

## ОТЗЫВ

### Официального оппонента на диссертационную работу

**«Кондрашовой Светланы Андреевны по теме: «DFT-расчеты химических сдвигов ЯМР атомов  $^{13}\text{C}$  и  $^{31}\text{P}$ , непосредственно связанных с Ni: структура и динамика комплексов никеля на основе 1-алкил-1,2-дифосфолов», представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4 «Физическая химия»**

Представленная к защите диссертационная работа выполнена в актуальном направлении физической химии комплексов переходных металлов на примере структурных исследований фосфорсодержащих комплексов никеля. Целью работы является выявление возможностей и ограничений квантово-химических методов для проведения расчетов химических сдвигов ядер  $^{13}\text{C}$  и  $^{31}\text{P}$  в спектрах ядерного магнитного резонанса и использование полученных результатов для решения структурных задач в области синтеза новых комплексов никеля с фосфорсодержащими лигандами.

Работа выполнена в классическом стиле, включающим детальный обзор литературы из более 150 наименований, обсуждения результатов на 55 страницах и детальное экспериментальное Приложение на 93 страницах машинописного текста, где приведены расчетные параметры и копии полученных автором экспериментальных спектров.

Убедительно аргументированы выводы в работе, показана роль гибридных функционалов в рамках нерелятивистского приближения Кона-Шэма, необходимых для увеличения точности предсказания химических сдвигов ЯМР  $^{31}\text{P}$  комплексов никеля. Определен доминирующий плоско-квадратный изомер, где реализуется определенный гапта-2 тип координации по связи P1-P2, который характеризуется автором как фосфаметаллоцикл со степенью окисления Ni(II).

Несомненным достижением автора работы является положительная оценка возможностей квантово-химических методов высокого уровня для использования в качестве метода для оценки химических сдвигов ЯМР  $^{31}\text{P}$  и  $^{13}\text{C}$  в структурных исследованиях фосфорсодержащих комплексов никеля.

Наряду с высоким научным уровнем диссертации в целом, в работе встречаются некоторые недочеты и отдельные замечания, вызывающие вопросы:

1. Раздел 1.1, можно было бы назвать «Комплексы переходных металлов с фосфорсодержащими лигандами», поскольку в нем приводятся примеры комплексов металлов не только на основе никеля, а также платины, хрома, молибдена и др.

2. В главе 2 был выбран ряд комплексов на основе никеля (1-57) в качестве модельных соединений для проверки теоретических методов расчета ХС ЯМР  $^{31}\text{P}$  (всего 57 комплексов и 106 экспериментальных значений ХС ЯМР  $^{31}\text{P}$ ). Исходя из данного набора соединений, можно ли статистически установить или проанализировать взаимосвязь «тип координации металла-ХС ЯМР  $^{31}\text{P}$ », тем более что этот ряд включал «... широкий круг фосфорорганических лигандов малого и среднего размера...»?

Можно ли также проанализировать тип координации лиганда(ов) в металлокомплексах **58-136**, исходя из их экспериментальных данных ЯМР  $^{13}\text{C}$ ? Иными словами, как тип координации лиганда на атоме металла влияет на ХС ЯМР (и  $^{31}\text{P}$ , и  $^{13}\text{C}$ )?

3. В таблице 2 приведены коэффициенты корреляции между рассчитанными и экспериментальными ХС ЯМР  $^{13}\text{C}$  ряда модельных комплексов в зависимости от «полноты» базисного набора как на этапе оптимизации геометрии, так и на этапе расчета экранирования. Судя по представленным данным, можно ли также рекомендовать комбинацию 6-311G(d)//6-31+G(d,p) как оптимальную наряду с 6-311G(2d,2p)//6-31+G(d), которая рекомендуется в работе?

4. Последнее предложение на с. 22 диссертации является несогласованным. На с. 23 диссертации обсуждаются литературные значения  $\Delta\delta$  для атомов фосфора. Если  $\Delta\delta \sim 29$  м.д. по мнению автора является «неплохим», то  $\Delta\delta \sim 160$  м.д. уже называется «плохим». В связи с этим возникает вопрос, где проходит граница между «хорошими», «плохими» и «неплохими» значениями  $\Delta\delta$ ? Существует ли какая-либо их классификация? В общем случае, есть ли необходимость введения столь жесткой оценочной шкалы?

5. В тексте диссертации имеются неудачные выражения: – с. 20, «карбонильные ХС ЯМР  $^{13}\text{C}$ » (возможно, имелось в виду ХС ЯМР  $^{13}\text{C}$  карбонильных атомов углерода); – с. 46, «... более качественным ХС ЯМР  $^{13}\text{C}$ ». Что значит быть «качественным ХС»?

6. На с. 71 диссертации последнее предложение не согласовано («Незначительное различие...»). Возможно, имелось в виду, что незначительное различие в изомерной предпочтительности может быть обусловлено двугранным углом  $(P_1-P_2)/(P_3-P_4)$ , составляющим  $0^\circ$  в структуре *SP-1* и  $50-55^\circ$  в *DT...*

7. Есть ли какие-либо отличия в электронной структуре (тип и энергия граничных орбиталей, природа химических связей по данным анализа NBO) соединения **219** от соединений **221** (X=F) и **222** (X=Cl)? Влияет ли как-то замена атома водорода в бензольных циклах данных соединений атомами фтора и хлора на их электронную структуру? Влияет ли как-то замена этильной группы на изопропильную при атоме  $P_1$  в комплексах **221** и **222**? Все-таки изопропильная группа является более объемной по сравнению с этильной, и это может приводить к некоторым стерическим препятствиям для координации атома металла на 1,2-дифосфорном лиганде. Желательно, если бы на с. 77 диссертации в качестве промежуточного вывода к главе 4 были сформулированы отличия/сходства в электронной структуре данных комплексов друг относительно друга. Более того, данные соединения могут потенциально использоваться в качестве катализаторов, в которых тонкая настройка их структуры может играть ключевую роль в химических реакциях с их участием.

Несмотря на большое количество вопросов и замечаний, они носят дискуссионный характер и не снижают высокий научный уровень

представленной работы, в которой полностью достигнута поставленная цель и решена актуальная задача по предсказанию химических сдвигов ЯМР  $^{13}\text{C}$  и  $^{31}\text{P}$  для диамагнитных комплексов никеля и их сравнения с полученными автором экспериментальными данными.

Автореферат диссертации полностью отражает содержание диссертации, основные результаты опубликованы в трех престижных международных изданиях и ведущем Российском химическом журнале «Известия академии наук. Серия химическая» и обсуждены в материалах профильных конференций.

По актуальности, новизне и научной значимости полученных результатов и по другим критериям диссертация в полной мере удовлетворяет требованиям ВАК (в том числе пунктам 9–11,13,14 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации № 842 от 24 сентября 2013 г., в действующей редакции). Представляемая работа соответствует специальности 1.4.4. Физическая химия, а ее автор, Кондрашова Светлана Андреевна, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4. Физическая химия.

Официальный оппонент:

Доктор химических наук (специальность 02.00.03 – Органическая химия), главный научный сотрудник, заведующий лабораторией структурной химии Института нефтехимии и катализа – обособленного структурного подразделения Федерального государственного бюджетного учреждения науки Уфимского научного центра Российской академии наук

Халилов Леонард Мужибович

12 ноября 2024 г.

e-mail: khalilovlm@gmail.com

Телефон: +7(905)3594137

Почтовый адрес: 450075, г. Уфа, пр.Октября, 141

Подпись Халилова Л.М.  
ученый секретарь ИНК УФИЦ РАН



Павлова И.Н.