

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, магистрант Института высоких технологий ИРНИТУ, исполнитель, e-mail: veronic-g@mail.ru
- Радайкин Дмитрий Геннадьевич, бакалавр, Институт высоких технологий ИРНИТУ, исполнитель, e-mail: dima19980219@gmail.com

Работа выполняется по гранту ученого совета ИРНИТУ НИР 04-ФПК-19 «Комплексы и наночастицы родия в асимметрическом катализе», руководитель Ниндакова Л.О., д.х.н., 2019-2021гг

Научное содержание работы:

1. *Постановка задачи.* Катализируемое переходными металлами гидрирование с переносом водорода от источников (ГПВ) прохиральных кетонов в оптически активные спирты является эффективным методом образования вторичных хиральных спиртов, выступающих, часто, в качестве синтонов для получения лекарственных препаратов. Применение теоретических методов для анализа отдельных элементарных каталитических стадий, включающих адсорбцию, десорбцию, диффузию в гетерогенном катализе, и активацию превращаемых молекул, перенос водорода на металлокомплексных катализаторах в гомогенном катализе для выяснения эволюции электронных свойств на каждой стадии, была бы чрезвычайно полезной. Экспериментаторы могут оптимизировать свои методы, используя идеи теоретических расчетов

2. *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, являющихся много более активными, все еще остается не установленным. В настоящей работе поставлена задача получить в квантово-химическом исследовании корректные структурные и

энергетические характеристики исходных соединений и предполагаемых промежуточных комплексов родия (I, III), оптимизировать структуры переходных состояний в газовой фазе, растворах и на поверхности наночастиц.

3. *Описание работы, включая используемые алгоритмы* В наших предыдущих работах [1,3] приведены результаты оптимизации геометрии предреакционного родиевого комплекса состава $[\text{Rh}(\text{cod})(\text{N},\text{N},\text{N},\text{N})]\text{Cl}$, где cod – 1,5-циклооктадиен, N,N,N,N лиганд N,N,N',N'-(1R,2R)-циклогексан-1,2-диил-bis-[1-(пиридин-2-ил)метанами́н] с применением Firefly version 8.1 в рамках гибридного функционала B3LYP, подтверждающее формирование 18электронного комплекса Rh(1+).

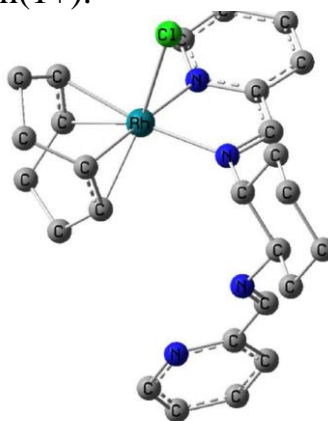


Рис. Оптимизированная геометрия комплекса $[\text{Rh}(\text{cod})(\text{N},\text{N},\text{N},\text{N})]\text{Cl}$

При изучении реакции ГПВ ацетофенона, в частности, были рассчитаны структуры предполагаемых промежуточных комплексов родия (I, III), найдены некоторые переходные состояния и термодинамические характеристики перехода между этими комплексами. Эта работа требует продолжения.

4. *Эффект от использования кластера в достижении целей работы* Задачи проекта решались с использованием кластера НГУ, результаты опубликованы в работах [1, 3 и 5]

4. 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 2,9; <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. 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>
4. 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>
 5. 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 поиск оптимальной структуры комплекса переходного металла (прекурсора), надеемся, позволит установить оптимальные реакционные пути образования энантиомеров продуктов.