

Тема работы: Комплексы и наночастицы переходных металлов (Rh, Pd) в реакциях асимметрических превращений органических соединений

Состав коллектива:

- Ниндакова Лидия Очировна, профессор Института высоких технологий, Иркутский национальный исследовательский технический университет (ИРНИТУ), д.х.н., снс, руководитель, e-mail: nindakova@istu.edu
- Бадырова Наталия Моисеевна, доцент Института высоких технологий ИРНИТУ, к.х.н., исполнитель, e-mail: n.m.badyrova@istu.edu
- Страхов Василий Олегович, научный сотрудник группы перспективных исследований Института высоких технологий ИРНИТУ, исполнитель, e-mail: v.strakhov@mail.ru
- Горюнова Вероника Дмитриевна, аспирант Института высоких технологий ИРНИТУ, исполнитель, e-mail: veronic-g@mail.ru
- Нефедова Дарья Игоревна, студент Института высоких технологий ИРНИТУ, e-mail:
- Рыжов Илья Ярославович, студент Института высоких технологий ИРНИТУ, исполнитель, e-mail:
- **Научное содержание работы:**

1. *Постановка задачи.* Катализируемое переходными металлами гидрирование с переносом водорода от источников (ГПВ), асимметрическое гидрирование прохиральных кетонов, кетокислот и дегидрокислот и их эфиров в оптически активные продукты, выступающих, часто, в качестве синтонов для получения лекарственных препаратов, является эффективным методом их получения.

2. Применение теоретических методов для анализа отдельных элементарных каталитических стадий, включающих активацию превращаемых молекул, их адсорбцию и десорбцию продуктов, диффузию в гетерогенном катализе, в процессах переноса водорода на гетерогенных и металлокомплексных катализаторах в катализе для выяснения эволюции электронных свойств на каждой стадии, была бы чрезвычайно полезной. Экспериментаторы имеют возможность оптимизировать свои методы и системы, используя идеи и результаты теоретических расчетов

3. *Современное состояние проблемы (на момент начала работы).* В настоящее время существует необходимость в установлении реакционных путей многостадийных реакций, протекающих в присутствии комплексов переходных металлов и хирально-модифицированных наночастиц.

Очень активными катализаторами для реакции ГПВ могут быть комплексы рутения, иридия, родия. Механизмы реакции установлены лишь для диаминовых комплексов рутения и родия в работах Noyori, Lemaire,

Gladially и др., в то время как детальный механизм реакций ГПВ на дииминовых комплексах родия, являющихся много более активными, все еще остается не установленным.

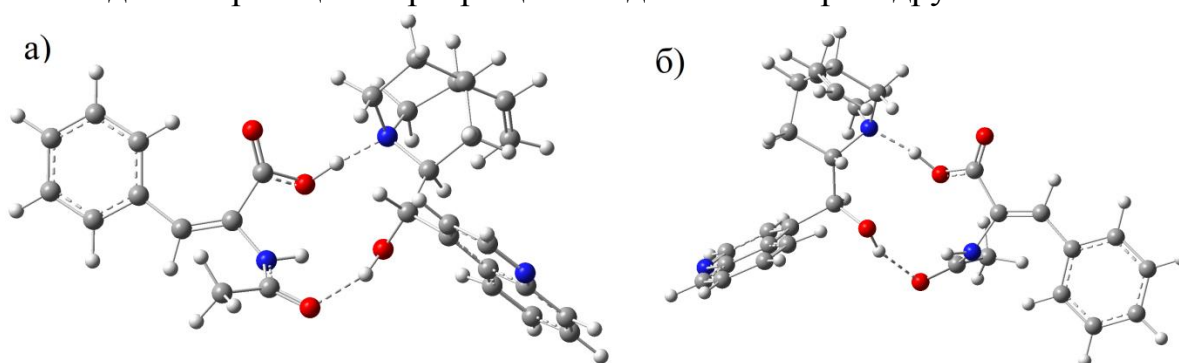
В гидрировании прохиральных дегидрокислот на палладиевых системах имеются противоречивые данные о механизме и направлении энантиофасного отбора.

Целью данного этапа работы является определение эффективности каталитических систем $\text{Pd}(\text{Acac})_2\text{-mod-H}_2$, где mod – (8S,9R)-цинхонидин, (-)-Cin, его протонированных производных (-)-Cin*HCl, (-)-Cin*2HCl в гидрировании α -ацетиламидокоричной (α -ААКК), итаконовой кислот и их эфиров, оптимизация энантиоселективности реакции в их присутствии.

4. Описание работы, включая используемые алгоритмы

1. Квантово-химические расчеты, проведенные для определения более термодинамически устойчивого изомера α -ААКК путем оптимизации геометрии в программе Firefly, предсказывают более устойчивую структуру (на 4 ккал/моль) для Z-изомера α -ААКК.

2. Выполнены квантовохимические расчеты диастереомерных интермедиатных комплексов изомеров ААКК (E и Z) с алкалоидом (-)-цинхоидином, которые показывают, что образование интермедиатов (-)-Cin-Z-ААКК и (-)-Cin-E-ААКК протекает с образованием водородных связей хинуклидинового азота алкалоида с ОН-группой кислоты N...H-ОСО- и ОН-группы (-)-Cin при мостиковом C⁹-атоме с карбонильной группой N-ацетильного заместителя в молекуле ААКК. Образование этих диастереомерных интермедиатов хорошо согласуется с экспериментальными результатами и объясняет уменьшение энантиомерных избытков наблюдаемой реакцией превращения одного изомера в другой



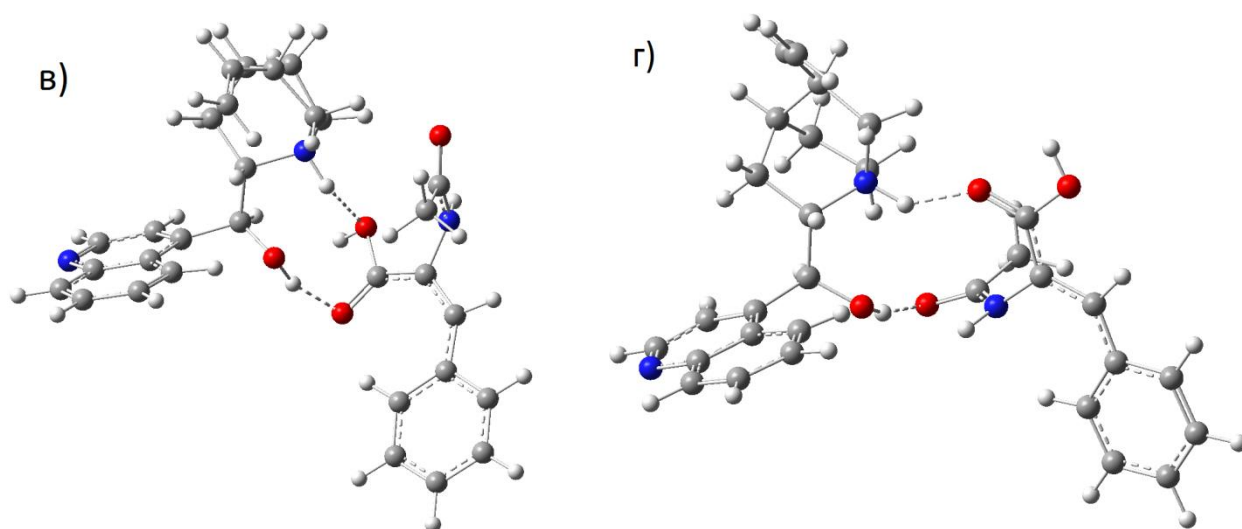


Рис. Структуры 1:1 mod*AAKK интермедиатов на поверхности палладия: а) Cin-E-AAKK, б) Cin-Z-AAKK, в) CinH⁺-E-AAKK, г) CinH⁺-Z-AAKK

4. Эффект от использования кластера в достижении целей работы
Задачи проекта решались с использованием кластера НГУ, результаты будут опубликованы в Журнале прикладной химии (идет переписка с редакцией, ответы на замечания рецензента)

5. Список публикаций

1. Nindakova L.O., Badyrova N.M. Asymmetric Transfer Hydrogenation of Acetophenone Using bis-Imine Rhodium Complexes: Kinetic Study and Modeling / *Molecular Catalysis* – 2020. – V.486, – P 110880 (Publisher: Elsevier) ; IF 5,089; <https://doi.org/10.1016/j.mcat.2020.110880>
2. Бадырова Н.М., Ниндакова Л.О. Хиральные комплексы переходных металлов с хелатными азотными лигандами в асимметрическом гидрировании с переносом водорода. *Известия вузов. Прикладная химия и биотехнология*. 2019; 9(4):621-634. <https://doi.org/10.21285/2227-2925-2019-9-4-621-634>
3. L. O. Nindakova, V. O. Strakhov, S. S. Kolesnikov. Hydrogenation of Ketones on Dispersed Chiral-Modified Palladium Nanoparticles// *Russ. Journal of Gen. Chem.* - 2018. –V. 88. – pp.199–207; <https://doi.org/10.1134/S1070363218020044>
4. Nindakova, L. O., Badyrova, N. M., Sadykov, E. K., Ushakov, I. A. and Vanzarakshaeva, S. C. Rhodium(I) bisaldimine complexes in transfer hydrogenation// *Russ. Journal of Gen. Chem.*, 2017, vol. 87, no. 11, p. 2537-2545) <https://doi.org/10.1134/S1070363217110056>
5. L.O. Nindakova, N. M. Badyrova, V.V. Smirnov, S.S. Kolesnikov. Asymmetric transfer hydrogenation of carbonyl compounds catalyzed by rhodium nanoparticles // *J. Mol. Catal. A.* - 2016. – V.420. – pp. 149–158 – **IF 4,2** (Publisher: Elsevier) <https://doi.org/10.1016/j.molcata.2016.04.007>

6. N.M. Badyrova, Z. Lin, L.O. Nindakova. Transfer hydrogenation of acetophenone over bis-imine rhodium (I) complex. DFT study //International Conference Molecular Complexity in Modern Chemistry MCMC-2014, Moscow, 13-19 Sept. 2014, Book of abstracts, p.12

Использование расчетных мощностей кластера позволило выполнить некоторые этапы проекта, например

- 1) поиск оптимальной структуры диаминового комплекса родия (I) (прекурсора),
- 2) объяснить результаты энантиофасного отбора в гидрировании прохиральной ААКК на палладиевой системе Pd-(-)cin
- 3) надеемся, позволит установить оптимальные реакционные пути образования энантиомеров продуктов на родиевых, палладиевых каталитических системах.