

1. Наименование работы

Установление пространственной структуры органических молекул с помощью квантово-химических расчетов.

2. Состав коллектива исполнителей

А.М. Генаев, к.х.н., с.н.с., Новосибирский институт органической химии

3. Контактное лицо (ФИО, адрес электронной почты)

Александр Михайлович Генаев, genaev@nioch.nsc.ru

4. Научное содержание работы:

Постановка задачи

Молекулы - это трехмерные объекты, и даже если известно строение молекулы (т.е. связи между атомами), всегда стоит вопрос о пространственном взаиморасположении атомов. В органической химии типична ситуация, когда установление пространственной структуры органических молекул прямыми методами (такими как рентгеноструктурный анализ) по тем или иным причинам невозможно, но имеется более легкодоступная спектральная информация (ЯМР, ИК). Из этих спектров напрямую структуру не определить (по крайней мере, детально), но спектры соединений одинакового строения, имеющих различную пространственную структуру, будут отличаться. Поэтому можно рассчитать все возможные структуры, затем спектры каждой из них, и на основании сравнения с экспериментальным спектром сделать выбор.

Современное состояние проблемы

Описанный выше подход вполне очевиден, но его применение ограничено точностью квантово-химических методов расчета пространственной структуры молекулы и соответствующих ей спектров. В свою очередь, достаточно точные методы расчета требуют очень высокого быстродействия компьютеров, поэтому данный подход только сейчас получает широкое распространение и до сих пор не стал рутинной процедурой.

Полученные результаты

Проведен конформационный анализ (DFT) двух стереоизомеров (2S,4aR,6S,8S,8aS)-7,7,8a-триметил-2-пиридин-2-илоктагидро-2H-6,8-метано-3,1-бензоксазина, отличающихся конфигурацией при атоме 12-C. Расчет спектров ЯМР найденных конформеров и сравнение их с экспериментальными спектрами показал, что реализуется абсолютная конфигурация (12S) - стереоизомеры с этой конфигурацией стабильнее и их спектры лучше согласуются с экспериментальными [1].

Проведен конформационный анализ (DFT) трис(2,2,6,6-тетраметилбензо[1,2-d;4,5-d']бис[1,3]дитиол-4-ил)метанола, представляющего собой молекулярный пропеллер и являющегося предшественником перспективных стабильных радикалов. Рассчитаны спектры ЯМР, с помощью которых было сделано отнесение сигналов в экспериментальных спектрах. Осуществлен расчет переходных состояний, позволивший предположить, а затем и подтвердить экспериментально механизм процесса обращения конфигурации пропеллера [2].

Проведен конформационный анализ (DFT) оснований Шиффа, полученных

из (+)-2-карена и ароматических альдегидов. Обнаружено, что как термодинамический, так и конформационный контроль реакции циклизации этих оснований Шиффа должны обеспечить образование трициклических продуктов с (R)-конфигурацией у атома C-12, и рассчитанные химические сдвиги соединения с такой конфигурацией лучше согласуются с экспериментальными [3].

Более подробно результаты изложены в статьях, перечисленных в п. 5 настоящего отчета.

Эффект от использования кластера в достижении целей работы

Для надежного определения пространственной структуры молекулы необходимо перебрать все состояния, отличающиеся взаиморасположением атомов, в которых молекула может существовать (такие состояния называются конформерами, а процедура их нахождения - конформационным анализом). К счастью, число конформеров всегда ограничено, но, к сожалению, иногда их бывает много (десятки и сотни). На каждый конформер требуется от нескольких минут до нескольких часов процессорного времени. Поэтому конформационный анализ на хорошем квантово-химическом уровне в большинстве случаев практически не реален на обычном персональном компьютере, но спокойно (обычно - за ночь) проходит на кластере.

Иллюстрации, визуализация результатов

Примером, иллюстрирующим выбор одной пространственной структуры из двух на основании сравнения их расчетных спектров ЯМР с экспериментальным спектром, может служить рисунок, взятый из статьи [1].

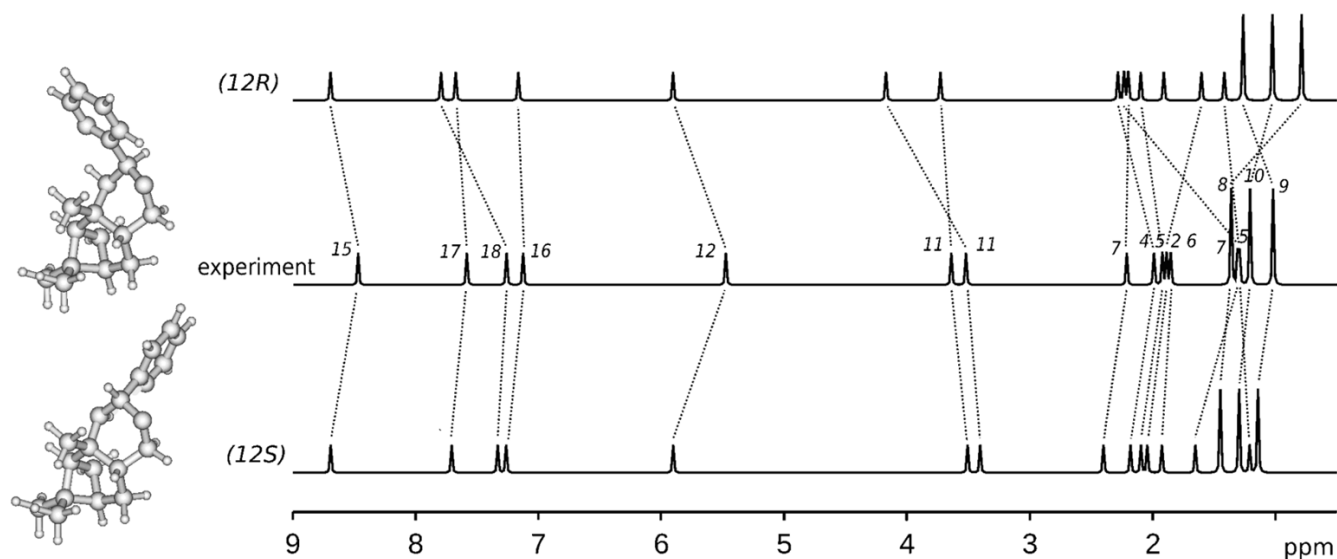


Fig. (3). The spatial structure of the most stable conformers of the (12R)- and (12S)-isomers of **12** and schematic representation of their ¹H NMR spectra in comparison with the experimental spectrum (the atomic numbering is shown in Scheme 2).

На рисунке видно, что общий вид спектра структуры (12S) больше похож и в нем гораздо меньше нарушений в порядке следования сигналов.

5. Перечень публикаций, содержащих результаты работы

[1] E.A. Koneva, E.V. Suslov, D.V. Korchagina, A.M. Genaev, K.P. Volcho and N.F. Salakhutdinov

"Catalytic Asymmetric Addition of Diethylzinc to Benzaldehyde Using Pinene-Derived Ligands"

The Open Catalysis Journal, **2011**, 4, 107-112 .

DOI: 10.2174/1876214X01104010107

[2] V.M. Tormyshev, A.M. Genaev, G.E. Sal'nikov, O.Yu. Rogozhnikova, T.I. Troitskaya, D.V. Trukhin, V.I. Mamatyuk, D.S. Fadeev, H.J. Halpern

"Triarylmethanols with Bulky Aryl Groups and the NOESY/EXSY Experimental Observation of a Two-Ring-Flip Mechanism for the Helicity Reversal of Molecular Propellers"

Eur. J. Org. Chem., **2012**, 623-629.

DOI: 10.1002/ejoc.2011012643

[3] E.A.Конева, Д.В.Корчагина, А.М.Генаев, К.П.Волчо, Н.Ф.Салахутдинов

"СИНТЕЗ НОВЫХ ХИРАЛЬНЫХ ОСНОВАНИЙ ШИФФА НА ОСНОВЕ (+)-2-КАРЕНА"
Журнал органической химии, **2012**, Т. 48. Вып. 1, С. 40-47 .

Russian Journal of Organic Chemistry, **2012**, Vol. 48, No. 1, pp. 32-39.

DOI: 10.1134/S1070428012010058

6. Ваши впечатления от работы вычислительной системы и деятельности ИВЦ НГУ, а также Ваши предложения по их совершенствованию.

Впечатления самые благоприятные. Радует своевременное информирование об отключениях/включениях кластера и благожелательность администратора. Единственное предложение - не пускать задачи на счет на тех ядрах, которые уже считают, либо, если задача просит мало ресурсов (в частности, менее 1 ч времени), пускать ее с повышенным приоритетом.