

УТВЕРЖДАЮ

Директор Федерального государственного
бюджетного учреждения науки
«Федеральный исследовательский центр
«Казанский научный центр Российской академии наук»,
член-корр. РАН

А.А. Калачев

___2024 года

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Федерального государственного бюджетного учреждения науки
«Федеральный исследовательский центр
«Казанский научный центр Российской академии наук»

Диссертация Кондрашовой Светланы Андреевны «DFT-расчеты химических сдвигов ЯМР атомов ^{13}C и ^{31}P , непосредственно связанных с Ni: структура и динамика комплексов никеля на основе 1-алкил-1,2-дифосфолов» выполнена в лаборатории радиоспектроскопии Института органической и физической химии им. А.Е. Арбузова – обособленного структурного подразделения Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Федеральный исследовательский центр «Казанский научный центр Российской академии наук» (ИОФХ им. А.Е. Арбузова – обособленное структурное подразделение ФИЦ КазНЦ РАН).

В период подготовки диссертации соискатель Кондрашова С. А. обучалась в очной аспирантуре ФИЦ КазНЦ РАН по направлению подготовки 04.06.01 Химические науки (01.11.2018-31.10.2022), а также работала в должности младшего научного сотрудника (с 10.2018 по настоящее время) в лаборатории радиоспектроскопии ИОФХ им. А.Е. Арбузова – обособленного структурного подразделения ФИЦ КазНЦ РАН

Справка о сдаче кандидатских экзаменов выдана в 2022 году ФИЦ КазНЦ РАН.

В 2018 г. Кондрашова С. А. окончила магистратуру Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Казанский (Приволжский) федеральный университет» по направлению 03.04.03 «Радиофизика».

Научный руководитель – д.х.н. Латыпов Шамиль Камильевич – является главным научным сотрудником лаборатории радиоспектроскопии ИОФХ им. А.Е. Арбузова – обособленного структурного подразделения ФИЦ КазНЦ РАН.

Диссертация Кондрашовой С. А. обсуждалась на заседании расширенного научного семинара ИОФХ им. А.Е. Арбузова – обособленного структурного подразделения ФИЦ КазНЦ РАН по направлению «Физическая и супрамолекулярная химия, кристаллохимия и спектроскопия» (протокол № 4 от

11.06.2024). На заседании присутствовали 31 чел., в т.ч. члены диссертационного совета 24.1.225.01 и Ученого совета ИОФХ им. А.Е. Арбузова – обособленного структурного подразделения ФИЦ КазНЦ РАН: д.х.н. Балакина М.Ю., д.х.н., проф. Захарова Л.Я., д.х.н., член-корр. РАН, проф. Карасик А.А., д.х.н., проф. Литвинов И.А., к.х.н. Лодочникова О.А., д.х.н., доц. Мусина Э.И., д.х.н., доц. Мустафина А.Р., к.х.н. Ризванов И.Х., к.х.н. Торопчина А.В., д.х.н. Хаматгалимов А.Р., а также другие сотрудники Института.

При обсуждении диссертации соискателю были заданы следующие вопросы:

1. к.х.н. Вандюков А.Е.: Чем обусловлен выбор объектов исследования?
2. д.х.н. Мустафина А.Р.: В чем разница между используемыми Вами терминами "вылет" и "отклонение"?
3. д.х.н. Мусина Э.И.: Какие именно классы комплексов Вы использовали в качестве модельных соединений?
Делали ли Вы дополнительные исследования, например ЭПР, чтобы убедиться в отсутствии тетраэдрического парамагнитного изомера комплекса?
4. д.х.н. Подъячев С.Н.: Что Вы вкладываете в понятие "динамика" в изученных Вами комплексах?
5. д.х.н. Балакина М.Ю.: С какой целью Вы тестировали такой широкий ряд функционалов и базисов? Какие были критерии для их выбора?
6. д.х.н. Литвинов И.А.: Какой критерий качества расчетного приближения Вы используете: ошибку или отклонение от эксперимента?
7. д.х.н. Карасик А.А.: Сколько времени и какие ресурсы потребуются для расчета параметров для нового комплекса никеля по итогам Вашей работы?
8. д.х.н. Кацюба С.А.: Какие были критерии для выбора модельных комплексов?

На все поставленные вопросы соискатель дал исчерпывающие ответы.

С рецензией на работу выступил д.х.н., профессор Кацюба С.А. Рецензия положительная.

Современная спектроскопия ЯМР высокого разрешения – надежный и эффективный инструмент исследования структуры вещества в растворах. В исследовательской практике достаточно часто проводится сравнительный анализ экспериментальных и расчетных параметров ЯМР, что в ряде случаев позволяет дополнить недостающую экспериментальную информацию и сделать однозначный вывод о структуре исследуемого вещества. В частности, квантово-химические расчеты химических сдвигов (ХС) ^1H , ^{13}C , ^{15}N , ^{31}P органических и элементоорганических молекул уже широко используется для этих целей. В то же время протоколы расчетов ХС для комплексов металлов, особенно для ядер, непосредственно связанных с металлом, пока еще не отработаны. Сложность таких

расчетов обусловлена несколькими факторами: 1) для переходных металлов существенно возрастает роль эффектов электронной корреляции; 2) возможны проявления релятивистских эффектов; 3) в растворе комплексы могут находиться в быстром обмене между несколькими формами. Поэтому разработка эффективных подходов, позволяющих проведение квантово-химических расчетов ХС для диамагнитных комплексов, а также их тестирование на максимально возможном круге объектов является **актуальной задачей**.

Целью работы Кондрашовой С.А. была отработка протокола квантово-химических расчетов ХС ^{13}C и ^{31}P в комплексах никеля и его применение для анализа структуры и динамики новых комплексов с 1-алкил-1,2-дифосфолами, перспективных в плане катализа практически важных реакций.

В результате проведенных исследований Кондрашовой С.А. была отработана оптимальная методика расчета химических сдвигов ^{13}C и ^{31}P для атомов лигандов в комплексах с никелем, доказана ее надежность и эффективность при использовании, в сочетании с 1D и 2D ЯМР экспериментом, для структурного анализа комплексов никеля с 1-алкил-1,2-дифосфолами. Ее применение на практике позволило соискателю обнаружить равновесие двух формально η^2 -координированных по Р–Р связи изомеров комплексов Ni с 1-алкил-1,2-дифосфолами в растворе, а также установить пространственное и электронное строение обеих форм. Как предложенный протокол эффективного расчета ХС для комплексов никеля, так и результаты его применения на практике, не имеют аналогов сопоставимого уровня в литературе, что указывает на несомненную **новизну полученных результатов**, а также на их **теоретическую значимость**.

Сделанные на основе проведенных исследований выводы вполне обоснованы и достоверны, что подтверждается перекрестной взаимопроверкой расчетов и результатов разнообразных ЯМР экспериментов. Содержание работы подробно и полно отражено в публикациях в реферируемых журналах достаточно высокого уровня. Следует отметить практическую значимость полученных результатов: основные выводы и рекомендации, содержащиеся в работе, могут иметь дальнейшее применение при использовании расчетов химических сдвигов как доступного и эффективного инструмента в структурном анализе комплексных соединений никеля с фосфорсодержащими лигандами.

Следует отметить огромный объем работы, проведенной в диссертации для разработки эффективного протокола расчета ХС. Рассчитаны и сопоставлены с тщательно проанализированным экспериментом данные о ХС более 200 комплексов. В расчетах широко и систематически варьировался выбор функционалов, базисных наборов, способов учета релятивистских эффектов, а также взаимодействия с окружением. Как расчетные, так и экспериментальные данные детально описаны в диссертации. В качестве ее недостатков следует указать синтаксические и лексические ошибки, которые в большей степени присутствуют и в автореферате, который написан несколько хуже. Тем не менее, его содержание полностью и достаточно ясно передает в краткой форме

содержание диссертации. Следовало бы также пояснить смысл понятия NBO, который довольно широко используется в работе. Каких-либо более серьезных недочетов я не обнаружил.

Таким образом, диссертационная работа Кондрашовой С.А. «DFT-расчеты химических сдвигов ЯМР атомов ^{13}C и ^{31}P , непосредственно связанных с Ni: структура и динамика комплексов никеля на основе 1-алкил-1,2-дифосфолов» является актуальной. Ее результаты обладают научной новизной и достоверны. Диссертационная работа является законченным исследованием и может быть рекомендована для дальнейшего прохождения в Ученом Совете Института и последующего представления к защите.

С поддержкой работы выступили: д.х.н. Балакина М.Ю., д.х.н., доц. Мусина Э.И., д.х.н. Хаматгалимов А.Р.

По итогам обсуждения принято следующее **Заключение**.

Работа актуальна. Комплексы переходных металлов интересны как в связи с катализом ряда практически важных реакций, так и их функции в активных центрах некоторых биологических систем. Поэтому постоянно ведутся поиски новых комплексов и изучение их свойств. Особый интерес представляют комплексы никеля, популярность которых выросла в последние десятилетия благодаря его дешевизне по сравнению с аналогами на основе палладия и платины. Однако, при работе с комплексами никеля имеются сложности из-за его «трудноуправляемости». Ключом к созданию эффективных катализаторов на основе никеля является тонкая настройка лигандов и обеспечение необходимого электронного и стерического окружения металла. В этом смысле интересны лиганды, содержащие мягкие донорные центры в виде атома фосфора. В таких лигандах может реализоваться целый спектр вариантов координации как по НЭП атома фосфора, так и по π -системе ненасыщенной связи. Добавление второго атома фосфора в цикл еще больше расширяет возможности координации. Поэтому 1-алкил-1,2-дифосфолы, в которых может реализоваться целый спектр разнообразных типов координации, являются перспективными и изучение комплексов никеля на их основе является актуальной задачей. Однако анализ структуры таких комплексов, особенно в растворах, является не простой проблемой из-за отсутствия четких спектро-структурных корреляций.

Для рационального дизайна таких систем необходимо знать их структуру, особенно важны такие данные в растворах. В этом отношении современные методы ЯМР спектроскопии очень информативны. Однако в случае комплексов металлов могут возникнуть затруднения, особенно при анализе более тонких структурных особенностей, таких как 3D структура и тип координации. С этой точки зрения определенные надежды появились в связи с прогрессом в неэмпирических методах расчета ЯМР параметров. На сегодняшний день расчеты $^1\text{H}/^{13}\text{C}/^{15}\text{N}/^{31}\text{P}$ химических сдвигов (ХС) ЯМР в органических системах доказали

свою эффективность. Однако возможность использования таких расчетов для оценки ЯМР параметров в металлокомплексах, особенно для ядер, непосредственно связанных с металлом, оставалась под вопросом. Обусловлено это в том числе тем, что для переходных металлов резко возрастают требования на учет эффектов электронной корреляции. Дополнительную сложность представляет тот факт, что в растворе комплексы могут находиться в быстром обмене между несколькими формами. Кроме того, нельзя также исключать влияние релятивистских эффектов на ЯМР параметры. Поэтому, разработка надежного и эффективного метода неэмпирической оценки ЯМР ХС атомов ^{13}C и ^{31}P для диамагнитных комплексов никеля также является актуальной задачей.

Научная новизна работы:

1. Впервые показано, что для диамагнитных комплексов никеля можно рассчитывать с хорошей точностью ХС ЯМР атомов ^{13}C и ^{31}P , непосредственно связанных с атомом никеля, в рамках нерелятивистского приближения квантовой химии;

2. Установлено, что комплексы Ni на основе 1-алкил-1,2-дифосфолов в растворе существуют в равновесии двух формально η^2 -координированных по Р–Р связи изомеров, один из которых можно охарактеризовать как фосфометаллацикл со степенью окисления Ni(II), а в другом реализуются две σ -связи и его можно характеризовать как координированный по η^1, η^1 -типу со степенью окисления Ni(0).

Теоретическая и практическая значимость:

1. Разработан эффективный протокол в рамках нерелятивистского приближения DFT, позволяющий с практически значимой точностью рассчитать ХС ЯМР атомов ^{13}C ($RMSE = 4.6$ м.д.) и ^{31}P ($RMSE = 6.3$ м.д.), непосредственно связанных с металлом, в диамагнитных комплексах Ni;

2. Установлено, что при расчете ЯМР ХС ^{13}C , непосредственно связанных с металлом, включение в базис диффузной функции на атоме никеля является критичным на этапе оптимизации геометрии;

3. Показано, что применимость функционалов GGA-типа, в том числе оптимизированных для расчета магнитных свойств, ограничена при расчете ЯМР ХС атомов ^{13}C и ^{31}P в системах с доминирующим парамагнитным вкладом в экранирование;

4. Установлены основные структурные и динамические характеристики комплексов Ni с 1-алкил-1,2-дифосфолами. Выявлены неочевидные тонкие детали электронной структуры, которые могут быть полезны для рационального дизайна катализаторов на основе таких систем. Установлены спектро-структурные корреляции, которые могут быть использованы при анализе аналогичных систем;

5. Продемонстрирована эффективность подхода, основанного на совместном использовании неэмпирических оценок ЯМР ХС и ЯМР эксперимента, для анализа тонких деталей структуры комплексов никеля.

Ценность научных работ соискателя заключается в том, что

1. ЯМР ХС атомов ^{31}P , непосредственно связанных с металлом, могут быть рассчитаны с хорошей точностью с применением гибридных функционалов в рамках нерелятивистского приближения Кона-Шэма. Оптимальными для расчета ЯМР ХС ^{31}P в диамагнитных комплексах Ni является приближение PBE0/6-311G(2d,2p)//PBE0/6-31+G(d) ($RMSE(\delta^{31}\text{P}) = 6.3$ м.д.). Явных релятивистских эффектов в ЯМР ХС ^{31}P в комплексах никеля не выявлено. Показано, что GGA функционалы имеют ограничения при расчете ЯМР ХС атомов ^{31}P в комплексах никеля. Обнаружено, что комплексы никеля с остаточным парамагнетизмом, для которых оценивать ХС с высокой точностью в рамках DFT метода затруднительно, можно идентифицировать с помощью оценки разницы энергий триплетного и синглетного состояний.

2. ЯМР ХС атомов ^{13}C , непосредственно связанных с никелем, можно рассчитать в рамках DFT метода с использованием гибридных функционалов. Наилучшей для расчета ЯМР ХС ^{13}C в диамагнитных комплексах Ni является приближение PBE0/6-311G(2d,2p)//PBE0/6-311+G(2d). Оптимальными с практической точки зрения являются PBE0/6-311G(2d,2p)//PBE0/6-31+G(d) ($RMSE(\delta^{13}\text{C}) = 4.6$ м.д.) и PBE0/TZV//PBE0/TZV ($RMSE(\delta^{13}\text{C}) = 4.5$ м.д.). GGA функционалы имеют ограничения при расчете ЯМР ХС атомов ^{13}C в системах с N-гетероциклическими карбенами и в случае π -донирующих лигандов.

3. Комплексы Ni на основе 1-алкил-1,2-дифосфолов в растворе существуют в равновесии двух формально η^2 -координированных по P–P связи изомеров. Доминирующий плоско-квадратный изомер, в котором образуется η^2 -тип координации по $\text{P}_1\text{--P}_2$ за счет электронов вицинальной π -системы $\text{C}_1\text{--P}_2$, можно охарактеризовать как фосфометаллацикл со степенью окисления никеля +2. Во втором изомере с искаженно-тетрагональной геометрией связь осуществляется через два σ -взаимодействия между металлом и НЭП атомов фосфора и, в этом случае, его можно характеризовать как координированный по η^1, η^1 -типу со степенью окисления Ni(0). Эти изомеры отличаются гибридизацией атома P_2 , которая изменяется с $\sigma^2\lambda^3$ на $\sigma^3\lambda^3$, что приводит к сильному высокопольному сдвигу его сигнала в ^{31}P ЯМР спектре.

Обоснованность и достоверность полученных результатов основана на использовании большого набора экспериментальных ЯМР методов на современном оборудовании и квантово-химических расчетов. Достоверность результатов подтверждают публикации в ведущих рецензируемых научных журналах по теме исследования.

Личный вклад соискателя. Данные, приведенные в диссертационной работе, получены автором лично или при его непосредственном участии. Диссертант проанализировала и обобщила актуальные литературные данные, участвовала в постановке целей и задач работы, планировала и выполняла ЯМР эксперименты, квантово-химические расчеты, участвовала в интерпретации и обобщении экспериментальных и расчетных данных, а также принимала

непосредственное участие в подготовке публикаций и докладов по теме диссертационной работы.

Основное содержание работы изложено в 4 статьях в рецензируемых изданиях, рекомендованных ВАК при Минобрнауки России для размещения материалов диссертаций:

1. Latypov, S. K. Structural Diversity and Dynamics of Nickel Complexes with Ambidentate Phosphorus Heterocycles / S. K. Latypov, Y. S. Ganushevich, **S. A. Kondrashova**, S. V. Kharlamov, V. A. Milyukov, O. G. Sinyashin // Organometallics. – 2018. – V. 37. – P. 2348–2357.

2. **Кондрашова, С. А.** Исследование методом ЯМР структуры комплексов никеля на основе 1-алкил-1, 2-дифосфолов / С. А. Кондрашова, Ю. С. Ганушевич, С. В. Харламов, В. А. Милуков, Ш. К. Латыпов // Известия Академии наук. Серия химическая. – 2019. – С. 374–379.

3. Latypov, S. K. Quantum Chemical Calculations of ^{31}P NMR Chemical Shifts in Nickel Complexes: Scope and Limitations / S. K. Latypov, **S. A. Kondrashova**, F. M. Polyancev, O. G. Sinyashin // Organometallics. – 2020. – V. 39. – P. 1413–1422.

4. **Kondrashova, S. A.** DFT Approach for Predicting ^{13}C NMR Shifts of Atoms Directly Coordinated to Nickel / S. A. Kondrashova, F. M. Polyancev, Y. S. Ganushevich, S. K. Latypov // Organometallics. – 2021. – V. 40. – P. 1614–1625.

В диссертации автор ссылается на собственные опубликованные работы. В тексте диссертации отсутствуют материалы без ссылки на автора или источник заимствования.

По материалам диссертации также опубликованы тезисы 3 докладов на международных и всероссийских конференциях.

Специальность, которой соответствует диссертация.

Диссертационная работа Кондрашовой С.А. «DFT-расчеты химических сдвигов ЯМР атомов ^{13}C и ^{31}P , непосредственно связанных с Ni: структура и динамика комплексов никеля на основе 1-алкил-1,2-дифосфолов» соответствует пунктам 1 «Экспериментально-теоретическое определение энергетических и структурно-динамических параметров строения молекул и молекулярных соединений, а также их спектральных характеристик», 5 «Изучение физико-химических свойств изолированных молекул и молекулярных соединений при воздействии на них внешних электромагнитных полей, потока заряженных частиц, а также экстремально высоких/низких температурах и давлениях», 10 «Создание и разработка методов компьютерного моделирования строения и механизмов превращений химических соединений на основе представлений квантовой механики, различных топологических и статистических методов, включая методы машинного обучения, методов молекулярной механики и молекулярной динамики, а также подходов типа структура-свойства», 11 «Получение методами квантовой химии и компьютерного моделирования данных об электронной структуре, поверхностях потенциальной и свободной энергии, реакционной способности и динамике превращений химических соединений, находящихся в различном

окружении, в том числе в кластерах, клатратах, твердых и жидкокристаллических матрицах, в полостях конденсированных среды и белковом окружении» паспорта специальности 1.4.4. Физическая химия.

Заседание расширенного научного семинара по направлению «Физическая и супрамолекулярная химия, кристаллохимия и спектроскопия» ИОФХ им. А.Е. Арбузова – обособленного структурного подразделения ФИЦ КазНЦ РАН считает, что по актуальности, научной и практической значимости, достоверности полученных результатов, объему, целостности и законченности диссертационная работа Кондрашовой Светланы Андреевны «DFT-расчеты химических сдвигов ЯМР атомов ^{13}C и ^{31}P , непосредственно связанных с Ni: структура и динамика комплексов никеля на основе 1-алкил-1,2-дифосфолов» соответствует требованиям, предъявляемым к диссертационным работам на соискание учёной степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4. Физическая химия.

Расширенный научный семинар по направлению «Физическая и супрамолекулярная химия, кристаллохимия и спектроскопия» (протокол № 4 от 11.06.2024) рекомендовал Ученому совету выдать Заключение по диссертационной работе Кондрашовой С.А. Присутствовали: 31 чел. Итоги голосования: «за» – 31, «против» – нет, «воздержались» – нет.

Заключение рекомендовано к утверждению на заседании Ученого совета ИОФХ им. А.Е. Арбузова – обособленного структурного подразделения ФИЦ КазНЦ РАН (протокол № 6 от 19.06.2024 г.). Из 27 членов списочного состава Ученого совета присутствовали 19 человек. Рекомендации и замечания, высказанные на научном семинаре, диссертантом учтены, и соответствующие изменения внесены в текст диссертации. Итоги голосования: «за» – 19, «против» – нет, «воздержались» – нет.

Председатель Ученого совета,
Руководитель ИОФХ им. А.Е. Арбузова
- обособленного структурного подразделения
ФИЦ КазНЦ РАН, д.х.н., член-корр. РАН

А.А. Карасик

Председатель заседания научного семинара,
«Физическая и супрамолекулярная химия,
кристаллохимия и спектроскопия», д.х.н., проф.

И.А. Литвинов

Ученый секретарь ИОФХ им. А.Е. Арбузова
- обособленного структурного подразделения
ФИЦ КазНЦ РАН, к.х.н.

А.В. Торопчина