**Моделирование механизма реакций [1,5]-гидридного сдвига**

***Мезенцев-Черкес И.В.1***

*Студент, 6 курс специалитета химического факультета*

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

*химический факультет, Москва, Россия*

*E-mail:* [*muradellyivan@gmail.com*](mailto:muradellyivan@gmail.com)

Современные тенденции в органической химии обусловлены разработкой эффективных синтетических методов с высокой атомной эффективностью, с акцентом на принципах зеленой химии. Относящиеся к ним редокс-нейтральные реакции не требуют использования внешних реагентов, кроме катализаторов, и полностью сохраняют все атомы, присутствующие в молекуле [1]. Примером такой реакции является [1,5]-гидридный сдвиг. Этот процесс можно описать как сайт-селективную активацию связи C(sp3)–H третичной аминогруппы, что открывает путь для активации отдаленных позиций в молекулах, а образующиеся в результате этих превращений спиро- и бициклосоединения часто обладают выраженной биологической активностью, что делает их востребованными в области медицинской химии [2].

Данная работа фокусируется на исследовании механизма [1,5]-гидридного сдвига в условиях фотоиндуцированной реакции. Методом XMCQDPT2/SA(4)-CASSCF(14,13)/(aug)-cc-pVDZ, используя фотоциклизацию 2-(2-(диметиламино)бензилиден)малоновой кислоты, установлен механизм реакции и проанализировано изменение электронной плотности в ходе химического превращения.

Рассчитанные энергии вертикальных переходов молекулы в геометрии основного состояния позволили определить электронно-возбужденное состояние, участвующее в реакции. Результаты подтверждают, что реакция протекает в электронно-возбужденном состоянии S1, с участием состояния S2 в области переходного состояния. Этот фотоиндуцированный механизм представляет собой ступенчатый процесс, отличный от каталитического механизма [1,5]-гидридного сдвига.

Исходя из анализа механизма реакции трет-аминоэффекта, сравнения длин волн поглощения, и распределения электронных плотностей, предложен механизм, включающий две стадии: первая - перенос электрона и неадиабатический перенос атома водорода через коническое пересечение S1/S0, вторая - циклизация интермедиата на поверхности S0.



Рис. 1. Фотоиндуцированный механизм реакции [1,5]-гидридного сдвига.

*Автор благодарен научному руководителю Боченковой А.В. 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. Tsai J.-C., Chen Y.-P. Application of a volume-translated Peng-Robinson equation of state on vapor-liquid equilibrium calculations // Fluid Phase Equilib. 1998. Vol. 145. P. 193-215.

2. CRC Handbook of Chemistry and Physics. 102nd Ed. / ed. Rumble J.R. Boca Raton, FL: CRC Press, 2021.

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

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