

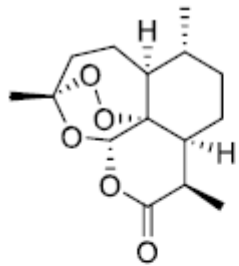
Квантовохимическое моделирование
химических реакций с использованием
вычислительных ресурсов ЦКП ССКЦ
ИВМиМГ СО РАН

рук. гр. 24, н.с., к.ф.-м.н. Медведев М. Г.
medvedev.m.g@gmail.com

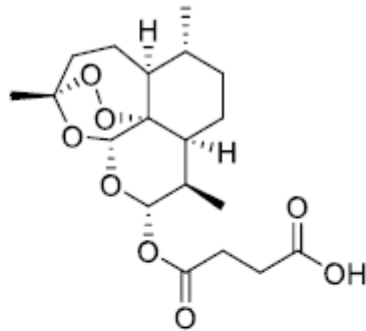
Публикации с благодарностями ЦКП ССКЦ СО РАН за 2020 и начало 2021 года

1. Kuznetsova S.A., Gorodishch I.V., Gak A.S., Zherebtsova V.V., Gerasimov I.S., Medvedev M.G., Kitaeva D.Kh., Khakina E.A., North M., Belokon Y.N. Chiral titanium(IV) and vanadium(V) salen complexes as catalysts for carbon dioxide and epoxide coupling reactions // *Tetrahedron*. – 2021. – P. 131929. – IF: 2.2
2. Yaremenko I.A., Radulov P.S., Medvedev M.G., Krivoshchapov N.V., Belyakova Y.Yu., Korlyukov A.A., Ilovaisky A.I., Terent'ev A.O., Alabugin I.V. How to Build Rigid Oxygen-Rich Tricyclic Heterocycles from Triketones and Hydrogen Peroxide: Control of Dynamic Covalent Chemistry with Inverse α -Effect // *J. Am. Chem. Soc.* – Vol. 142, № 34. – P. 14588–14607. – IF: 14.6
3. Telegina L.N., Strelkova T.V., Ezernitskaya M.G., Medvedev M.G., Kelbysheva E.S. Synthesis and photochemical study of tricarbonyl and dicarbonyl derivatives of 3-cymantrenylalkylisothioureas // *J. Organomet. Chem.* – 2020. – Vol. 926. – P. 121465. – IF: 2.3
4. Larionov V.A., Stashneva A.R., Titov A.A., Lisov A.A., Medvedev M.G., Smol'yakov A.F., Tsedilin A.M., Shubina E.S., Maleev V.I. Mechanistic Study in Azide-Alkyne Cycloaddition (CuAAC) Catalyzed by Bifunctional Trinuclear Copper(I) Pyrazolate Complex: Shift in Rate-Determining Step // *J. Catal.* – 2020. – Vol. 390. – P. 37–45. – IF: 7.9
5. Kuznetsova S.A., Gak A.S., Nelyubina Y.V., Larionov V.A., Li H., North M., Zhereb V.P., Smol'yakov A.F., Dmitrienko A.O., Medvedev M.G., Gerasimov I.S., Saghyan A.S., Belokon Y.N. The charge-assisted hydrogen-bonded organic framework (CAHOF) self-assembled from the conjugated acid of tetrakis(4-aminophenyl)methane and 2,6-naphthalenedisulfonate as a new class of recyclable Brønsted acid catalysts // *Beilstein J. Org. Chem.* – 2020. – Vol. 16. – P. 1124–1134. – IF: 2.6
6. Balagurova E.V., Dolgushin F.M., Medvedev M.G., Kononova E.G., Godovikov I.A., Smol'yakov A.F., Chizhevsky I.T. Manganese- and rhenium-copper carboranes based on the medium-size non-icosahedral 5,6-dicarbido-nido-decaborane // *J. Organomet. Chem.* – 2020. – Vol. 911. – P. 121141. – IF: 2.3

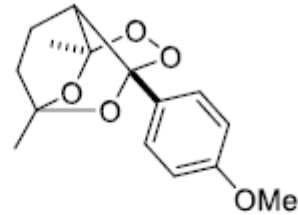
Органические пероксиды



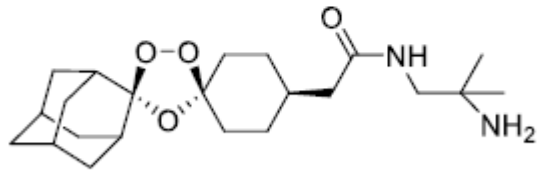
Artemisinin
antimalarial



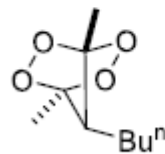
Artesunic acid
antimalarial



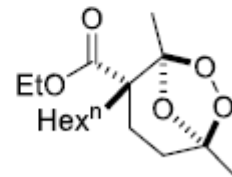
Tricyclic monoperoxide
Anthelmintic [ref. 5e]



Arterolane
Synriam™
antimalarial



Bridged tetraoxane
Antifungal [ref. 9]

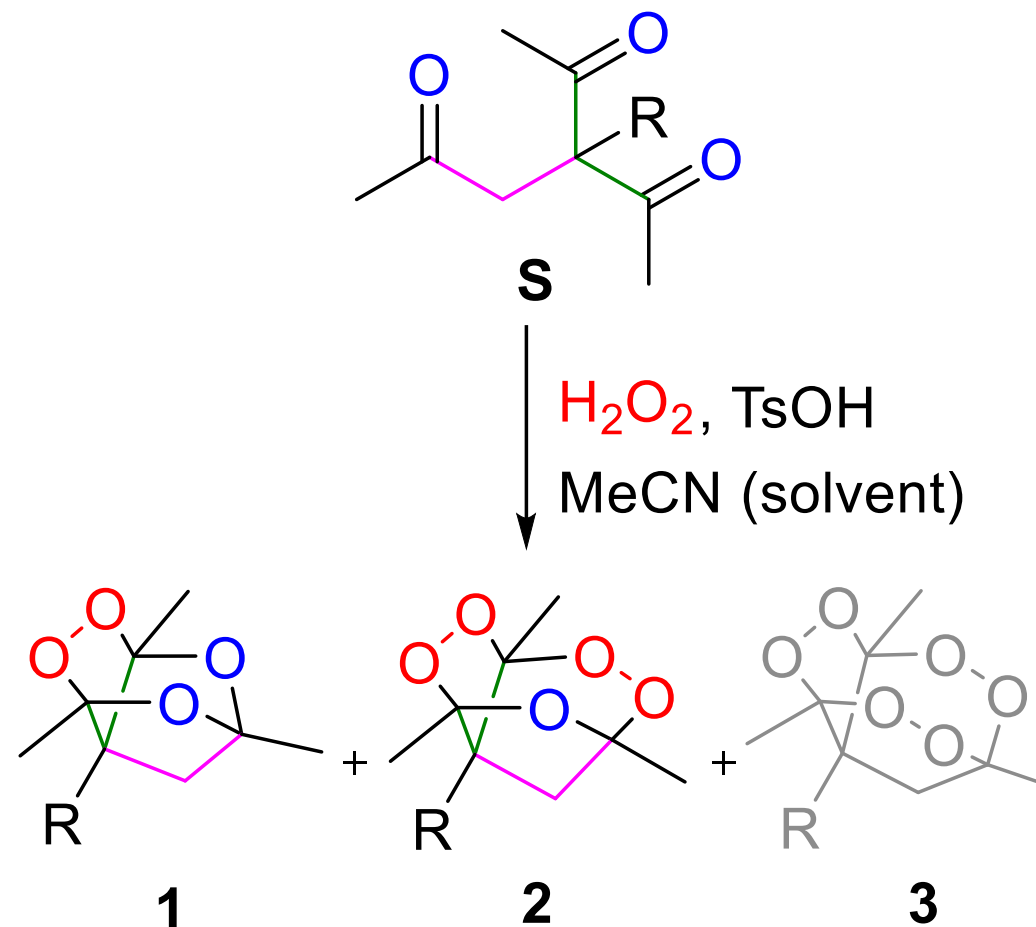


Bridged ozonide
Anticancer [ref. 10a,b]



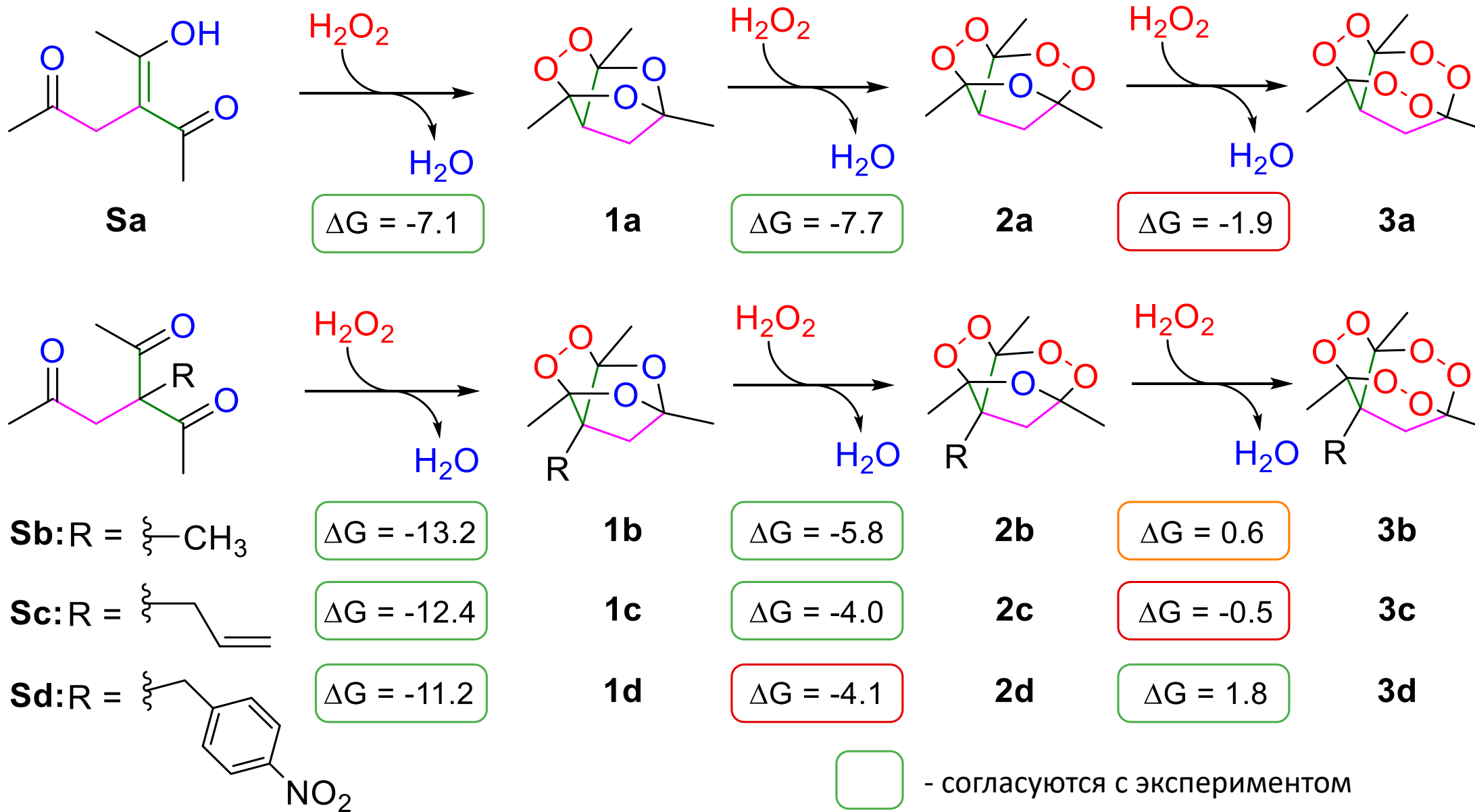
Пероксидирование β,γ' -трикетонов

	1	2	3
$R = \xi-H$	✗	✓	✗
$R = \xi-CH_3$	✓	✓	✗
$R = \xi-CH_2-CH=CH_2$	✓	✓	✗
$R = \xi-CH_2-C_6H_4-NO_2$	✓	✗	✗

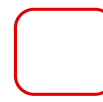



Оптимизированные условия получения **1**:
1 eq. H_2O_2 ; 2 eq. TsOH· H_2O ; -5 °C; 1 ч.

Оптимизированные условия получения **2**:
3 eq. H_2O_2 ; 2 eq. TsOH· H_2O ; 20 – 25 °C; 1 ч.

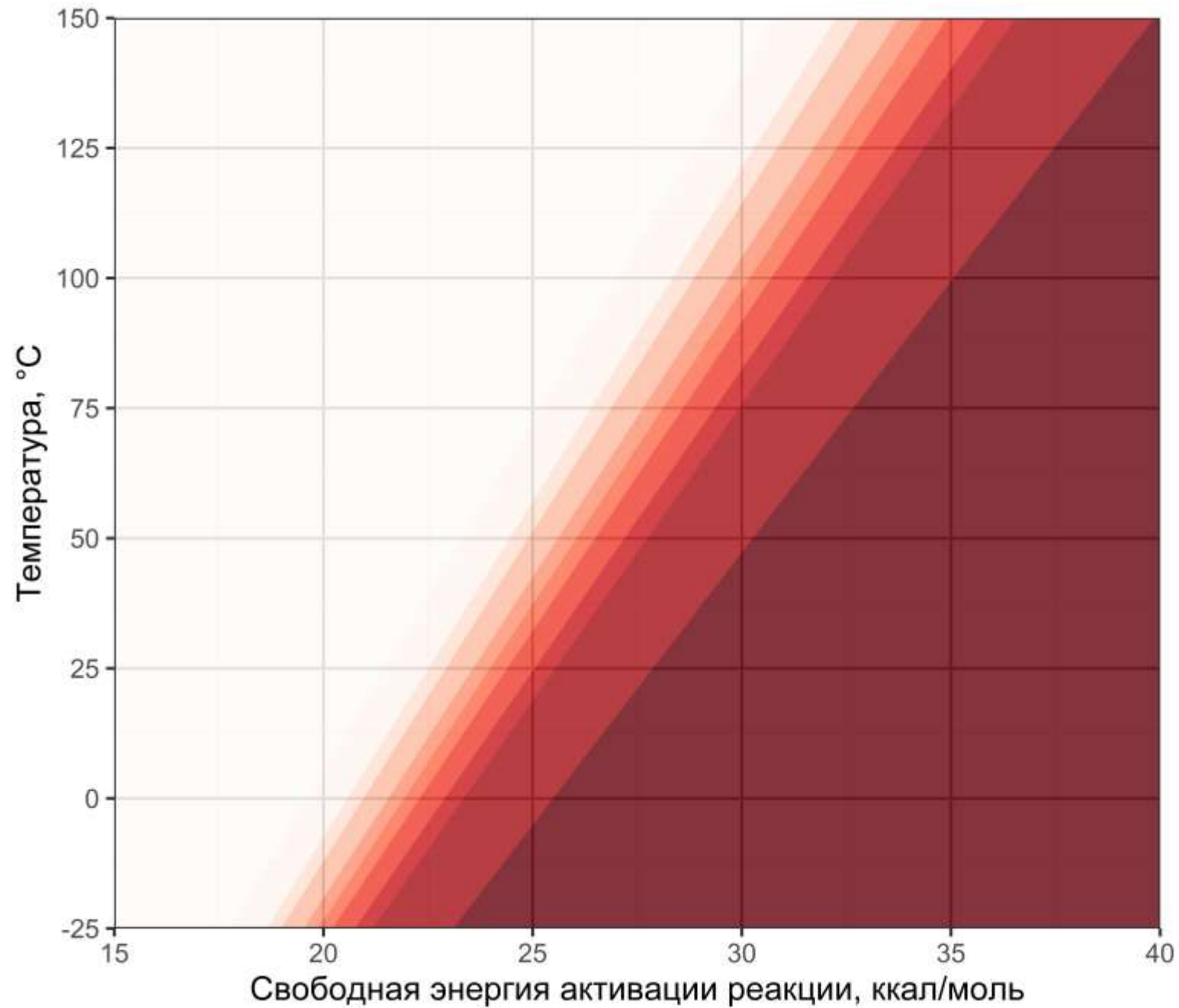


 - согласуются с экспериментом

  - не согласуются с экспериментом

Энергии приведены в ккал/моль.

Уровень теории: PBE0-D3BJ/6-311++g(d,p)/SMD(MeCN)

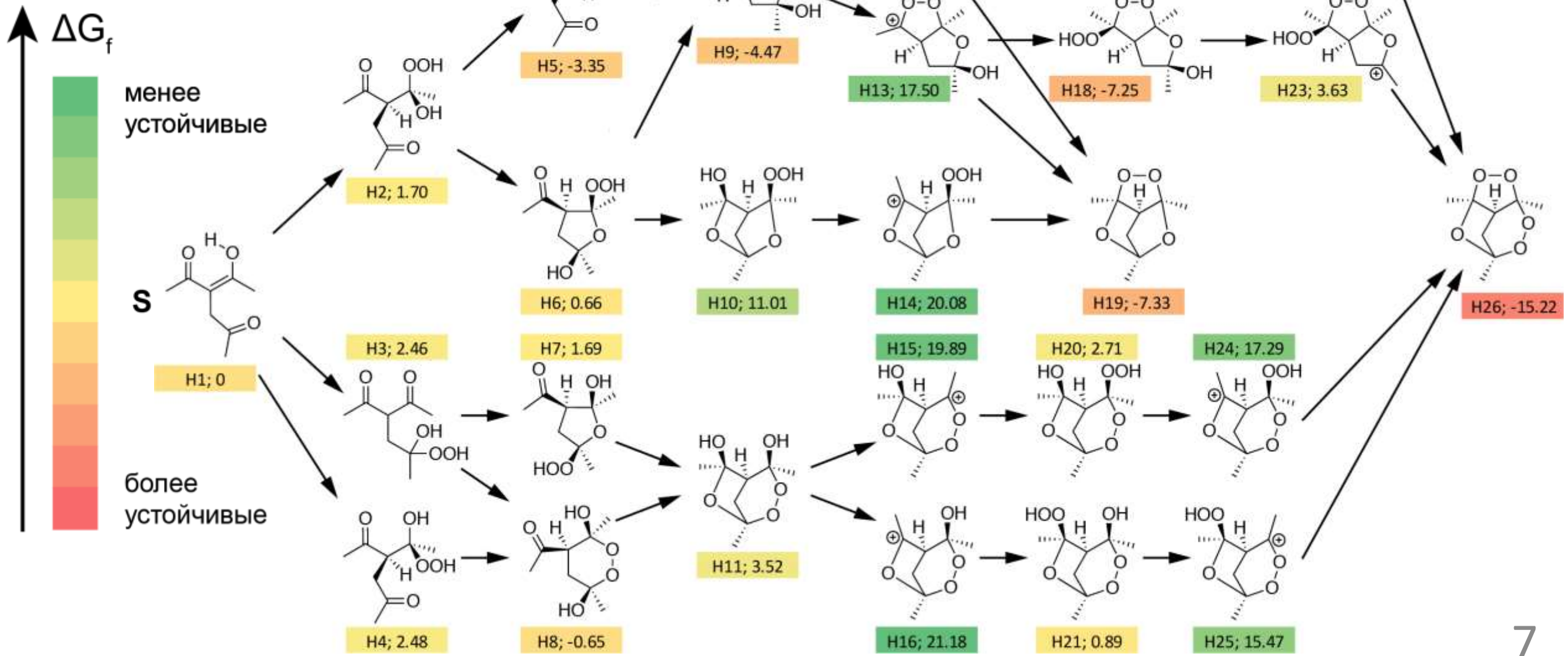


Время протекания
реакции на 50%

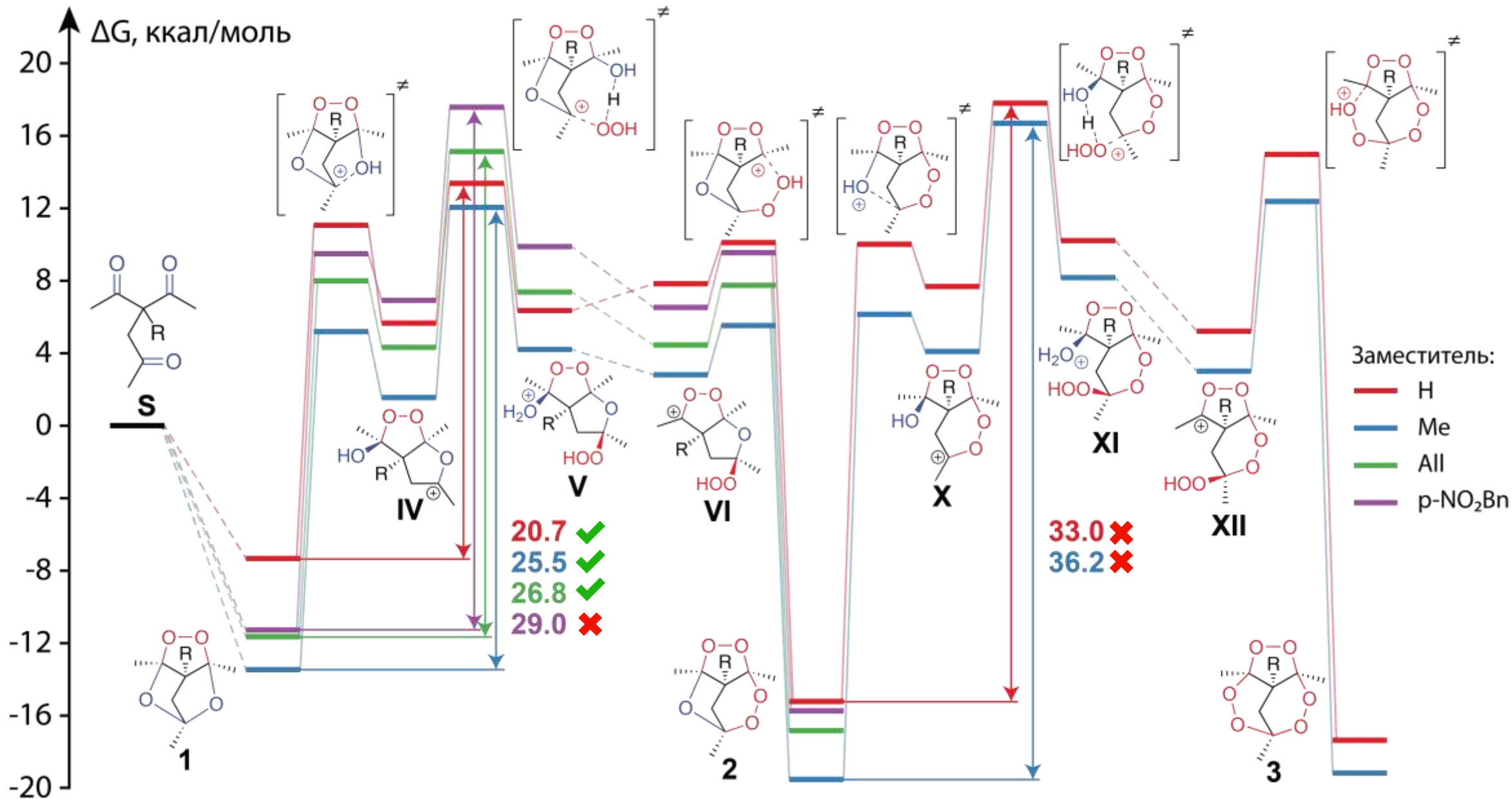
- Менее 10 минут
- 10 мин - 1 час
- 1 - 2 часа
- 2 - 6 часов
- 6 - 12 часов
- 12 часов - 1 сутки
- 1 - 3 суток
- 3 суток - 1 неделя
- 1 неделя - 1 год
- Более 1 года

Вывод: чтобы реакция при комнатной температуре протекала за осмысленное время, её энергия активации должна быть не больше 27 ккал/моль.

Энергии возможных интермедиатов для R = H

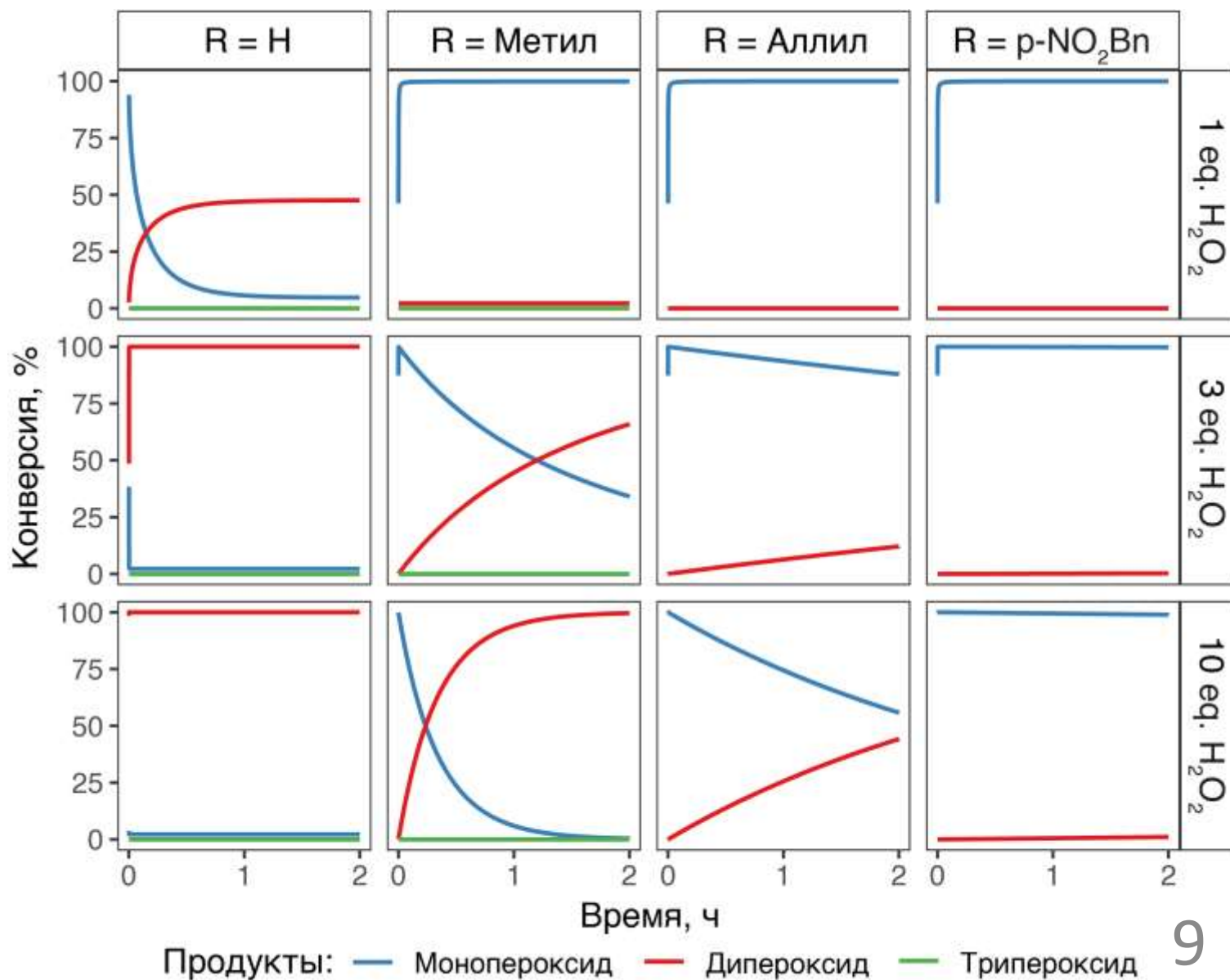


Энергетический профиль реакции

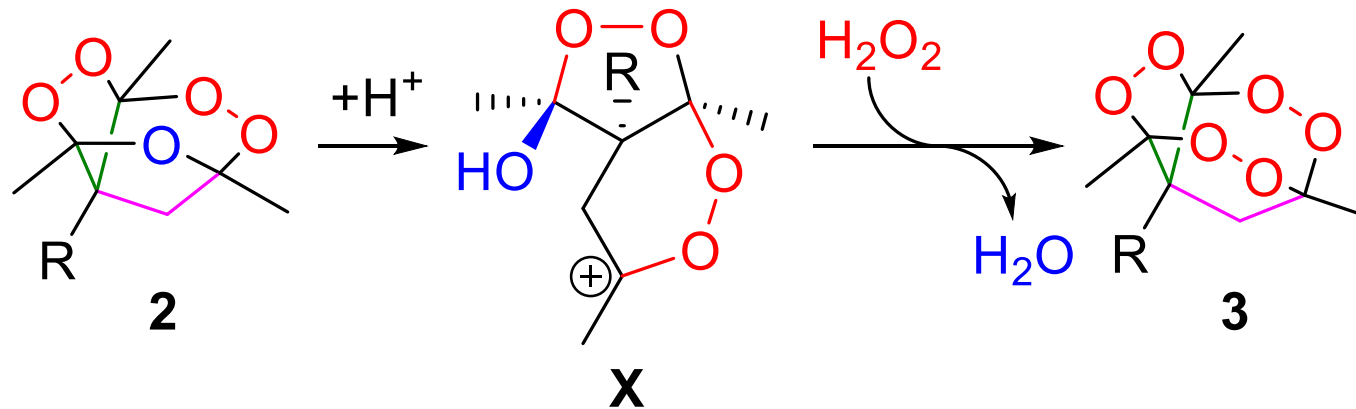


Кинетические кривые

	1	2
$R = \text{---}H$	✗	✓
$R = \text{---}CH_3$	✓	✓
$R = \text{---}CH_2CH=CH_2$	✓	✓
$R = \text{---}CH_2CH_2C_6H_4NO_2$	✓	✗

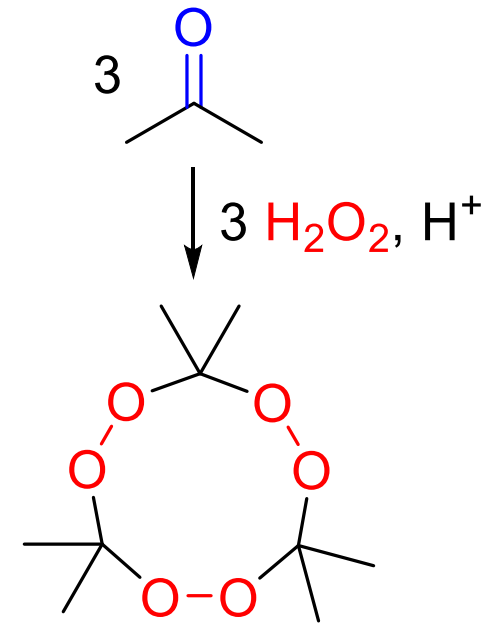


Особенности образования трипероксидов

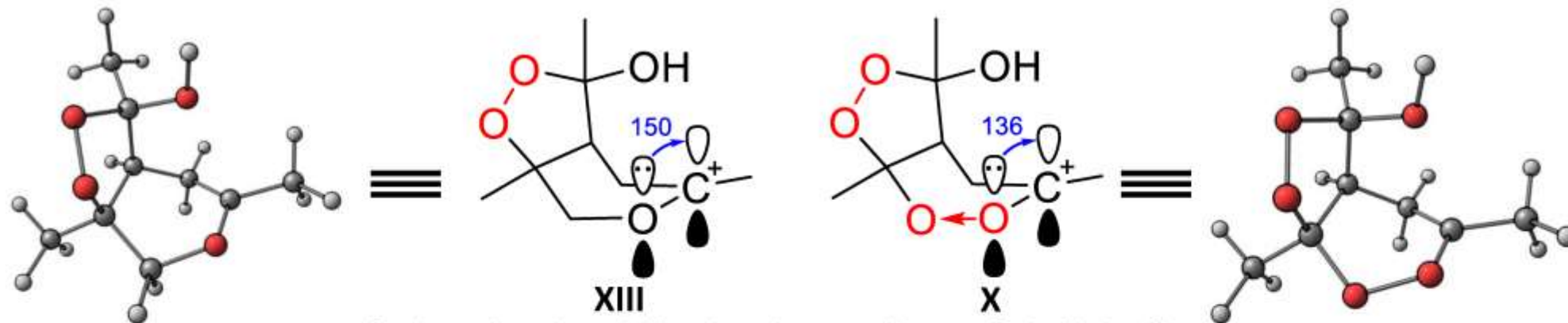


Превращение **2** \rightarrow **3**

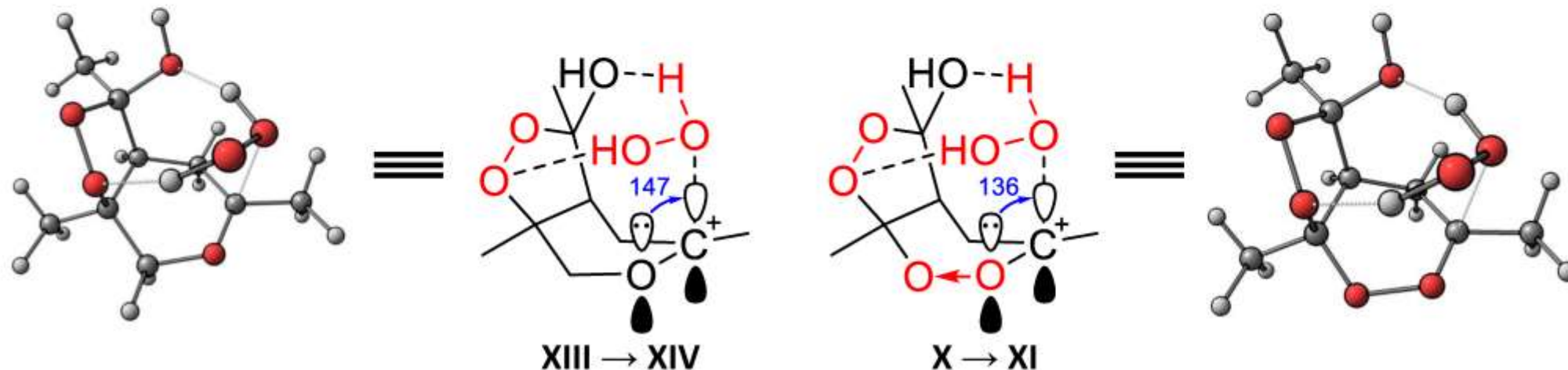
- выгодно по термодинамике,
- заблокировано кинетически.



Обратный α -эффект в пероксикарбениевых ионах. Анализ NBO



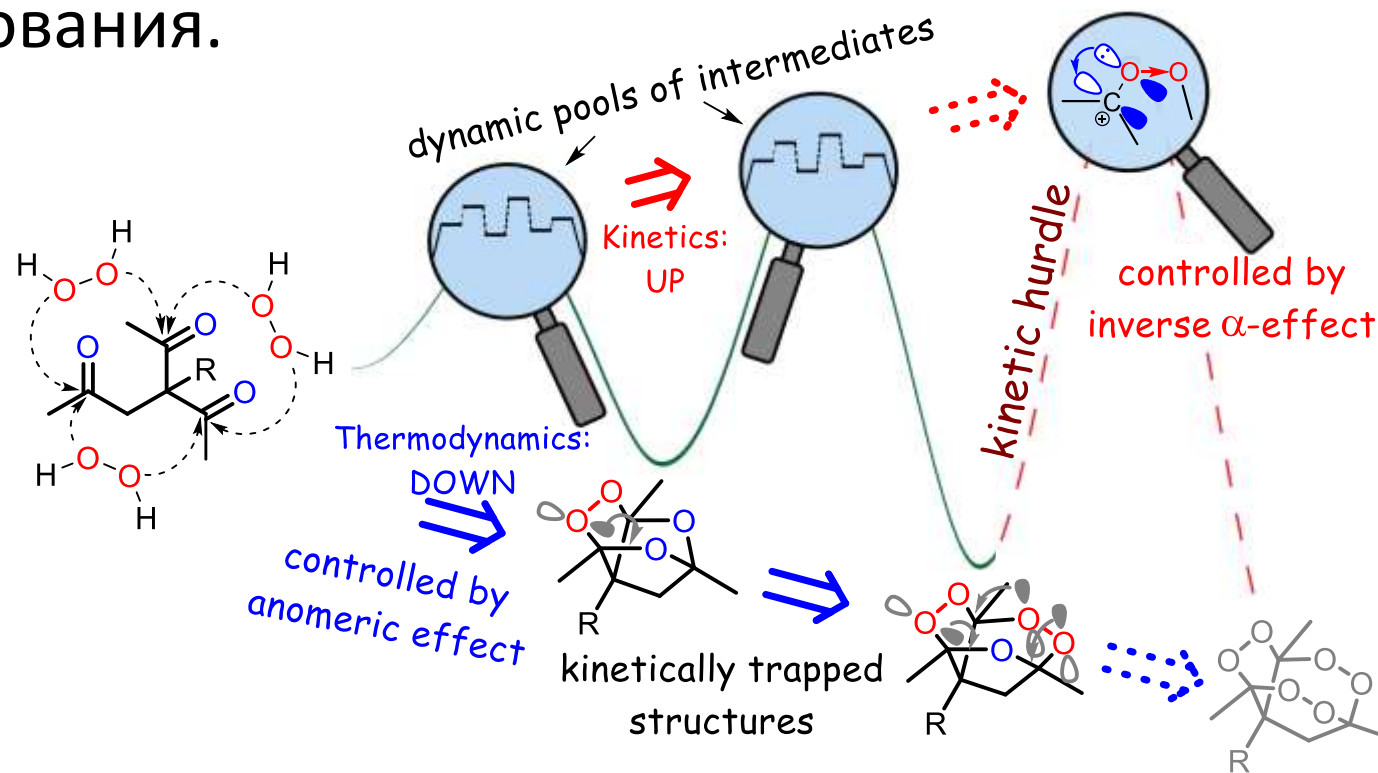
Карбокатион дестабилизирован присутствием второго атома кислорода на 14 ккал/моль



ПС дестабилизировано присутствием второго атома кислорода на 11 ккал/моль

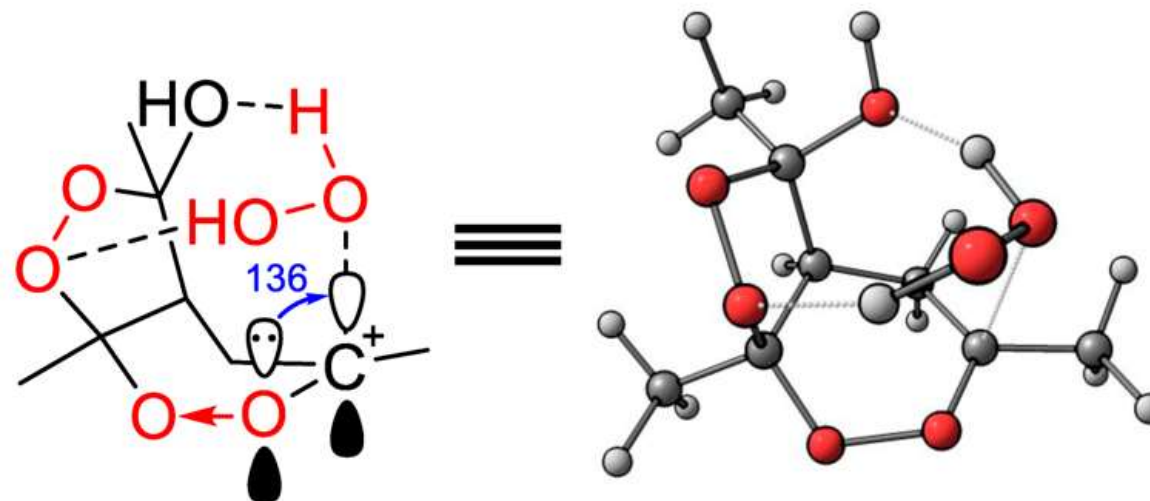
Наши результаты

1. Построена модель реакции, корректно описывающая как соотношение образующихся продуктов, так и скорость их образования.



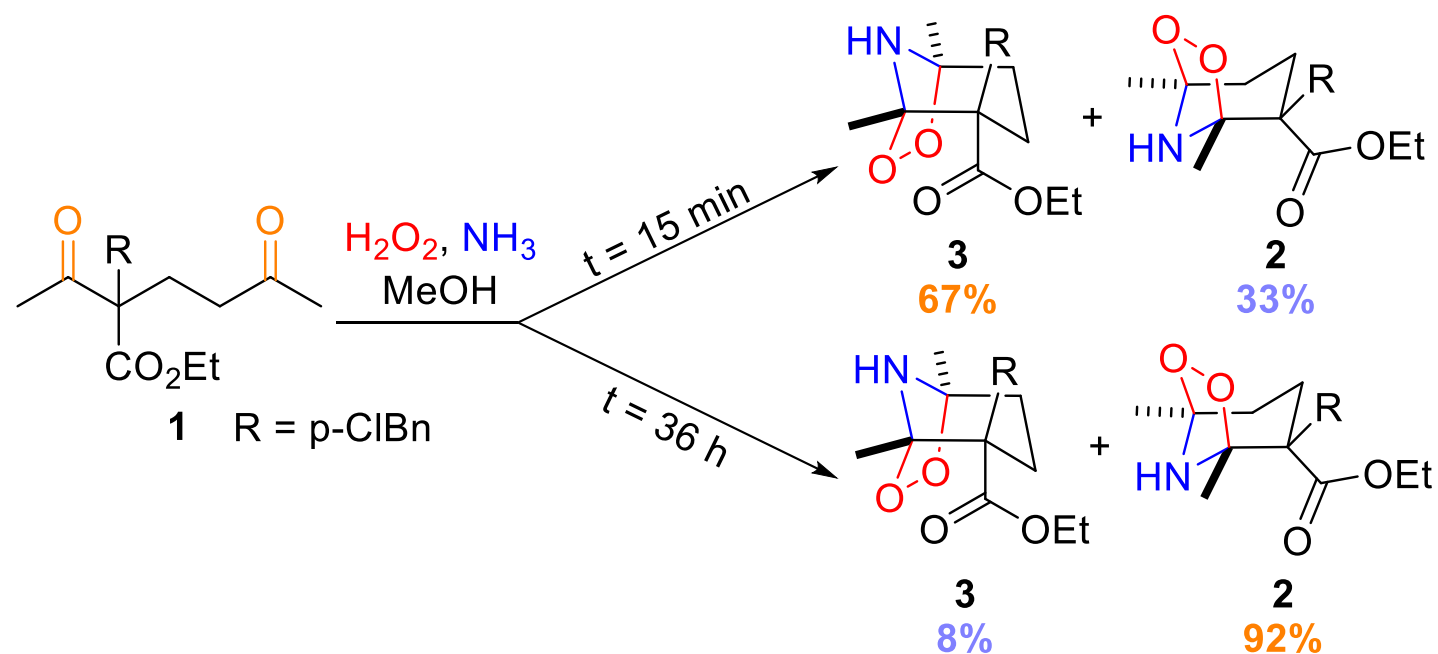
Наши результаты

- Показано, что стереоэлектронные эффекты в промежуточных оксикарбениевых и пероксикарбениевых катионах и ПС определяют селективность данной реакции.

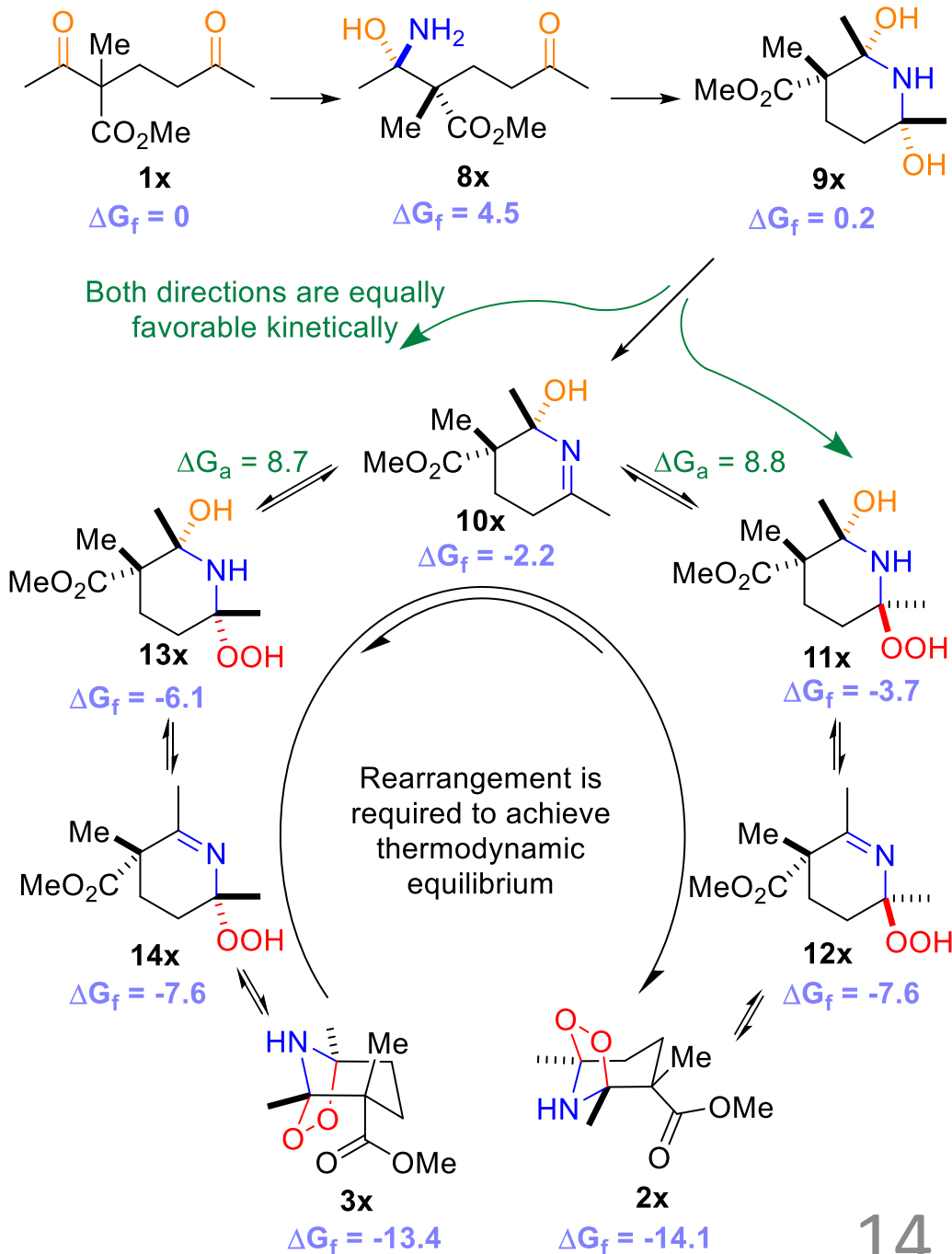


Дестабилизация ПС обратным α -эффектом на ~ 17 ккал/моль

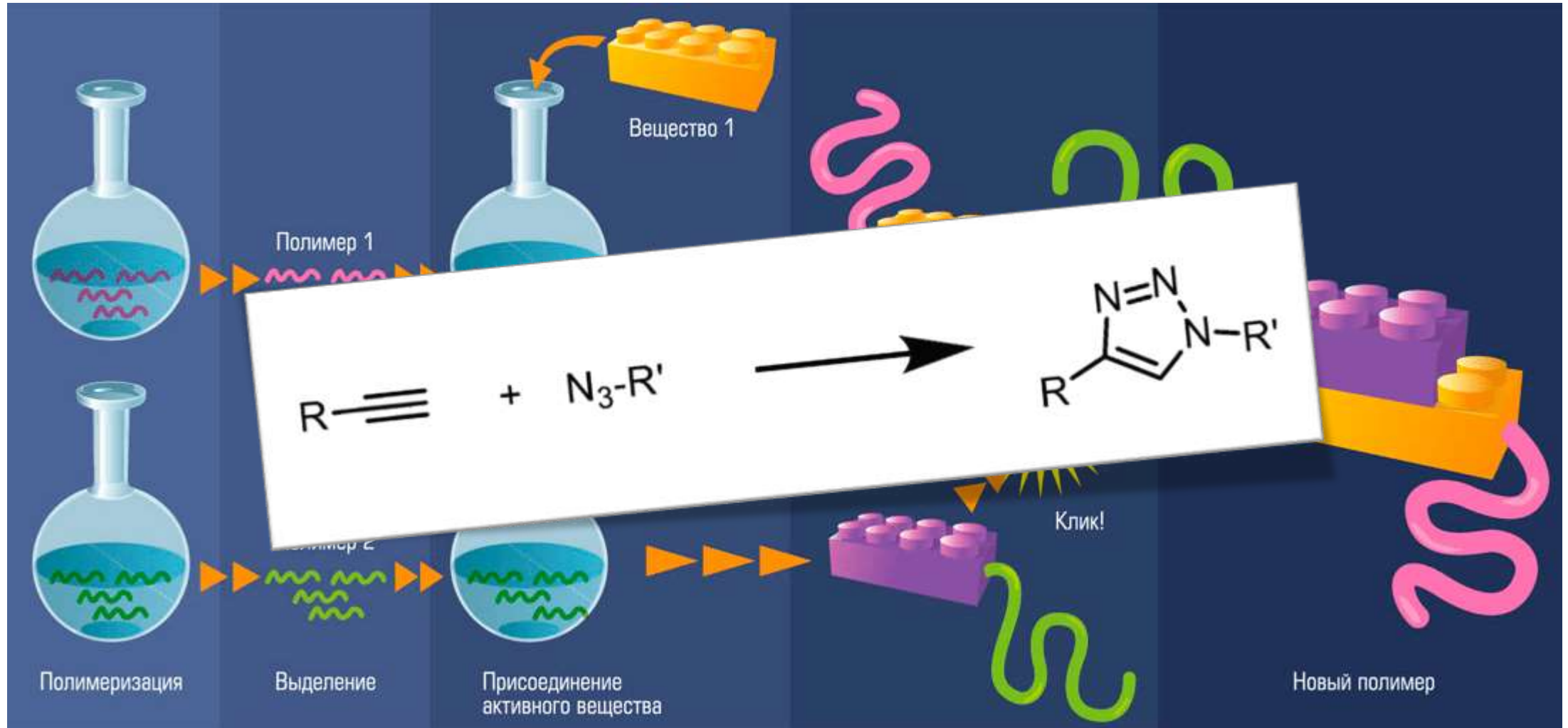
Забегая в будущее: Синтез и перегруппировка аминопероксидов



Статья принята к публикации в JACS

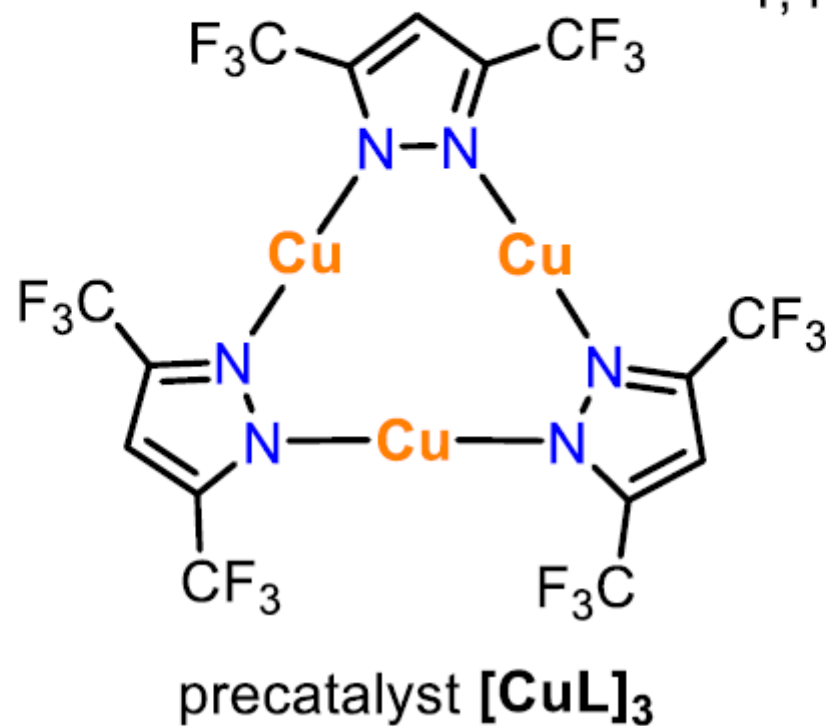
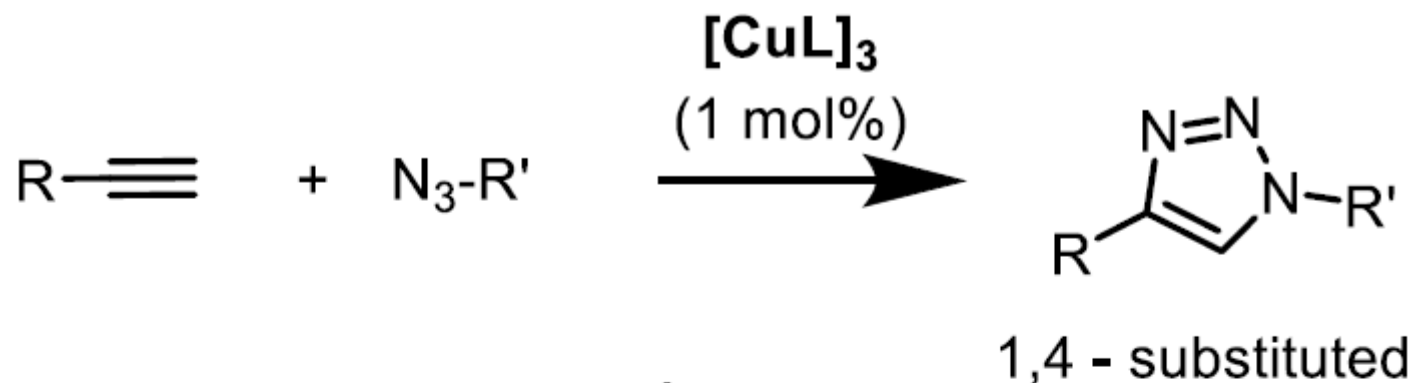


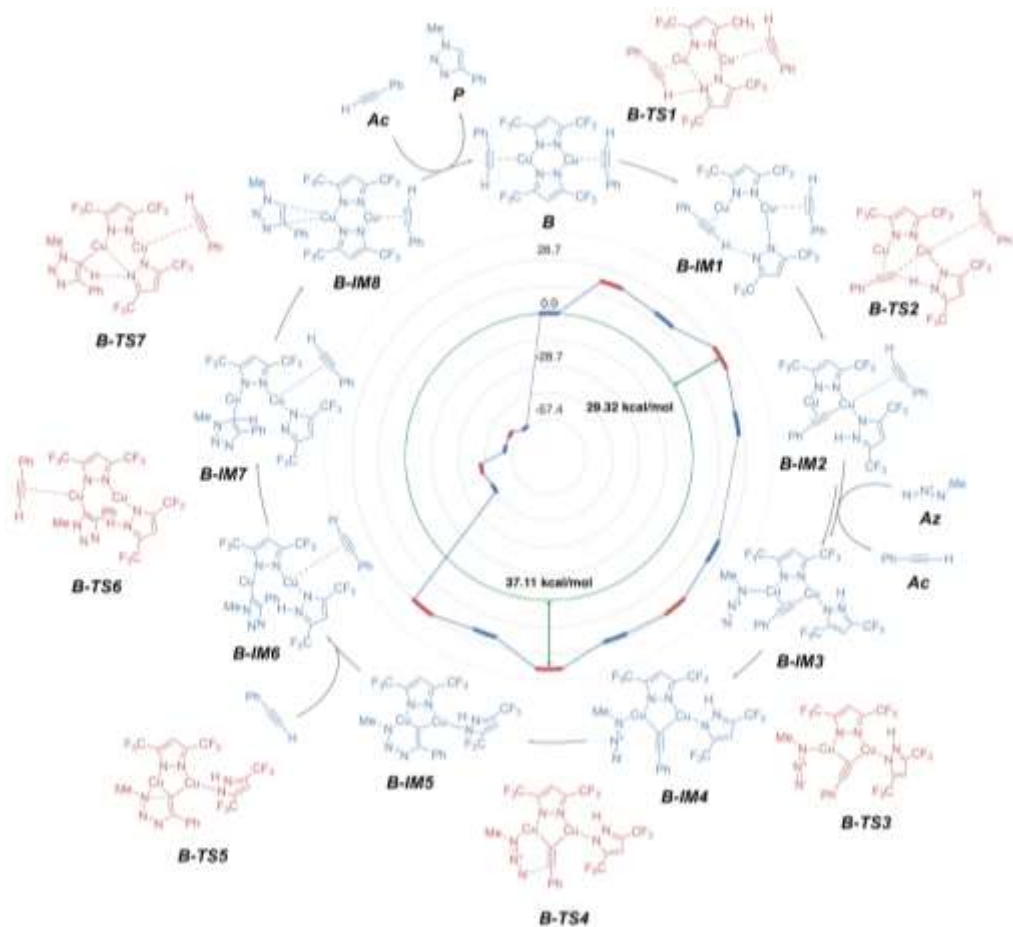
Клик-реакция



(взято из <https://biomolecula.ru/articles/klik-i-gotovo-ukroshchenie-stroptivvykh-biomolekul>)

Исследование механизма нестандартной клик-реакции,
катализируемой пиразолатными комплексами меди

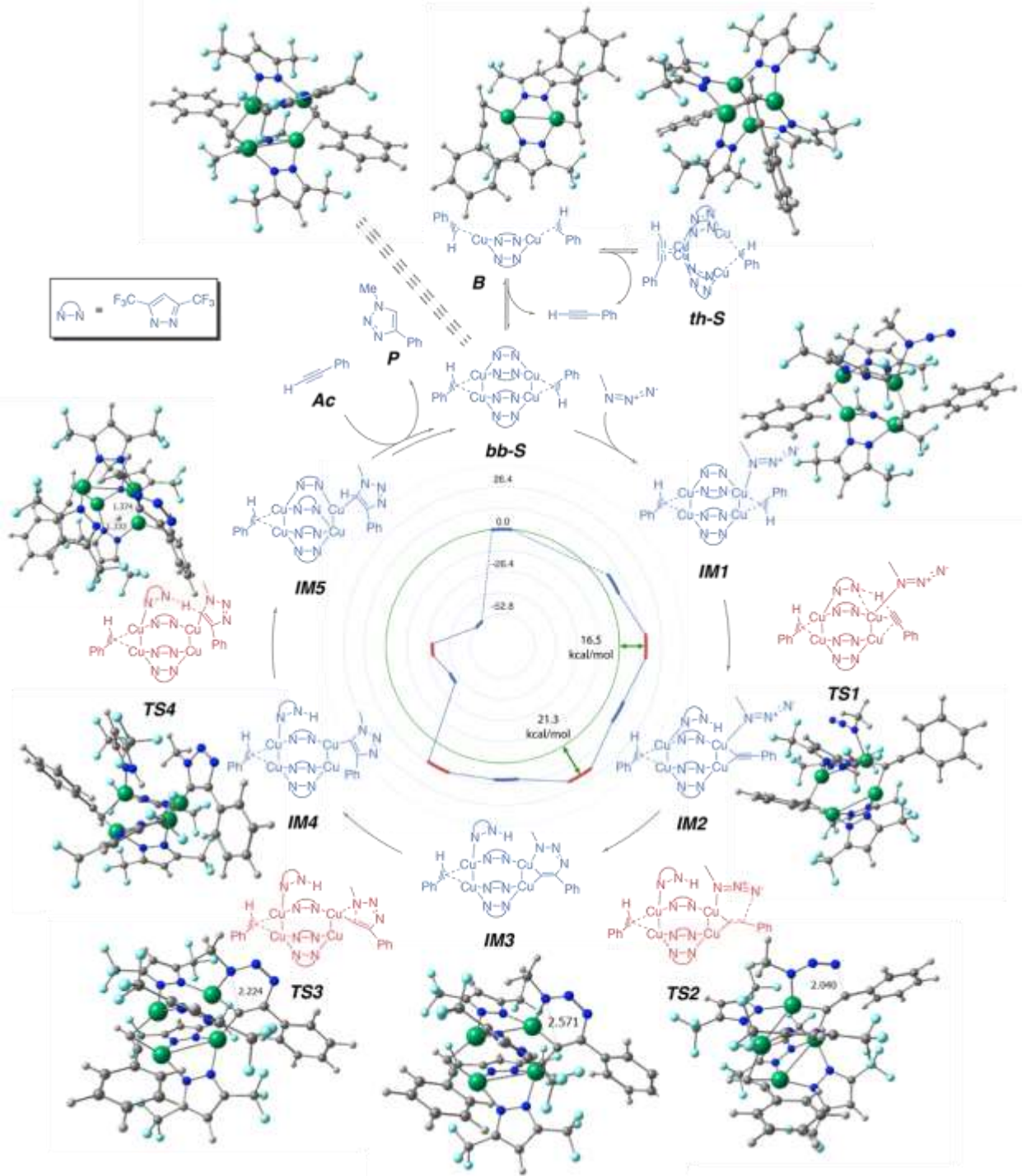




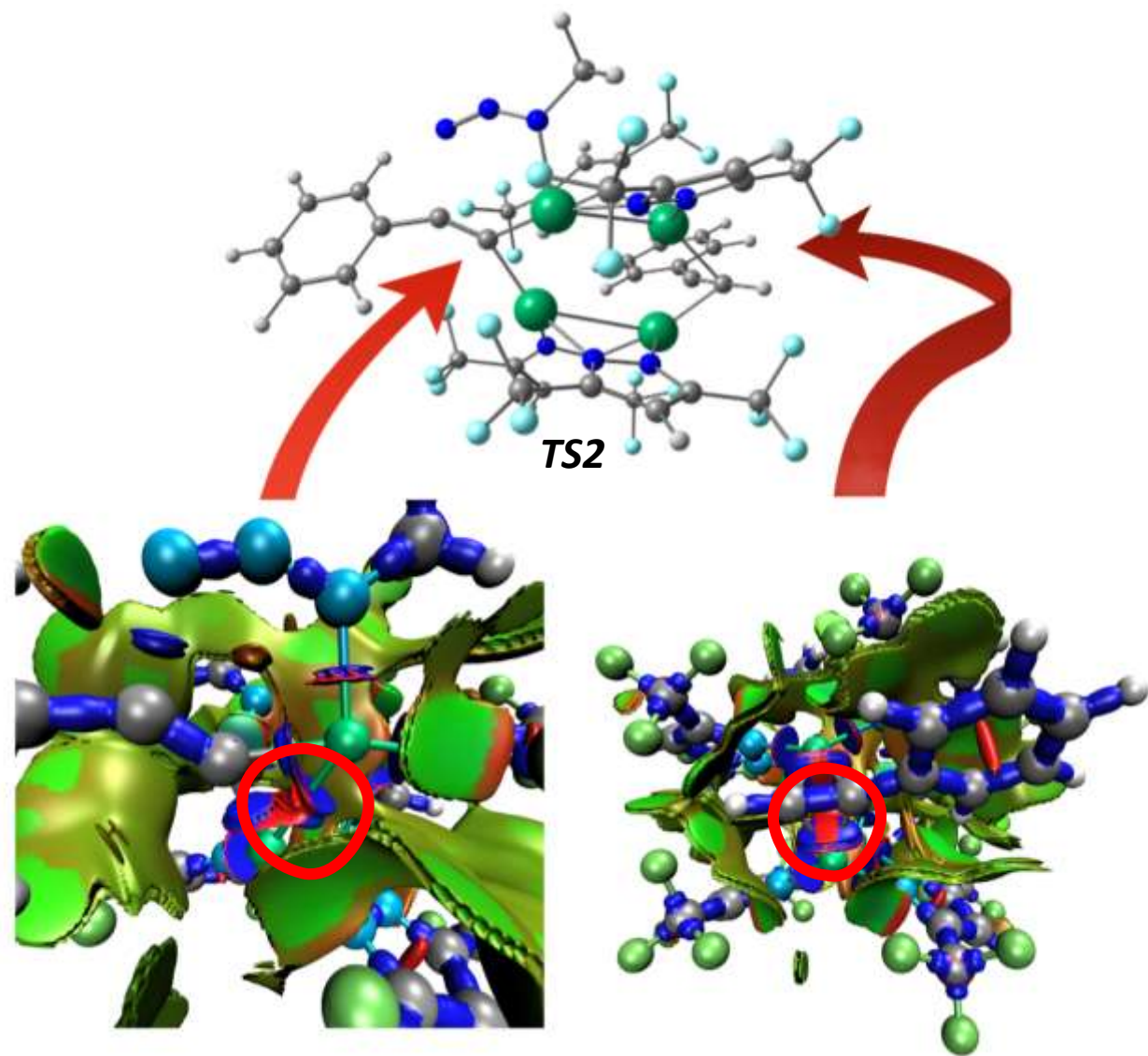
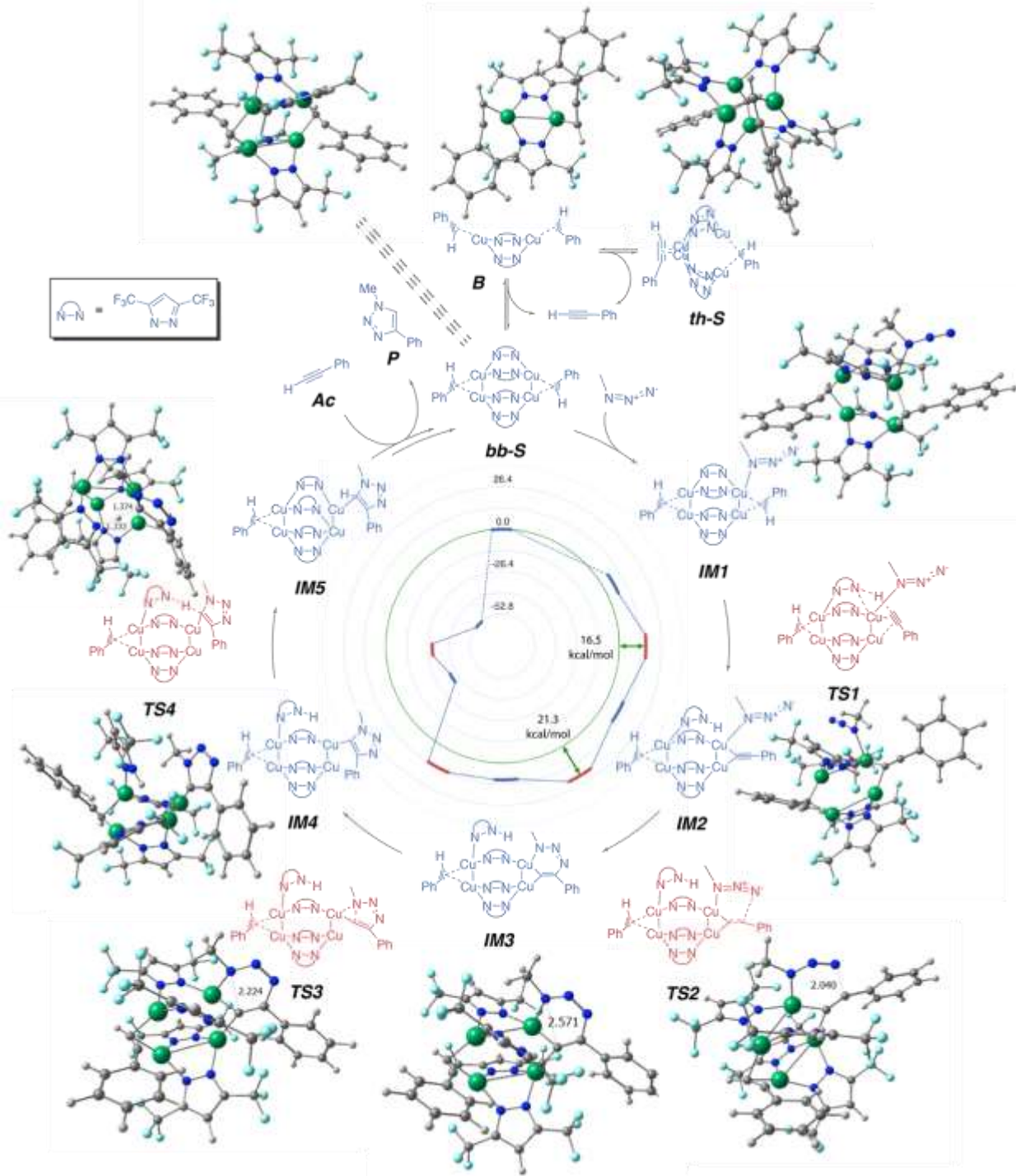
- Кинетический изотопный эффект отсутствует, как и должно быть согласно эксперименту.
- Энергии активации слишком велики для протекания реакции при комнатной температуре.

Энергии приведены в ккал/моль.

Уровень теории: PBE0-D3BJ/def2-SVP/PCM(CH₂Cl₂)

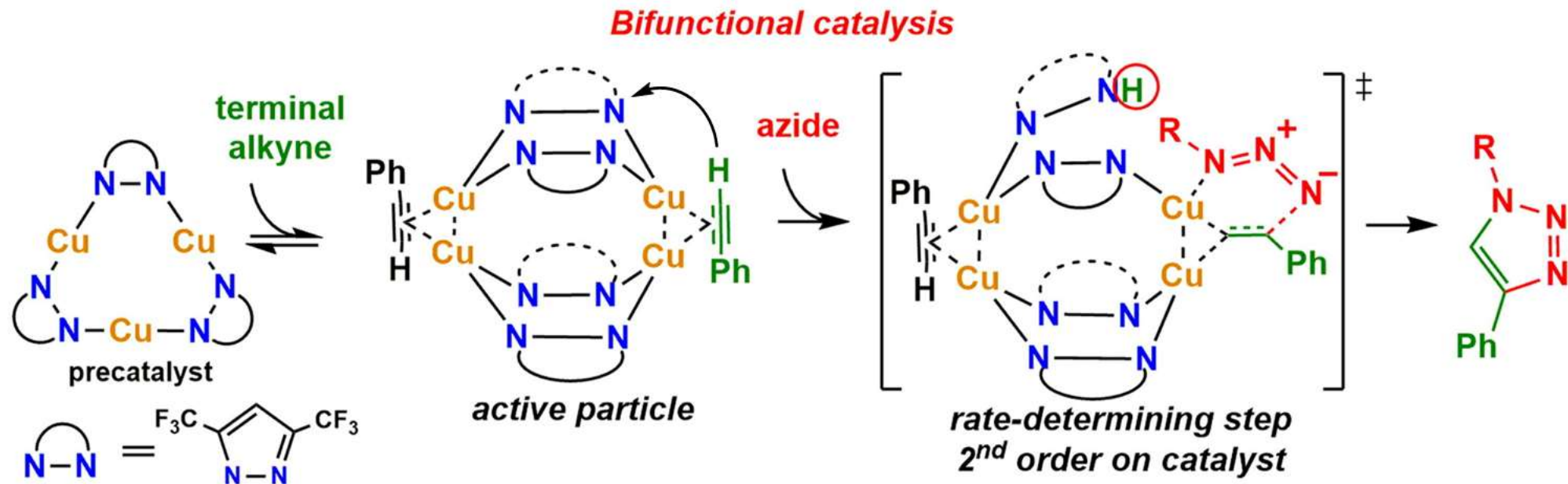


- Кинетический изотопный эффект отсутствует, как и должно быть согласно эксперименту.
- Энергии активации отлично отвечают протеканию реакции при комнатной температуре.



Наши результаты

1. Построена модель реакции, корректно описывающая как отсутствие кинетического изотопного эффекта, так и протекание данной реакции при комнатной температуре.
2. Установлено структурное и электронное строение каталитически-активной частицы, показана роль бидентантного пиразолатного лиганда как акцептора протона.



Спасибо за внимание!