткой



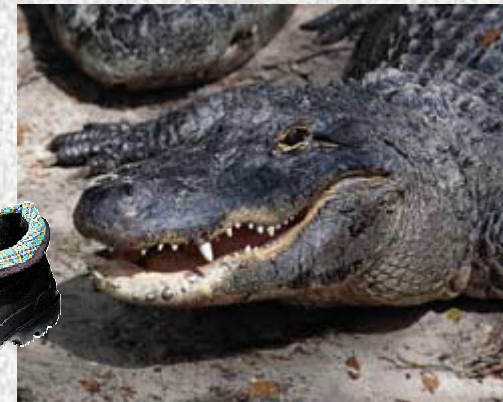
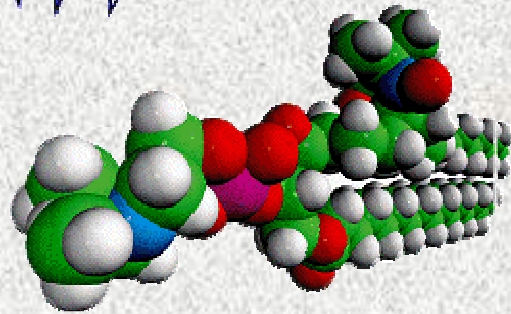
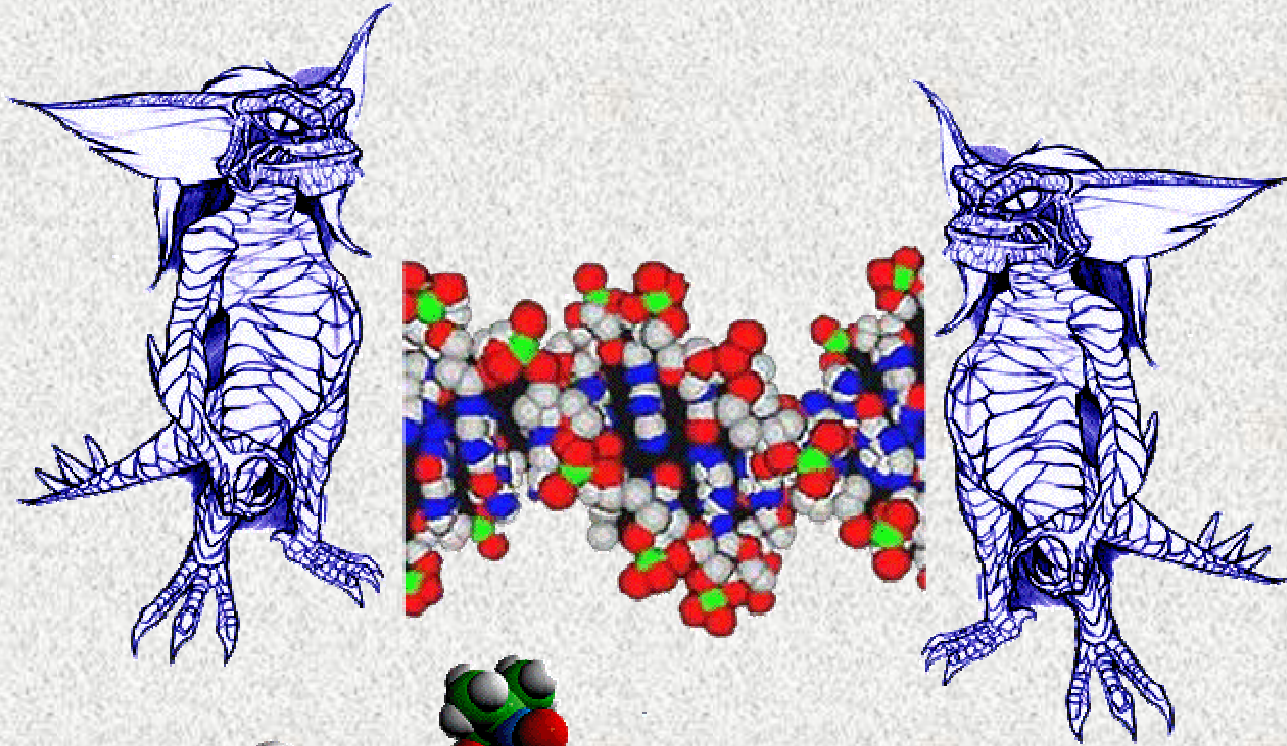
Спин-меченый бактериородопсин



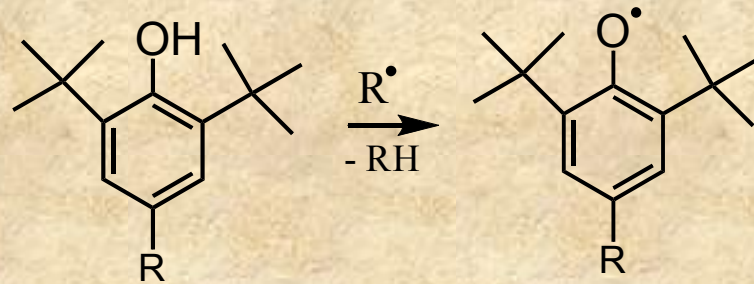
## Определение концентрации NO



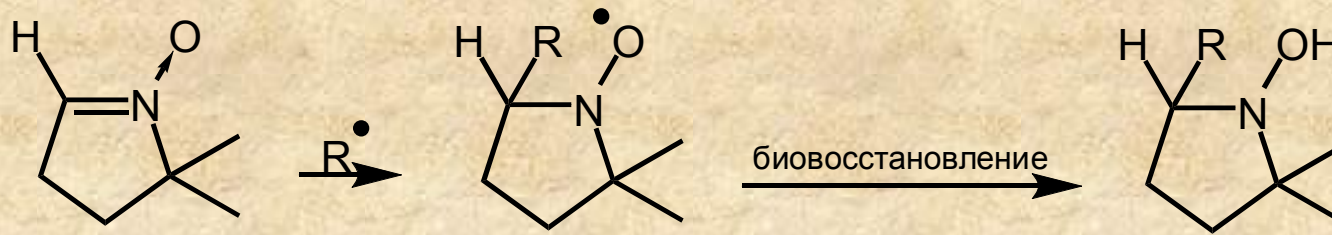
Активные радикалы – причина многих «неприятностей»



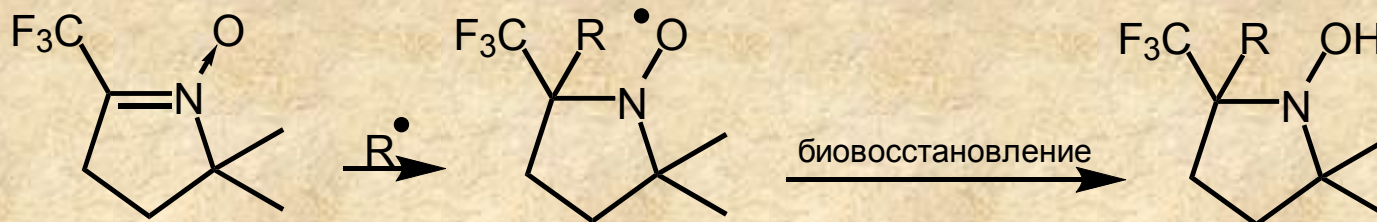
## Спиновые ловушки



"тиофан", стабилизаторы полимеров



СПИНОВЫЙ АДДУКТ

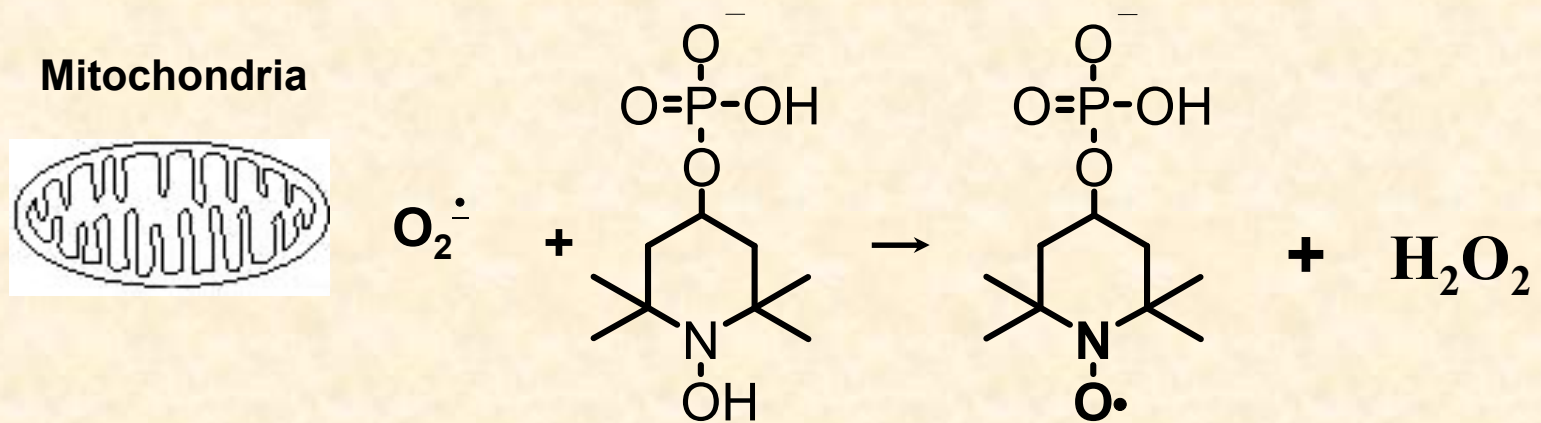


СПИНОВЫЙ АДДУКТ

ЯМР  $^{19}F$

# Определение концентрации супероксидного анион-радикала in vivo

Detection of extramitochondrial  $O_2^{\cdot-}$  by PP-H in brain mitochondria (RBM)

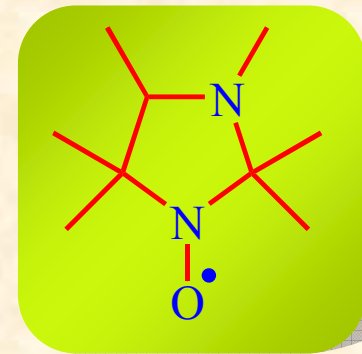
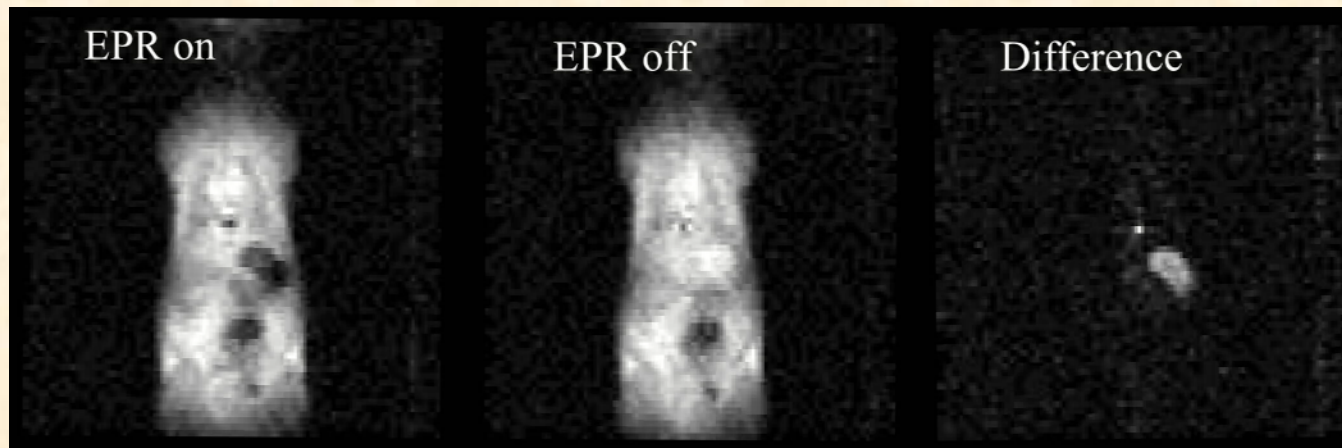




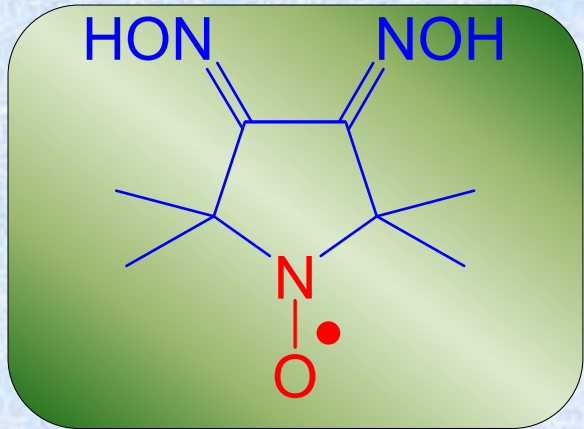
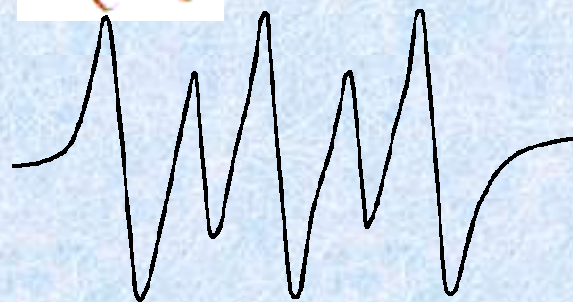
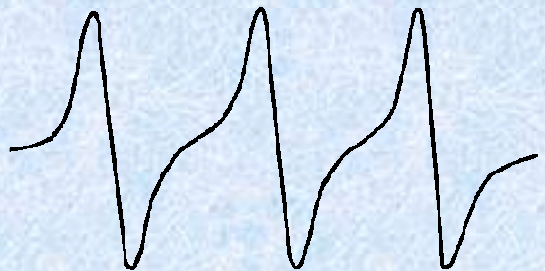
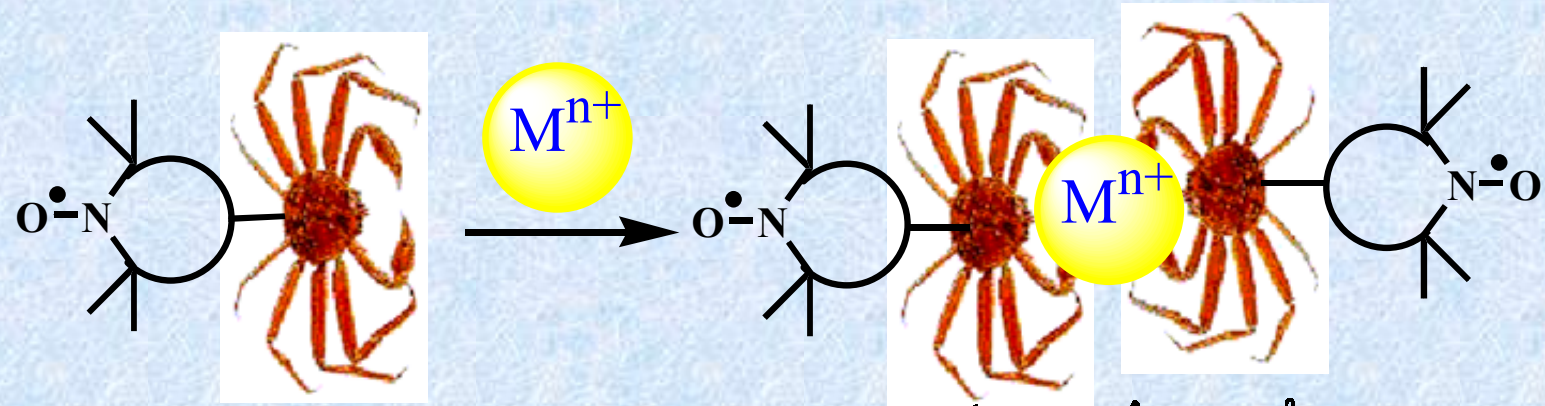
# ЭПР-томография (протон-электронный двойной резонанс (PEDRI))

- нужны новые спиновые зонды

Высококочувствительные к физиологически важным параметрам  
Достаточно устойчивые *in vivo*, чтобы проводить измерения



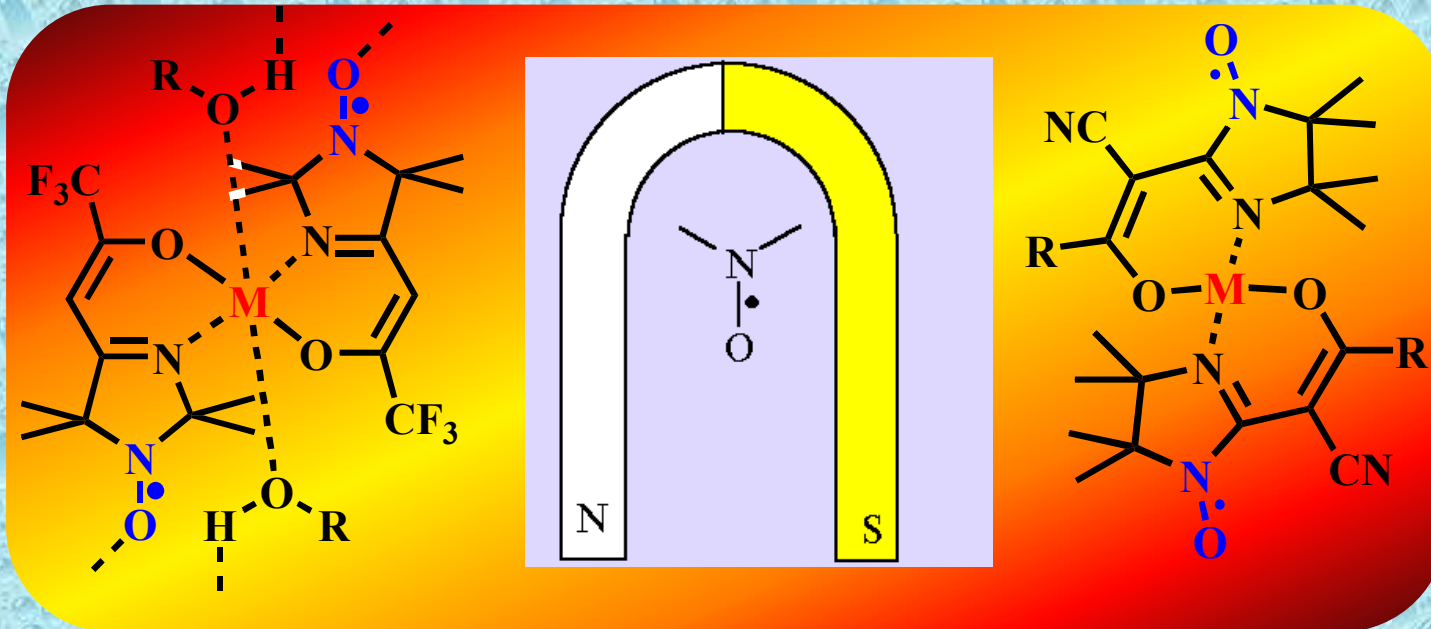
# Аналитическая химия



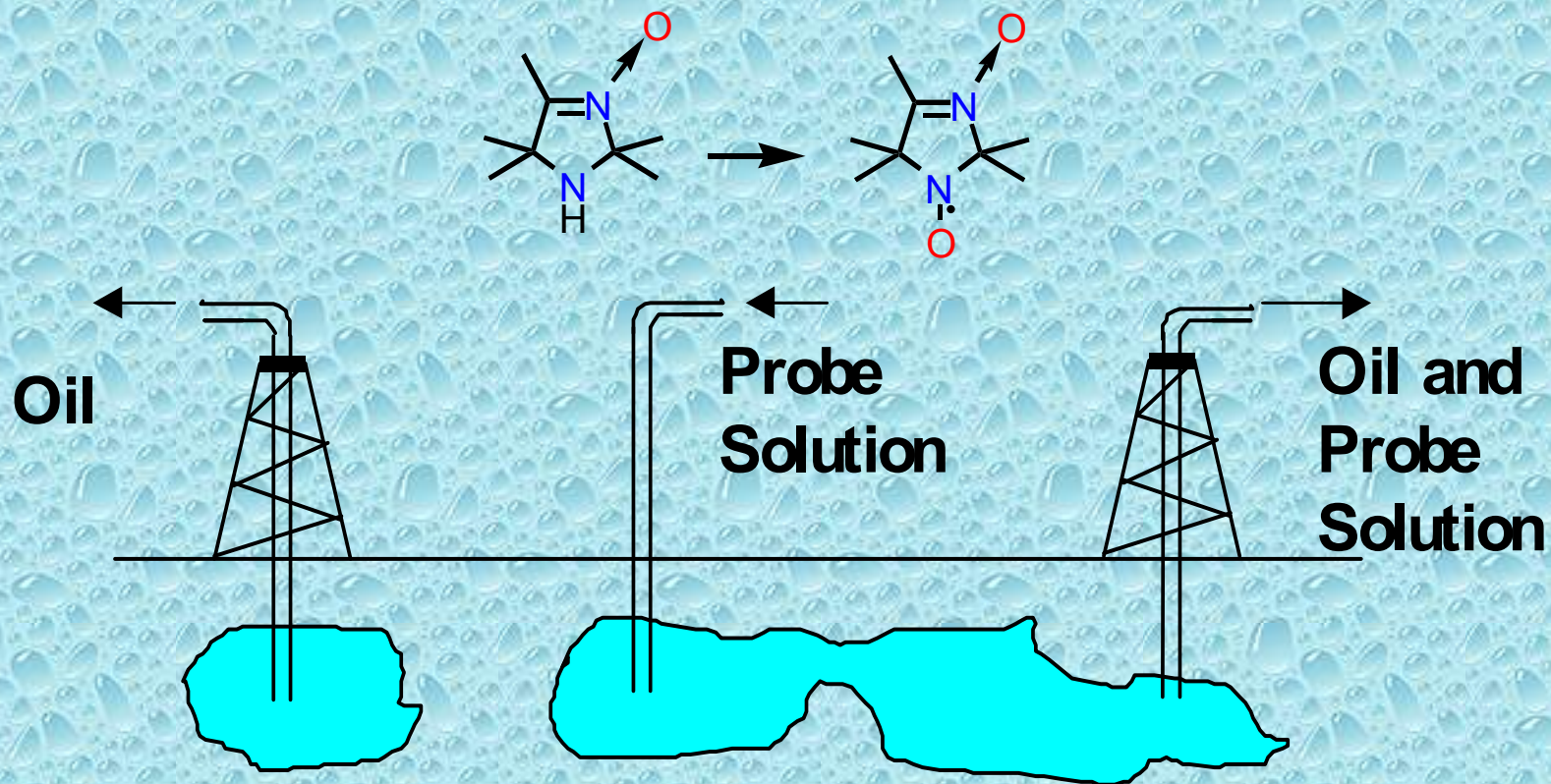




# Органические ферромагнитные материалы



# Контроль за движением пластовых жидкостей





# Проверка аутентичности







*NIOCh SB RAS*



*ICK&C SB RAS*



*Dorothy M. Davis Heart & Lung Research Institute*



*ITC SB RAS*

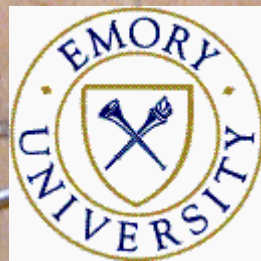
1 4 9 5



*University of Aberdeen*



*ICh SB RAS*



*Emory University, Georgia USA*