**Изучение механизма фотоактивации реакций гидридного сдвига**

***Мезенцев-Черкес И.В1***

*Студент, 5 курс специалитета*

*1Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,*

*химический факультет, Москва, Россия*

*E-mail: muradellyivan@gmail.com*

Недавний прогресс в области органической химии связан с развитием синтетических методов, протекающих с «высокой атомной экономией». Особое место в этой области занимают окислительно-восстановительные реакции, которые допускают одновременную двойную функционализацию молекулы. В последние годы особое внимание уделяется широко распространенному процессу [1,5]-гидридного сдвига [1]. Этот процесс также известен как «реакция трет-аминоэффекта» и может быть описан как C-H активация аминозаместителя, который обычно считается инертным. Подобные гидридные сдвиги позволяют активировать другие удаленные позиции [2]. Образующиеся при таких превращениях спиросоединения часто проявляют биологическую активность и весьма востребованы в области медицинской химии [3].

В данной работе исследуется механизм образования спиросоединений в условиях фотоиндуцированной реакции. На примере фотоциклизации 2-(2-(диметиламино)бензилиден)малоновой кислоты c помощью метода XMCQDPT2/ CASSCF[14,13]/(aug)-cc-pVDZ установлен постадийный механизм реакции и проведен анализ изменения электронной плотности в ходе химического превращения.

Рассчитаны энергии вертикальных переходов молекулы в геометрии основного состояния. Показано хорошее соответствие рассчитанных энергий переходов с экспериментальными максимумами поглощения. В ходе сравнения рассчитанных и экспериментальных длин волн поглощения был сделан вывод, что [1,5]-гидридный сдвиг происходит в первом электронно-возбуждённом состоянии S1. Проведена оптимизация геометрических параметров молекулы в стационарных точках на поверхности потенциальной энергии первого электронно-возбужденного и основного состояний. Найдена геометрия конического пересечения состояний S1 и S0 и построено сечение поверхности потенциальной энергии в состоянии S1 вдоль координаты реакции гидридного сдвига. Анализ перераспределения электронной плотности в первом электронно-возбужденном состоянии S1 соответствует каталитическому механизму активации реакции в основном электронном состоянии S0.

*Автор благодарит научного руководителя Боченкову А.В. за помощь в работе. Работа выполнена с использованием оборудования Центра коллективного пользования сверхвысокопроизводительными вычислительными ресурсами МГУ имени М.В. Ломоносова, а также вычислительного кластера лаборатории квантовой фотодинамики, закупленного по программе развития МГУ имени М.В. Ломоносова.*

**Литература**

1. Peng, B.; Maulide, N. The Redox-Neutral Approach to C-H Functionalization // Chem. - A Eur. J. 2013, P. 19.

2. Otawa, Y.; Mori, K. Construction of Seven-and Eight-Membered Carbocycles by Lewis Acid Catalyzed C(Sp3)-H Bond Functionalization // Chem. Commun. 2019, P. 55.

3. Zheng, Y.; Tice, C. M.; Singh, S. B. The Use of Spirocyclic Scaffolds in Drug Discovery // Bioorganic Med. Chem. Lett. 2014, P 24.