

АННОТИРОВАННЫЙ ОТЧЕТ
о результатах НИР по гранту за 2024/25 год

Конкурс 2024 года на соискание грантов
для поддержки научно-исследовательской работы
аспирантов и молодых сотрудников ИГУ.

Направление Химия и химические технологии
Шифр гранта 091-24-307

1. Наименование НИР по гранту

Квантовохимическое моделирование реакции образования диспирокетала из 2-метилциклогексанона и фенилацетилен в суперосновной среде КОН/DMSO

2. Структурное подразделение (кафедра, лаборатория)

Научно-исследовательская часть, Лаборатория квантовохимического моделирования молекулярных систем ФГБОУ ВО «ИГУ»

3. Исполнитель НИР Манжуева Анастасия Анатольевна
(Ф.И.О)

4. Координаты исполнителя НИР +73952521211, manana@cc.isu.ru
(телефон, E-mail)

5. Ожидаемые результаты в соответствии с заявленным планом работы

В рамках комбинированного подхода B2PLYP-D/6-311+G**//B3LYP/6-31+G* с учетом сольватационных эффектов с помощью модели поляризуемого континуума IEF PCM квантовохимически будет исследовано взаимодействие 2-метилциклогексанона с фенилацетиленом с образованием 15-[(Z)-фенилметилен]-1,9-диметил-7,14-диоксдиспиро[5.1.5.2]пентадекана в суперосновной среде КОН/DMSO. Будут построены реакционные профили всех превращений на пути образования диспирокеталей, а также объяснена Z-стереоселективность этой реакции. В случае успешного решения поставленных задач работа будет расширена за счет исследования конкурирующего направления – сборки гексагидроазуленона.

6. Основные полученные научные результаты

Изучен механизм сборки 15-[(Z)-фенилметилен]-1,9-диметил-7,14-диоксдиспиро[5.1.5.2]пентадекана из 2-метилциклогексанона и фенилацетилен с детальным конформационным и изомерным анализом продуктов, интермедиатов

и переходных состояний на каждой стадии реакции в рамках комбинированного подхода B2PLYP-D/6-311+G**//B3LYP/6-31+G* + PCM (B3LYP/6-31+G*).

Было показано, что сборка осуществляется в три стадии: (i) нуклеофильное присоединение фенилэтинид-иона к 2-метилциклогексанону (реакция этинилирования), (ii) присоединение образовавшегося алкоголят-иона по карбонильной группе следующей молекулы кетона с образованием полукетала, (iii) внутримолекулярное O-винилирование в анионе полукетала. Двухстадийный процесс, включающий: присоединение молекулы кетона к алкоголят-иону и внутримолекулярное O-винилирование оказывается скоростью-определяющим.

На основе квантовохимических расчётов можно сделать вывод, что стереоселективность реакции нарушается на стадии этинилирования и соотношение диастереомеров алкоголят-иона определяет соотношение диастереомеров диспирокетала.

7. Предполагаемое использование результатов, в том числе в учебном процессе

Полученные результаты квантовохимического исследования взаимодействия циклогексанонов с фенилацетиленом суперосновной среде представляют практический интерес для улучшения выхода диспирокеталей, а кроме того, вносят вклад в развитие фундаментальных представлений о химии ацетиленов и кетонов в суперосновных средах.

В связи с разнообразием образующихся стереоизомеров, результаты исследования могут быть использованы в рамках курса «Сtereoхимии», читаемом на 2 курсе магистратуры химического факультета ИГУ.

8. Перечень публикаций по результатам работы (статьи, доклады) с приложением оттисков или рукописей, направленных в печать

Манжуева, А.А. Квантовохимическое моделирование реакции образования диспирокетала из 2-метилциклогексанона и фенилацетилена в суперосновной среде KOH/DMSO / А. А. Манжуева, В. Б. Орел // Open Science 2024: сборник тезисов XI Всероссийского молодежного научного форума с международным участием, Гатчина, 13-15 ноября 2024 года. – Гатчина: Петербургский институт ядерной физики им. Б. П. Константинова, 2024.

Исполнитель НИР по гранту _____ (Ф.И.О.)

(подпись)