

На правах рукописи



Кондрашова Светлана Андреевна

**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**

Специальность 1.4.4 Физическая химия

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

КАЗАНЬ – 2024

Работа 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».

- Научный руководитель:** доктор химических наук
Латыпов Шамиль Камильевич
- Официальные оппоненты:** доктор химических наук, профессор
Халилов Леонард Мухибович
главный научный сотрудник, заведующий лабораторией структурной химии Института нефтехимии и катализа – обособленного структурного подразделения УФИЦ РАН
- доктор химических наук, профессор
Назмутдинов Ренат Равильевич
профессор кафедры Неорганической химии имени профессора Н.С. Ахметова Казанского национального исследовательского технологического университета
- Ведущая организация:** **Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского Российской академии наук**

Защита диссертации состоится **4 декабря 2024 года в 14 часов** на заседании диссертационного совета 24.1.225.01 при Федеральном государственном бюджетном учреждении науки «Федеральный исследовательский центр «Казанский научный центр Российской академии наук» по адресу: 420088, г. Казань, ул. Академика Арбузова, д. 8, ИОФХ им. А.Е. Арбузова – обособленное структурное подразделение ФИЦ КазНЦ РАН, конференц-зал.

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке ИОФХ им. А.Е. Арбузова – обособленного структурного подразделения ФИЦ КазНЦ РАН и на сайте <http://www.iopc.ru/>.

Отзывы на автореферат просим присылать по адресу: 420088, г. Казань, ул. Академика Арбузова, д. 8, ИОФХ им. А.Е. Арбузова, ученому секретарю совета, e-mail: toropchina@iopc.ru

Автореферат разослан «16» октября 2024 г.

Учёный секретарь диссертационного совета,
кандидат химических наук



Торопчина А. В.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность и степень разработанности темы исследования. 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 спектроскопии ЯМР 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 параметров ЯМР. 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 параметров ЯМР в металлокомплексах, особенно для атомов, 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 параметры ЯМР. Поэтому, разработка надежного и эффективного метода неэмпирической оценки ХС ЯМР атомов ^{13}C и ^{31}P для диамагнитных комплексов никеля также является **актуальной задачей**.

Целью работы является выявить возможности и ограничения квантово-химических методов расчета ХС ЯМР атомов ^{13}C и ^{31}P в комплексах никеля и на этой основе провести анализ структуры и динамики новых перспективных комплексов никеля на основе 1-алкил-1,2-дифосфолов в растворе.

В рамках данной цели поставлены следующие **задачи**:

1. Установить принципиальную возможность расчета ХС ЯМР атомов ^{13}C и ^{31}P , непосредственно связанных с металлом, в диамагнитных комплексах никеля в рамках DFT метода;
2. Оптимизировать расчетные приближения, с помощью которых можно оценивать ХС ЯМР атомов ^{13}C и ^{31}P с хорошей точностью в комплексах никеля, используя широкодоступные ресурсы;
3. Комплексно используя методы спектроскопии ДЯМР и квантово-химических расчетов параметров ЯМР, провести анализ структуры и динамики ряда комплексов никеля на основе 1-алкил-1,2-дифосфолов в растворе. Провести изучение электронного строения полу-

ченных комплексов методом анализа заселенностей естественных орбиталей (Natural Bond Orbital, NBO) и граничных орбиталей.

Научная новизна:

1. Впервые показано, что для диамагнитных комплексов никеля можно рассчитывать с хорошей точностью ХС ЯМР атомов ^{13}C и ^{31}P , непосредственно связанных с никелем, 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 P-P связи изомеров, один из которых можно охарактеризовать как фосфометаллацикл со степенью окисления Ni(II), а в другом реализуются две σ -связи и его можно охарактеризовать 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 ХС ЯМР атомов ^{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 ХС ЯМР 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 ХС ЯМР и ЯМР-эксперимента для анализа тонких деталей структуры комплексов никеля.

Методология и методы исследования. Для решения поставленных задач применялся целый ряд 1D и 2D ЯМР-экспериментов, в том числе с вариацией температуры (^1H , ^{13}C , ^{13}C DEPT, ^{31}P , 1D NOESY; 1D TOCSY, 2D ^1H - ^1H COSY, ^1H - ^{13}C HSQC, ^1H - ^{13}C HMBC, ^{31}P - ^{31}P COSY; ^1H - ^{31}P HMBC) с использованием спектрометров ЯМР Avance 600, 500, 400 (Bruker). Квантово-химические расчеты проводились в рамках DFT метода с использованием программных пакетов Gaussian для расчетов на нерелятивистском уровне Кона-Шэма (Kohn-Sham, KS) и ReSpect для расчетов в рамках полностью релятивистского четырех-компонентного матричного формализма Дирака-Кона-Шэма (fully relativistic four-component matrix Dirac-Kohn-Sham, 4c-mDKS).

Положения, выносимые на защиту

1. Подходы и решения для расчета ХС ЯМР атомов ^{31}P и ^{13}C , непосредственно связанных с никелем, в рамках нерелятивистского приближения Кона-Шэма;

2. Ограничения функционалов GGA-типа при оценке ХС ЯМР атомов ^{13}C и ^{31}P в системах с доминирующим парамагнитным вкладом в экранирование;

3. Эффективность метода, основанного на комплексном использовании неэмпирических оценок ХС ЯМР и ЯМР-эксперимента для анализа тонких деталей структуры комплексов;

4. Структурно-динамические характеристики комплексов Ni на основе 1-алкил-1,2-дифосфолов в растворе и неочевидные тонкие детали электронной структуры и спектро-структурные корреляции для таких систем.

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

Публикации и апробация работы. По материалам диссертационной работы опубликовано 4 статьи в журналах, входящих в перечень, рекомендуемый ВАК при Министерстве науки и высшего образования России, и тезисы 3 докладов. Результаты исследований были представлены и обсуждались на VIII Молодежной конференции ИОХ РАН (Москва, 2019), II Научной конференции «Динамические процессы в химии элементоорганических соединений», посвященной 75-летию ИОФХ им. А.Е. Арбузова и КазНЦ РАН (Казань, 2020), итоговой научной конференции ФИЦ КазНЦ РАН (Казань, 2021), IV Всероссийской с международным участием школе-конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Материалы и технологии XXI века» (Казань, 2021).

Объем и структура работы. Диссертация изложена на 196 страницах (включая 94 страниц приложения) и содержит 5 таблиц, 63 рисунка. Структура диссертационной работы включает в себя введение, литературный обзор, обсуждение результатов в трёх главах, экспериментальную часть, список сокращений, заключение, список литературы из 204 наименований и приложение.

Соответствие диссертации паспорту специальности. Диссертационная работа по содержанию и научной новизне соответствует паспорту специальности 1.4.4. Физическая химия по пунктам 1, 5, 10, 11.

Личный вклад автора. 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.

Работа 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» при финансовой поддержке РФФИ и Правительства Республики Татарстан в рамках научного проекта №18-43-160003.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** обоснованы актуальность темы исследования, поставлены цель и задачи диссертационной работы, сформулирована научная новизна полученных результатов, их теоретическая и практическая значимость. В **первой главе** делается литературный обзор, состоящий из трех разделов. Первый раздел посвящен обзору структурного разнообразия комплексов металлов с фосфорсодержащими лигандами. Показана их перспективность при разработке новых каталитических систем, а также продемонстрированы проблемы при анализе их структуры, особенно в растворе. Во втором разделе подробно рассматриваются возможности и ограничения современных методов расчета ХС ЯМР в комплексах переходных металлов. В третьем разделе описаны имеющиеся на сегодняшний день примеры таких расчетов в литературе. Во **второй главе** на широком спектре модельных комплексов никеля проводится анализ возможностей и ограничений методов расчета ХС ЯМР ^{31}P в рамках DFT метода и предлагается оптимальное расчетное приближение, эффективность которого затем демонстрируется на примерах. **Третья глава** посвящена поиску эффективного и надежного метода расчета ХС

ЯМР атомов ^{13}C , непосредственно связанных с металлом. На ряде примеров показана его эффективность при установлении тонких деталей структуры, например, таких как тип координации. Показано, что использование эмпирических зависимостей для интерпретации спектров ЯМР ^{13}C комплексов Ni может вести к некорректным заключениям. В **четвертой главе** проводится анализ структуры и динамики комплексов никеля с 1-алкил-1,2-дифосфолами в растворе с использованием целого ряда ЯМР-экспериментов с вариацией температуры в комплексе с DFT расчетами. Проведен анализ электронного строения полученных комплексов методами NBO и граничных орбиталей. В **пятой главе** подробно описаны использованные в работе расчетные методы и приближения, их программная реализация и описаны детали ЯМР-экспериментов. Обсуждение результатов представлено в трёх главах.

1. Расчеты ХС ЯМР атомов ^{31}P , непосредственно связанных с металлом, в комплексах Ni в рамках DFT метода

Для проверки теоретических методов расчета ХС ЯМР ^{31}P в качестве моделей были использованы диамагнитные комплексы никеля на основе широкого круга фосфорорганических лигандов малого и среднего размера (на основе σ - и π -донирующих лигандов, заряженных комплексов с противоионами, трехкоординированных комплексов никеля; 57 комплексов, всего 106 экспериментальных значений), ХС ЯМР ^{31}P которых покрывают широкий диапазон (1200 м.д.). Как начальное приближение для расчетов ХС ЯМР ^{31}P была использована PBE0/6-311G(2d,2p)//PBE0/6-31+G(d) комбинация (под комбинацией подразумевается уровень теории на этапах расчета ХС//оптимизации геометрии), которая показала свою эффективность в случае расчетов ХС ЯМР ^{31}P фосфорорганических соединений. Для уменьшения систематических ошибок, присущих подходам на основе DFT метода, применялась процедура эмпирической линейной коррекции. Как критерий качества расчетной комбинации рассматривался квадрат коэффициента линейной корреляции (R^2) между расчетными ($\delta_{\text{расч.}}$) и экспериментальными ($\delta_{\text{эксп.}}$) ХС, а также среднеквадратичное отклонение ($RMSE$) между $\delta_{\text{расч.}}$ и $\delta_{\text{эксп.}}$.

В целом, для большинства модельных соединений расчеты хорошо воспроизводят экспериментальные ХС ЯМР ^{31}P (Рисунок 1). А именно, примерно в 85% случаях разница между рассчитанными и экспериментальными ХС находится в пределах 15 м.д. В то же время в двух случаях расхождение между теорией и экспериментом очень большое, а именно: для трехкоординированного фосфиниденового комплекса никеля **37** ($\Delta\delta^1 \approx 280$ м.д.) и π -комплекса $(^t\text{BuPP}^t\text{Bu})\text{Ni}(^t\text{BuP})_4$ **57** ($\Delta\delta \approx 350$ м.д.). Также был выявлен ряд комплексов (**26-36**, **39**), в которых расчетные значения для некоторых резонансов заметно отклоняется от эксперимента (Рисунок 1). Поскольку расхождения между расчетом и экспериментом могут быть вызваны разными причинами, которые в том числе могут зависеть от типа комплекса, все модельные системы были проанализированы отдельно по группам в зависимости от типа лиганда и наличия противоионов.

В первую группу вошли **комплексы на основе σ -донирующих лигандов (1-16)**. В целом, для них наблюдается хорошее согласие расчетных и экспериментальных ХС ($R^2 = 0.992$, $RMSE = 7.0$ м.д.). Для комплексов этого типа теория хорошо воспроизводит ХС в широком диапазоне (>320 м.д.). Таким образом, можно заключить, что для таких систем ХС ЯМР ^{31}P можно рассчитать с хорошей точностью в рамках данного приближения.

Далее были рассмотрены "**лабильные**" комплексы (**17-28**), в которых из-за возможной диссоциации в растворе противоион может находиться во внутренней или во внешней координационной сфере металла. На первом этапе расчеты в этой группе были проведены без учета противоиона. В целом оказалось, что теория воспроизводит

¹ $\Delta\delta = \delta_{\text{расч.}} - \delta_{\text{эксп.}}$

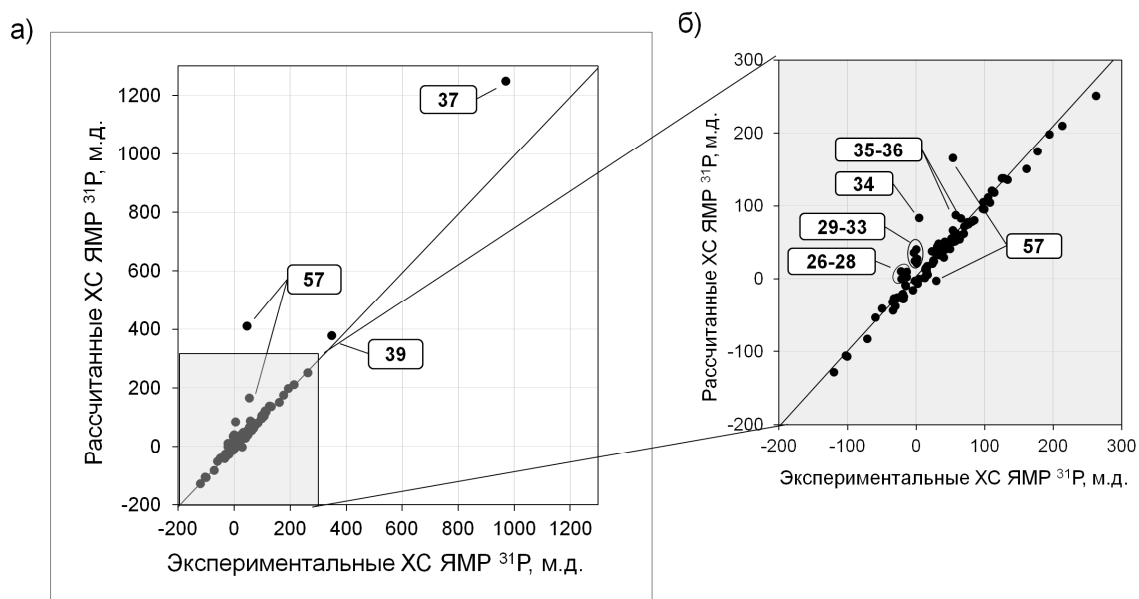


Рисунок 1. - Корреляция рассчитанных (PBE0/6-311G(2d,2p)//PBE0/6-31+G(d)) и экспериментальных ХС ЯМР ^{31}P : а) весь диапазон ХС; б) фрагмент высокопольной области.

экспериментальные данные, хотя согласие хуже, чем для предыдущей группы ($R^2 = 0.888$, $RMSE = 14.8$ м.д.). По результатам расчета с включением противоионов и проведенного анализа был сделан вывод, что в подобных системах на практике можно использовать следующую схему: в системах с противоионом с сильной координирующей способностью (Cl^-) при расчетах учитывать его в явной форме, а со слабокоординирующим противоионом (PF_6^- и BF_4^-) – считать без него. При таком подходе согласие расчета с экспериментом в этой группе наилучшее ($R^2 = 0.947$, $RMSE = 11.0$ м.д.).

В то же время, среди этой группы имеется несколько комплексов Ni(II) (**29-36**), в которых для некоторых атомов фосфора рассчитанные ХС ЯМР ^{31}P заметно отклоняются от корреляционной прямой независимо от того, включен ли в расчет противоион или нет. Например, для пентакоординированных комплексов $\text{Ni}(\text{PMe}_3)_n\text{Hal}_m$ (**29-33**) рассчитанные ХС для аксиального атома фосфора находятся в заметно более низких полях ($\Delta\delta \approx 20\text{-}40$ м.д.) по сравнению с экспериментальными значениями, в то время как для экваториальных атомов фосфора они достаточно хорошо согласуются с экспериментом ($\Delta\delta < 8$ м.д.). Попытки исправить такое расхождение путем вариации параметров расчета не привели к желаемым результатам. Оказалось, что хотя эти комплексы считаются диамагнитными и для них наблюдается нормальный спектр ЯМР, значения их магнитной проницаемости μ_{eff} несколько выше, чем обычно наблюдается для диамагнитных комплексов. Т.е. это так называемые системы с остаточным парамагнетизмом. Согласно расчетам в этих системах триплетные состояния достаточно близки по энергии к основным синглетным. На основании анализа имеющихся моделей мы пришли к выводу, что оценивать их ХС с высокой точностью пока затруднительно. В то же время, расчет разницы энергий этих состояний может быть использован для надежной дифференциации исследуемой системы как чисто диамагнитной ($\Delta E_{\text{ST}} > 35$ ккал/моль) или как системы с остаточным парамагнетизмом ($\Delta E_{\text{ST}} < 8$ ккал/моль).

Далее были рассмотрены **комплексы на основе π -донирующих лигандов (40-57)**, которые представляют особый интерес так как ХС ЯМР ^{31}P таких ненасыщенных фрагментов варьируются в достаточно широких пределах (от -120 до 161 м.д.), что отражает баланс в электронной структуре такого типа связи (донирование и обратное до-

нирование в рамках модели Дьюара-Чатта-Дункансона (Dewar-Chatt-Duncanson, DCD модель)) и ее зависимость от заместителей как самого π -лиганда, так и вспомогательных лигандов. В конечном итоге тонкий баланс электронной структуры отражается на таких свойствах данных комплексов, как каталитическая активность. Несколько неожиданно, но оказалось, что в целом, за исключением комплекса **57**, расчеты хорошо воспроизводят экспериментальные данные ($R^2 = 0.992$, $RMSE = 5.9$ м.д.).

Прежде чем перейти к следующему этапу работы, необходимо объяснить причину огромных вылетов для двух комплексов (**37** и **57**), отмеченных выше. Для трехкоординированного комплекса **37**, с одной стороны, расчет дает хорошие оценки для ХС атомов фосфора dtbpe-фрагмента ($\Delta\delta < 7$ м.д.) (dtbpe = 1,2-бис(ди-*трет*-бутилфосфино)этан). Однако, что касается атома фосфора в P=Ni фрагменте, резонирующего в очень низких полях (969.9 м.д.), то хотя теория и воспроизводит такой экстремально низкопольный ХС, он все же занижает его на 20%. Попытка объяснить это разногласие с экспериментом вкладом за счет других конформаций не привели к желаемому результату. Однако, с учетом того, что этот комплекс является достаточно полярной молекулой (7.3 D), для него нельзя исключить влияние растворителя на ХС. Например, согласно расчетам с учетом эффектов среды (PCM) ХС P=Ni атома фосфора должен смещаться в более высокие поля (на 61 м.д.). Кроме того, нельзя также исключать дополнительных вкладов в экранирование за счет высокоспинового состояния, которое для этого комплекса достаточно низко в терминах энергии ($\Delta E_{ST} \sim 8$ ккал/моль). Аналогичным образом можно объяснить некоторое отклонение расчета от эксперимента для P=Ni атомов фосфора ($\Delta\delta < 30$ м.д.) в еще двух трехкоординированных комплексах Ni (**38-39**).

Что касается π -комплекса **57**, то для него была обнаружена максимальная разница между экспериментальными и расчетными ХС ЯМР ^{31}P для RP=PR фрагмента ($\Delta\delta = 366$ м.д.). Расчет ХС ЯМР ^{31}P для возможных конформеров в рамках исходной структуры не дал положительных результатов. После тщательного анализа всех возможных вариантов было сделано предположение, что в растворе, по-видимому, реализуется структура, отличная от предложенной в оригинальной работе [Jones R. A., JACS, 1985, 107, 6424]. Из условий синтеза можно предположить, что реализуется комплекс с дополнительными атомами лития или водорода, которые могли быть упущены из внимания во время проведения РСА. Сравнение параметров ЯМР для таких структурных гипотез показало, что разница между расчетом и экспериментом минимальна ($\Delta\delta < 10$ м.д.) только для изомера с атомами водорода на вторых атомах фосфора (**57a**, Рисунок 2). Более того, расчетные геометрические параметры для комплекса **57a** также значи-

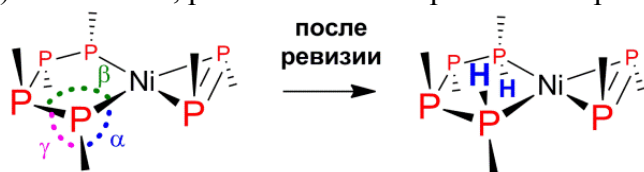


Рисунок 2. - Структура комплекса **57** и **57a**.

тельно лучше согласуются с данными РСА (для ключевых валентных углов разница для **57** $\sim 7-15^\circ$, а для **57a** $< 0.6^\circ$). Согласно нашему анализу, структура **57** должна быть изменена на **57a** (Рисунок 2).

Таким образом, по результатам анализа было установлено, что для нейтральных диамагнитных комплексов Ni на основе σ - и π -лигандов ХС ЯМР ^{31}P можно рассчитать достаточно хорошо, используя PBE0/6-311G(2d,2p)//PBE0/6-31+G(d) комбинацию ($RMSE < 7.0$ м.д., Рисунок 3).

Влияние параметров расчета на качество теоретических ХС ЯМР ^{31}P . После того, как была показана принципиальная возможность расчета ХС ЯМР атомов ^{31}P , непосредственно связанных с металлом в комплексах никеля, в рамках DFT метода мы задались вопросом – а нельзя ли улучшить согласие расчета с экспериментом путем оптимизации параметров расчетного приближения. Для этого были проанализированы

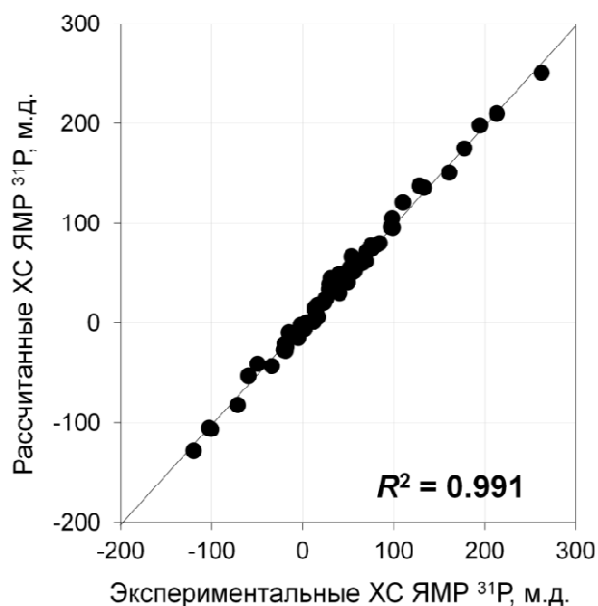


Рисунок 3. - Корреляция рассчитанных (PBE0/6-311G(2d,2p)// PBE0/6-31+G(d)) и экспериментальных ХС ЯМР ^{31}P для нейтральных комплексов Ni на основе σ - и π -донирующих лигандов.

сравнению с PBE0 (Рисунок 4). Функционал B97-2, рекомендуемый для расчета экранирования, также приводит к ухудшению согласия, особенно для π -донирующих атомов фосфора. Кроме того, более широкий ряд функционалов (B3LYP, BP86, PBE, BLYP, KT2) был протестирован на этапе расчета экранирования на более узком ряде σ - и π - комплексов (1, 40, 44, 47-48). Оказалось, что использование функционалов GGA-типа приводит к существенному систематическому отклонению от общей зависимости для ХС ЯМР π -донирующих атомов фосфора (на 40-50 м.д.). Рекомендуемый для расчета ХС GGA-функционал KT2 также приводит к существенному ухудшению согласия ХС ЯМР π -донирующих атомов фосфора. Таким образом, GGA-функционалы плохо подходят для расчета ХС ЯМР ^{31}P в комплексах Ni.

На следующем этапе были протестированы ряд широко применяемых в расчетах БН. Оказалось, что использование корреляционно-согласованных БН Даннинга как на

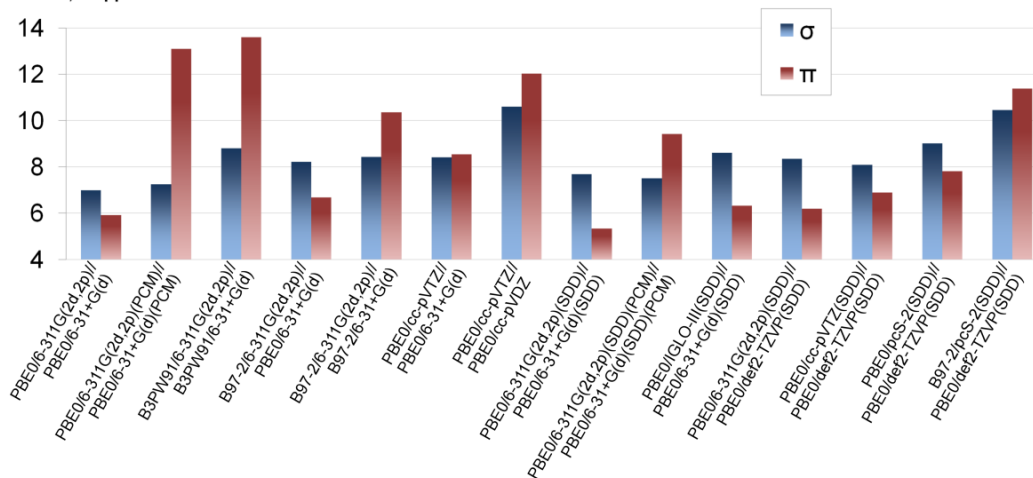


Рисунок 4. - Значения $RMSE$ в зависимости от уровня теории, использованного для нейтральных комплексов Ni на основе σ - и π -лигандов.

основные факторы, влияющие на результаты расчетов. А именно, эффект растворителя, гибкость и полнота волновых функций, тип функционала и кроме того, нельзя также исключать вклада за счет релятивистских эффектов. Так как даже в случае простых органических систем в литературе нет единого мнения относительно предпочтительности того или иного базиса/функционала, мы попытались рассмотреть наиболее популярные и рекомендуемые.

Оказалось, что расчеты с учетом эффектов среды в рамках модели PCM, не приводят к улучшению (Рисунок 4). Использование гибридных функционалов (B3PW91, B97-2) приводит к уменьшению корреляции по

этапе расчета экранирования (PBE0/сс-pVTZ//PBE0/6-31+G(d)), так на обоих этапах (PBE0/сс-pVTZ//PBE0/сс-pVDZ) приводит к ухудшению результатов (Рисунок 4). Применение ряда других базисов, в том числе специально разработанных для расчета экранирования (IGLO-III, pcS-2), не приводит к улучшению согласия с экспериментальными данными, а в ряде случаев даже намного ухудшают результат (Рисунок 4).

В комплексах ПМ нельзя также исключать влияние релятивистских эффектов. Попытка учета скалярного релятивистского вклада в ХС используя Штутгарт/Дрезденский квази-релятивистский псевдопотенциал (SDD) на атоме никеля (PBE0/6-311G(2d,2p)(SDD)//PBE0/6-31+G(d)(SDD)) не привела к улучшению согласия (Рисунок 4). С другой стороны заметных спин-орбитальных релятивистских вкладов, рассчитанных в рамках полностью релятивистского четырех-компонентного матричного формализма Дирака-Кона-Шэма (4c-mDKS), для рассмотренных модельных выявлено не было.

В итоге, улучшить расчетное приближение не удалось. Т.е. оказалось, что тот расчетный протокол, который был оптимизирован для фосфорорганических систем является оптимальным также и для фосфора в комплексах никеля. Таким образом, по результатам проведенного анализа было установлено, что для нейтральных диамагнитных комплексов Ni на основе σ - и π -лигандов ХС ЯМР ^{31}P можно оценить с хорошей точностью используя ряд гибридных функционалов. Наиболее эффективной с практической точки зрения является PBE0/6-311G-(2d,2p)//PBE0/6-31+G(d) ($RMSE < 7$ м.д.) комбинация.

2. Расчеты ХС ЯМР ^{13}C атомов, напрямую связанных с металлом, в комплексах Ni в рамках DFT метода

При анализе комплексов никеля на основе фосфорсодержащих лигандов нельзя исключать варианты координации металла по углерод содержащему фрагменту. Поэтому ХС ЯМР ^{13}C этих атомов могли бы быть также использованы для анализа структуры комплексов. Однако, на сегодняшний день есть только отдельные примеры оценок ХС ЯМР ^{13}C на очень ограниченном типе систем и нет универсального подхода для неэмпирического расчета ХС ЯМР атомов ^{13}C , непосредственно участвующих в координации с никелем.

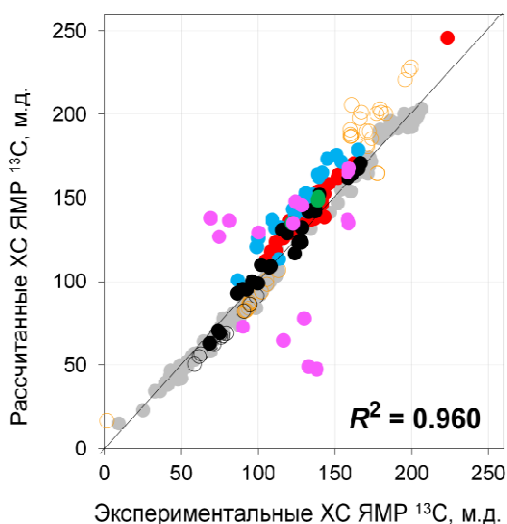


Рисунок 5. - Корреляция рассчитанных (PBE0/6-31G(d)//PBE0/6-31G(d)) и экспериментальных ХС ЯМР ^{13}C для модельных комплексов Ni.

Для оценки качества расчетного приближения для анализа ХС ЯМР ^{13}C в качестве моделей были использованы диамагнитные комплексы никеля на основе практически всех известных типов лигандов с координацией атома углерода по атому Ni (в том числе карбенов, фосфинов, дииминов, циклопентадиенидов, ароматических систем, алкинов, алкенов и карбониллов; 157 комплексов, всего 316 экспериментальных значений ХС ЯМР ^{13}C). Для начала расчеты были проведены с использованием простой комбинации PBE0/6-31G(d)//PBE0/6-31G(d), которая показала свою надежность для расчета ХС ЯМР ^{13}C в органических системах.

Оказалось, что в большинстве случаев рассчитанные ХС ЯМР ^{13}C достаточно неплохо согласуются с экспериментальными данными (Рисунок 5). В

тоже время, имеется несколько случаев сильного расхождения расчета с экспериментом (● на Рисунке 5), которое, как было показано позже, обусловлено "ошибочным" приписанием сигналов в литературе. Также имеется ряд примеров с систематическими отклонениями ХС, а именно: для некоторых атомов углерода в η^2 -C≡C связи расчет переоценивает ХС на 20-30 м.д. (●, ●, ●, ● на Рисунке 5), в то время как противоположное наблюдается для η^2 -C=C атомов углерода, где происходит недооценка ХС на 5-8 м.д. (○ на Рисунке 5). Также, ожидаемо согласие между рассчитанными и экспериментальными данными несколько хуже для структурно менее определенных в растворе "лабильных" комплексов, которые в твердой фазе склонны к координированию молекулы растворителя и/или ассоциируются с противоионами (○ на Рисунке 5).

Оптимизация расчетного приближения. В принципе, отклонение расчетных ХС от экспериментальных может быть обусловлено рядом причин: эффектами среды, вкладом высокоспиновых состояний и недостаточным уровнем теории (функционал/БН). Поэтому, для того чтобы выявить основные факторы, влияющие на качество расчета, из всего набора модельных комплексов были выбраны восемь репрезентативных комплексов (Рисунок 6), среди которых имеются как те, в которых данные предварительного расчета хорошо согласуются с экспериментом, так и комплексы с систематическими отклонениями от корреляционной прямой. Таким образом, на этом "тренировочном" наборе был протестирован целый ряд расчетных приближений с систематической вариацией БН (6-31G(d), 6-31G(2d), 6-31+G(d), 6-31+G(2d), 6-31+G(d,p), 6-311G(d), 6-311G(2d,2p), 6-311+G(2d), 6-311++G(2d,2p), cc-pVDZ, aug-cc-pVDZ cc-pVTZ, TZV, TZVP, pcS-2, IGLO-III) и функционалов (PBE0, BP86, BLYP, OPBE, B3PW91, B3LYP, B97-2).

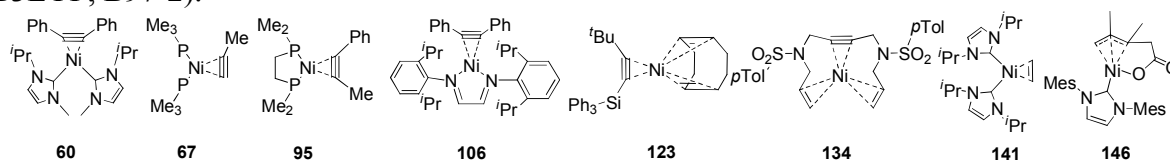


Рисунок 6. - "Тренировочный" набор модельных комплексов.

В первую очередь для "тренировочного" набора модельных комплексов было проанализировано влияние эффектов среды на ХС. Оказалось, что расчеты с учетом растворителя в рамках РСМ модели не приводят к улучшению согласия (PBE0/6-31G(d) $R^2=0.976$ (вакуум) vs. $R^2=0.969$ (PCM)).

На следующем шаге мы тщательно проанализировали влияние БН на обоих этапах расчета: оптимизации геометрии и расчете экранирования. На **этапе оптимизации геометрии** БН варьировался от простого, с одной поляризационной функцией на тяжелых атомах (6-31G(d)), до достаточно гибкого, с поляризационными и диффузными функциями на всех атомах (6-311++G(2d,2p)) (Рисунок 7а). При этом ХС рассчитывался на заведомо высоком уровне (6-311G(2d,2p)). Оказалось, что наибольшему эффекту приводит добавление диффузной функции в БН (6-31+G(d)). Наилучший R^2 на этапе оптимизации геометрии достигается при использовании БН 6-311+G(2d).

Интересно отметить, что, за исключением **106** (для него как для других систем отклонение от общей тенденции уменьшается, но в меньшей степени), проблема систематической переоценки ХС C≡C атомов углерода и недооценка сдвигов C=C атомов углерода начинает корректироваться уже при переходе от БН 6-31G(d) к 6-31+G(d) на этапе оптимизации геометрии. Это означает, что диффузные функции критически важны для корректного описания электронной структуры комплексов, основанных на лигандах с C=C и C≡C фрагментами. В связи с этим возникает вопрос: связано ли это с наличием диффузных функций на атомах лиганда или на металле? Поэтому были проведены дополнительные расчеты со "смешанными" БН, т.е. когда диффузные функции

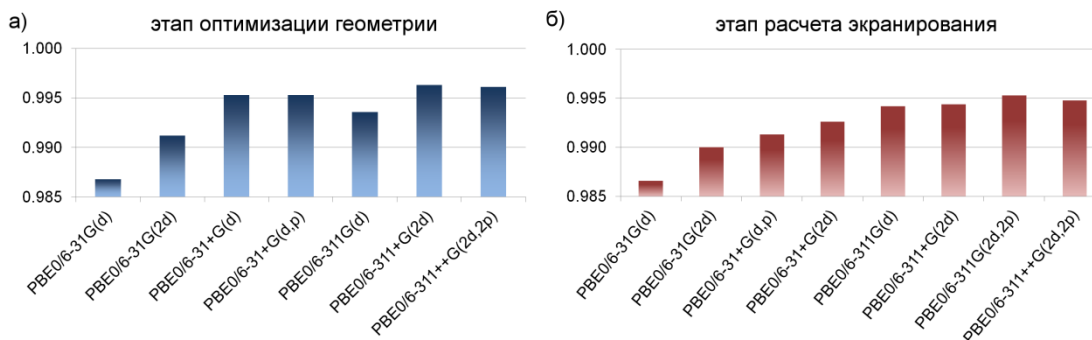


Рисунок 7. - Зависимость R^2 для "тренировочного" набора комплексов от БН, использованных на этапе а) оптимизации геометрии (расчет экранирования на уровне PBE0/6-311G(2d,2p)) и б) расчета экранирования (оптимизация геометрии на уровне PBE0/6-31+G(d)).

имеются только на металле или на атомах лигандов. Оказалось, что наличие диффузных функций важно именно на металле, особенно для комплексов, в которых лиганд координируется на металл через кратную связь.

На следующем этапе аналогичным образом было проанализировано влияние параметров приближения на **этапе расчета экранирования**. Оказалось, что в целом, на этом этапе наблюдаются аналогичные эффекты, как и на предыдущем, хотя и несколько менее выраженные. А именно, по мере увеличения гибкости БН происходит постепенное улучшение коэффициента корреляции (Рисунок 7б). Наиболее заметным является переход от дважды- к трижды-расщепленному БН ($R^2=0.987$ vs. $R^2=0.994$). Для любого уровня оптимизации геометрии наивысшие R^2 наблюдаются при использовании БН 6-311G(2d,2p) (Рисунок 7б).

Таким образом, наилучшая корреляция между расчетными и экспериментальными ХС ЯМР ^{13}C достигается при использовании БН 6-311G(2d,2p) на этапе расчета экранирования и БН 6-311+G(2d) на этапе оптимизации геометрии ($R^2=0.996$). С практической же точки зрения с учетом небольшой разности в коэффициентах корреляции на ресурсоемком этапе оптимизации геометрии можно использовать БН дважды-расщепленного качества с обязательным включением диффузной функции (6-31+G(d)).

Следующим шагом, были рассмотрены **другие популярные функционалы и БН**, в том числе специально рекомендованные для расчета магнитных свойств. Оказалось, что расчеты с использованием функционалов GGA-типа (BP86, BLYP и OPBE) приводят к меньшим коэффициентам корреляции ($R^2=0.984$, 0.992, 0.976, Рисунок 8а). А именно, применение таких функционалов приводит к недооценке ХС в системах с N-гетероциклическими карбенами (до 13 м.д.) и, наоборот, переоценке в комплексах с π -донирующими лигандами (**141** и **146**) (до 14 м.д.). В то же время расчеты с использованием гибридных функционалов (B3PW91, B3LYP и B97-2) приводят к сравнимыми со значениями для PBE0 высокими коэффициентами корреляции ($R^2=0.995$, 0.996, 0.996, Рисунок 8а). Таким образом, как и в случае расчетов ХС ЯМР ^{31}P , GGA-функционалы имеют явные ограничения при расчете ХС ЯМР для нескольких типов атомов углерода.

Затем было проанализировано влияние типа БН на качество расчета. Оказалось, что использование аналогичных по качеству БН Даннинга (cc-pVDZ, cc-pVTZ) приводит к сравнимым коэффициентам корреляции (Рисунок 8б). Применение БН Алриха (TZV) также приводит к хорошим коэффициентам корреляции, хотя добавление поляризационных функций (TZVP) на обоих этапах расчета приводит к ухудшению согласия (Рисунок 8б). Для улучшения качества расчета ХС, также были протестированы БН IGLO-III и pcS-2, которые специально разработаны и рекомендуются именно для расчетов магнитных свойств. Оказалось, что при использовании БН IGLO-III на этапе расче-

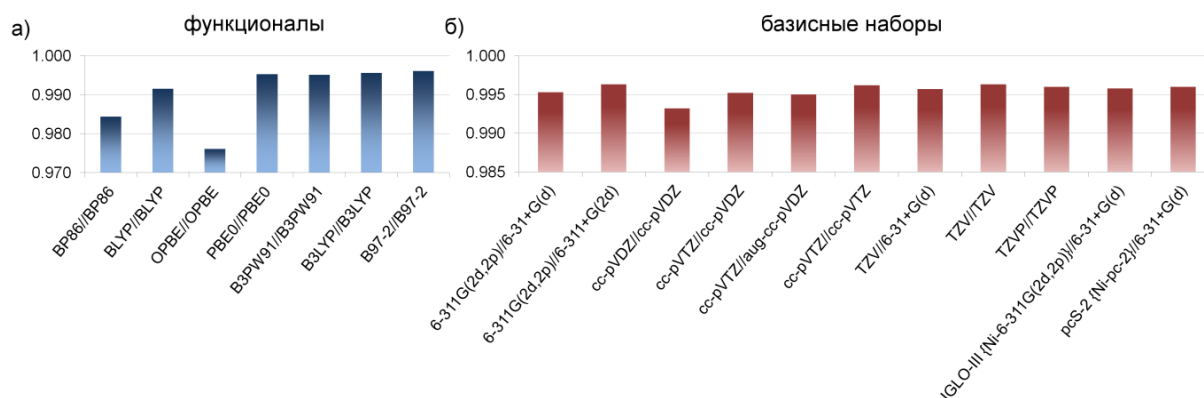


Рисунок 8. - Зависимость R^2 для "тренировочного" набора от а) типа функционала (6-311G(2d,2p)//6-31+G(d)) и б) базисного набора (PBE0//PBE0).

та ХС R^2 несколько хуже, а БН Дженсена (pcS-2) дают результат, сравнимый с "оптимальной" комбинацией с БН Попла (Рисунок 8б).

Таким образом, для "тренировочного" набора БН Даннинга, Алриха, IGLO-III и Дженсена показывают результаты примерно на одном уровне с оптимальными комбинациями на основе БН Попла. Однако с точки зрения общего количества функций БН Даннинга, IGLO-III и Дженсена довольно "тяжелы", что приводит к огромному увеличению необходимых вычислительных ресурсов, и как следствие на практике могут возникнуть проблемы при работе с относительно большими системами. Кроме того, БН IGLO-III и Дженсена были разработаны только для элементов первых двух периодов. В то же время, БН Алриха достаточно "легкие" и доступны для широкого набора элементов. Таким образом, с учетом всего выше рассмотренного, перспективным для тестирования на более широком наборе модельных систем выглядят две комбинации, основанные на БН Попла (PBE0/6-311G(2d,2p)//PBE0/6-31+G(d)) и Алриха (PBE0/TZV//PBE0/TZV).

На следующем этапе перспективные комбинации были протестированы на всем наборе модельных комплексов за исключением случаев с "ошибочным" приписанием. В целом, комбинация PBE0/6-311G(2d,2p)// PBE0/6-31+G(d) приводит к значительному увеличению коэффициента корреляции ($R^2=0.976$) по сравнению с начальным приближением ($R^2=0.960$, PBE0/6-31G(d)//PBE0/6-31G(d)). Важно, что для большинства комплексов с η^2 -C \equiv C и η^2 -C=C типом координации улучшается согласие расчета с экспериментом, и они попадают на общую с остальными комплексами линейную зависимость.

Единственным исключением являются алкиновые комплексы с дииминовыми лигандами (● на Рисунке 9). Хотя для них также наблюдается улучшение, однако они все еще не "идеально" укладываются в общую зависимость. После тщательного анализа был сделан вывод, что это отклонение может быть обусловлено влиянием высокоспиновых состояний, которые значительно ближе по энергии к основному состоянию (в среднем $\Delta E_{ST} < 10$ ккал/моль), чем в других комплексах с η^2 -C \equiv C координацией ($\Delta E_{ST} > 35$ ккал/моль).

Ожидается согласие несколько хуже для структурно менее определенных "лабильных" комплексов, которые в твердой фазе скоординированы с растворителем и/или противоионом ($R^2 = 0.934$, для "лабильных" комплексов **195-214**). Однако, в растворе такие комплексы могут существовать в диссоциированной форме или в равновесии. В пользу этого служит тот факт, что при проведении расчетов без противоиона и/или растворителя ХС ЯМР ^{13}C значительно лучше коррелируют с экспериментом ($R^2 = 0.990$,

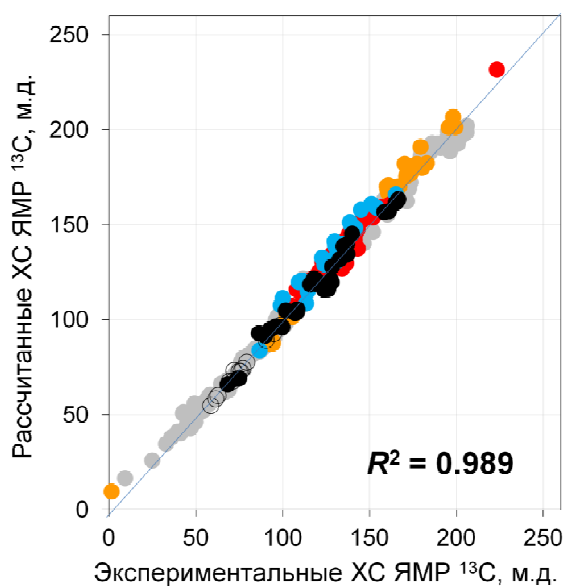


Рисунок 9. - Корреляция рассчитанных (PBE0/6-311G(2d,2p)//PBE0/6-31+G(d)) и экспериментальных ХС ЯМР ^{13}C для всех модельных соединений.

● на Рисунке 9). То есть для таких комплексов разумную оценку ХС ЯМР ^{13}C можно получить, если проводить расчеты без противоиона или растворителя.

Таким образом, между расчетными и экспериментальными значениями наблюдается зависимость близкая к линейной ($R^2 = 0.989$, без учета комплексов с "ошибочным" приписанием), но из-за систематической ошибки, присущей подходам на основе DFT метода, количественное согласие не идеально, особенно в низкопольной области, где расхождение достигает 20 м.д. Однако, эту ошибку можно легко минимизировать с помощью проведения процедуры линейной коррекции, что в конечном итоге позволяет достичь среднеквадратической ошибки $RMSE = 4.6$ м.д.

Комплексы с "ошибочным" приписанием. В ходе предварительного анализа было обнаружено, что для нескольких комплексов наблюдается очень плохое согласие расчета с экспериментом (● на Рисунке 5). Поэтому эти случаи (Рисунок 10) с "ошибочным" приписанием пока были исключены из анализа. Теперь, имея надежный метод расчета ХС ЯМР ^{13}C , можно обосновать наши подозрения для них. Действительно, детальный анализ расчетных и экспериментальных данных для этих комплексов и для родственных соединений позволил нам прийти к заключению, что при интерпретации данных ЯМР ^{13}C были допущены ошибки.

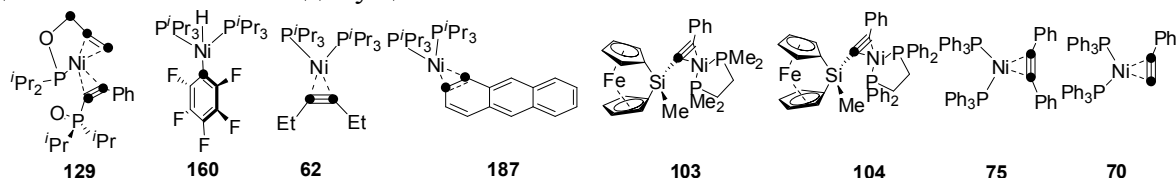


Рисунок 10. - Структуры комплексов с "ошибочным" приписанием (проблемные атомы углерода выделены).

Например, для комплекса **129** (Рисунок 11а) ключевые сигналы ^{13}C были неправильно приписаны. А именно, ХС ЯМР ^{13}C в $\text{PhC}\equiv\text{CP}(\text{O})\text{R}_2$ и $\text{R}_1\text{OCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ фрагментах сильно различаются, и авторы [Нао J., *Angew. Chem.*, 2014, 126, 3282], по-видимому, сделали отнесение путем сравнения с данными для исходных лигандов (Рисунок 11б). Однако при комплексообразовании ХС атомов углерода, непосредственно связанных с никелем, в этих лигандах сильно изменяются и сдвигаются в противоположных направлениях (Рисунок 11б). Таким образом, если сделать ревизию отнесения сигналов, то наблюдается отличная корреляция между рассчитанными и экспериментальными ХС ЯМР ^{13}C (Рисунок 11в).

В комплексах **62** и **160**, сигналы свободных лигандов были ошибочно приняты за искомые сигналы образовавшихся комплексов. В комплексах **70**, **75**, **103**, **104**, и **187**, вероятнее всего, некоторые искомые сигналы не были экспериментально обнаружены

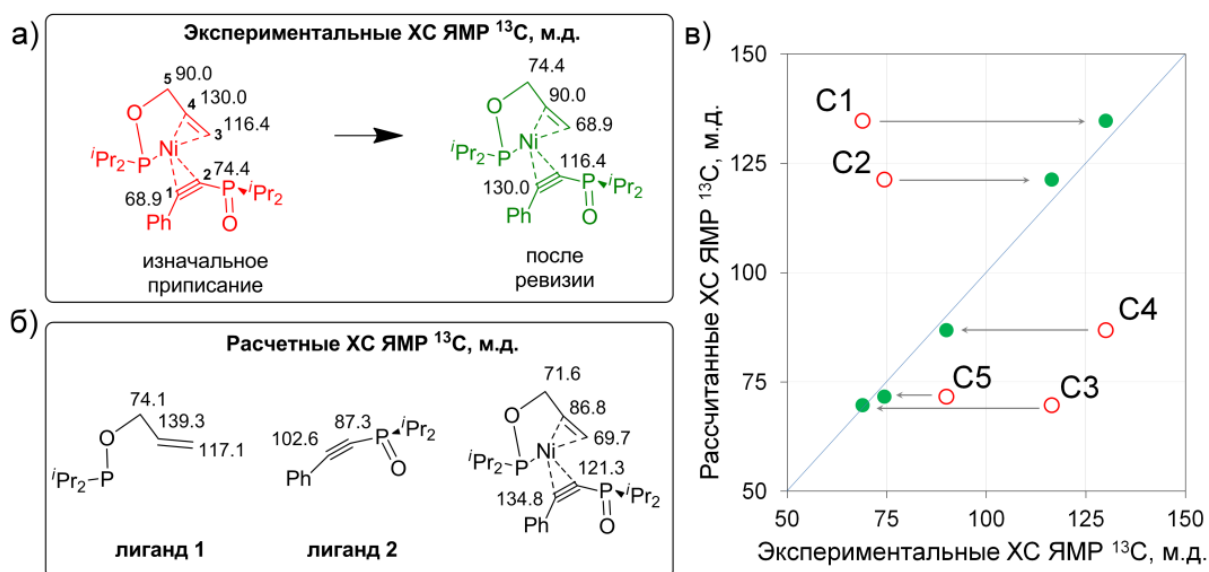


Рисунок 11. - Структура комплекса **129** и исходных лигандов с а) экспериментальными и б) рассчитанными ХС ЯМР ^{13}C (м.д.). в) Корреляция рассчитанных и экспериментальных ХС ЯМР ^{13}C для **129** (○ – исходное приписание, ● – после ревизии).

из-за низкого отношения сигнал/шум (большое количество КССВ) или из-за того, что были перекрыты сигналом растворителя.

Таким образом, при интерпретации данных ЯМР для комплексов Ni надежнее полагаться на неэмпирические расчеты ХС ЯМР ^{13}C , чем руководствоваться на первый взгляд кажущимися логичными закономерностями. И самое главное, причина сильного отклонения расчетных ХС ЯМР ^{13}C от экспериментальных в выше приведенных случаях обусловлена не ограничениями теоретического подхода, а неточностью в интерпретации экспериментальных данных.

Анализ расчетных ХС ЯМР ^{13}C с использованием различных БН и функционалов на "тренировочном" наборе комплексов никеля показал, что перспективной также выглядит комбинация PBE0/TZV//PBE0/TZV. Поэтому были проведены расчеты с ее использованием для всех модельных комплексов. Оказалось, что в целом расчет на этом уровне хорошо воспроизводит эксперимент для абсолютного большинства соединений ($R^2=0.988$, без учета комплексов с "ошибочным" приписанием). Основные проблемы те же, что и при использовании комбинации с БН Попла. А именно, небольшое систематическое отклонение наблюдается для $\eta^2\text{-C}\equiv\text{C}$ атомов углерода в дииминальных комплексах (на 7-10 м.д.). При использовании комбинации PBE0/TZV//PBE0/TZV также наблюдается переоценка рассчитанных ХС в слабopольной области, которая легко минимизируется с помощью проведения эмпирической линейной коррекции ($RMSE = 4.5$ м.д.). В целом, качество расчетов с использованием комбинации PBE0/TZV//PBE0/TZV достаточно хорошее и сравнимо с комбинацией с БН Попла ($RMSE = 4.5$ м.д. vs. 4.6 м.д.). Поэтому ее также можно рекомендовать для широкого использования.

Почему GGA функционалы плохо работают в случае комплексов Ni на основе ННС-карбенов и π -систем? Для расчетов нередко рекомендуются функционалы GGA-типа из-за своей экономичности, а некоторые из них даже считаются особенно подходящими для расчета магнитных свойств (например KT2). Однако, в ходе анализа мы обнаружили, что применение этих функционалов приводит к завышению экранирования для атомов углерода, непосредственно связанных с никелем в ННС лигандах и занижению для π -донирующих атомов углерода в $\eta^2\text{-C}\equiv\text{C}/\text{C}=\text{C}$ системах. Поэтому возни-

кает серьезный вопрос о применимости таких функционалов для расчетов ХС ЯМР в комплексах Ni.

Чтобы выяснить причину такой фундаментальной разницы между результатами расчетов для функционалов GGA-типа и гибридных, мы проанализировали расчеты с их использованием (GGA: BP86, OPBE и гибридные: PBE0, B97-2) и пришли к выводу, что, во-первых, критическим является этап расчета ХС, а тип функционала на этапе оптимизации геометрии практически не влияет на коэффициент корреляции. Во-вторых, мы обнаружили, что при использовании GGA функционалов разница энергий между ВЗМО и НСМО примерно вдвое меньше, по сравнению с гибридными.

Согласно теории, в экранировании атомов π -систем преобладает парамагнитный член, который возникает в результате взаимодействия занятых и вакантных МО под действием внешнего магнитного поля, а его величина обратно пропорциональна разнице энергий между задействованными орбиталями. Если как меру этой разницы принять разницу энергий ВЗМО-НСМО, то ее недооценка при использовании для расчета GGA функционалов приводит, соответственно, к переоценке парамагнитной составляющей константы экранирования атомов углерода в π -системах. В случае sp^3 -атомов углерода преобладающим в ХС является диамагнитный вклад. Он в большей степени ассоциируется с экранированием, связанным с внутренними орбиталями, и в большей степени зависит от основного состояния молекулы, которое менее чувствительно к используемым при его расчете приближениям. Поэтому явных проблем или артефактов в таких системах не наблюдается.

Таким образом, ХС ЯМР атомов углерода, непосредственно связанных с никелем, можно рассчитать в рамках DFT метода с использованием гибридных функционалов. Для получения более точных результатов необходимо использовать комбинацию PBE0/6-311G(2d,2p)//PBE0/6-311+G(2d). С практической точки зрения можно рекомендовать приближения PBE0/6-311G(2d,2p)//PBE0/6-31+G(d) и PBE0/TZV//PBE0/TZV.

3. Структура и динамика комплексов никеля с 1-алкил-1,2-дифосфолами

Теперь, имея надежный инструмент для оценки ХС ЯМР в комплексах никеля, можно перейти и к основной проблеме - анализу структурного разнообразия в комплексах на основе 1,2-дифосфолов, в которых благодаря π -системам и двум НЭП атомов фосфора может осуществляться целый ряд типов координации с металлом (Рисунок 12), спектральные характеристики которых не всегда очевидны.

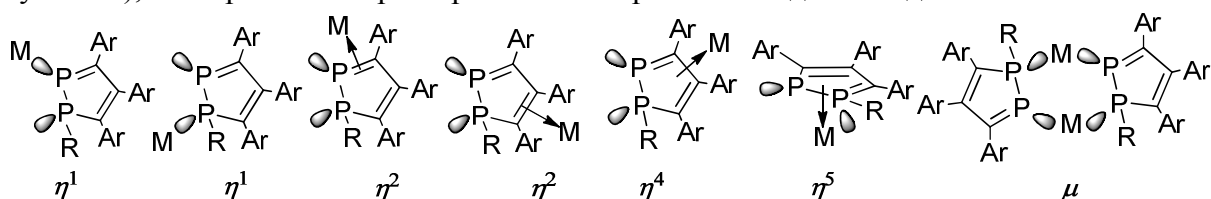
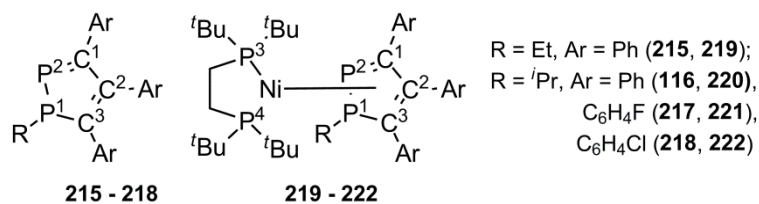


Рисунок 12. - Возможные типы координации Ni с 1-алкил-1,2-дифосфолами.

Чтобы получить детальное представление о структурном разнообразии таких систем в растворе был проведен комплекс ЯМР-экспериментов с вариацией температуры и квантово-химических расчетов для ряда модельных комплексов никеля (219-222, Рисунок 13) на основе дифосфинового лиганда dtbpe (dtbpe = 1,2-бис(ди-*трет*-бутилфосфино)этан) с 1-алкил-1,2-дифосфолами (215-218, Рисунок 13)².

Результаты ЯМР-экспериментов. Полное установление структуры соединений было выполнено с помощью ряда 1D/2D корреляционных ЯМР-экспериментов (¹H, ³¹P {¹H}, ¹³C {¹H}, ¹³C DEPT, ¹H-¹H/³¹P-³¹P COSY, ¹H-¹³C HSQC, ¹H-¹³C/¹H-³¹P HMBC). Химическая структура комплексов была установлена практически "напрямую" с помощью

² Синтез комплексов - к.х.н. Ганушевич Ю.С., д.х.н. Милуков В.А.



R = Et, Ar = Ph (**215**, **219**);
 R = *i*Pr, Ar = Ph (**116**, **220**),
 C₆H₄F (**217**, **221**),
 C₆H₄Cl (**218**, **222**)

Рисунок 13. - Структура 1-алкил-1,2-дифосфолов **215-218** и комплексов Ni на их основе **219-222**.

корреляционных ЯМР - экспериментов. Сначала на основании двумерных экспериментов ¹H-¹H COSY, ¹H-¹³C HSQC, ¹H-¹³C и ¹H-³¹P HMBC была установлена структура

(dtbpe)Ni и 1-алкил-1,2-дифосфольного фрагментов. Задача приписания атомов углерода дифосфольного цикла была решена с помощью измерений ядерного эффекта Оверхаузера (ЯЭО) между P₁-R заместителем и вицинальными ароматическими протонами, далее шаг за шагом были приписаны три ароматические системы и затем, на основании ¹H-¹³C HMBC корреляций, соотнесли соответствующие гетероциклические атомы. Так как, в одномерном спектре сигналы гетероциклических атомов углерода плохо видны из-за ССВ с фосфором, дополнительно были проведены эксперименты с тройным резонансом, с одновременной развязкой от ¹H и ³¹P (например, для **219**, Рисунок 14г). Далее связь между (dtbpe)Ni и 1-алкил-1,2-дифосфольным фрагментами была доказана

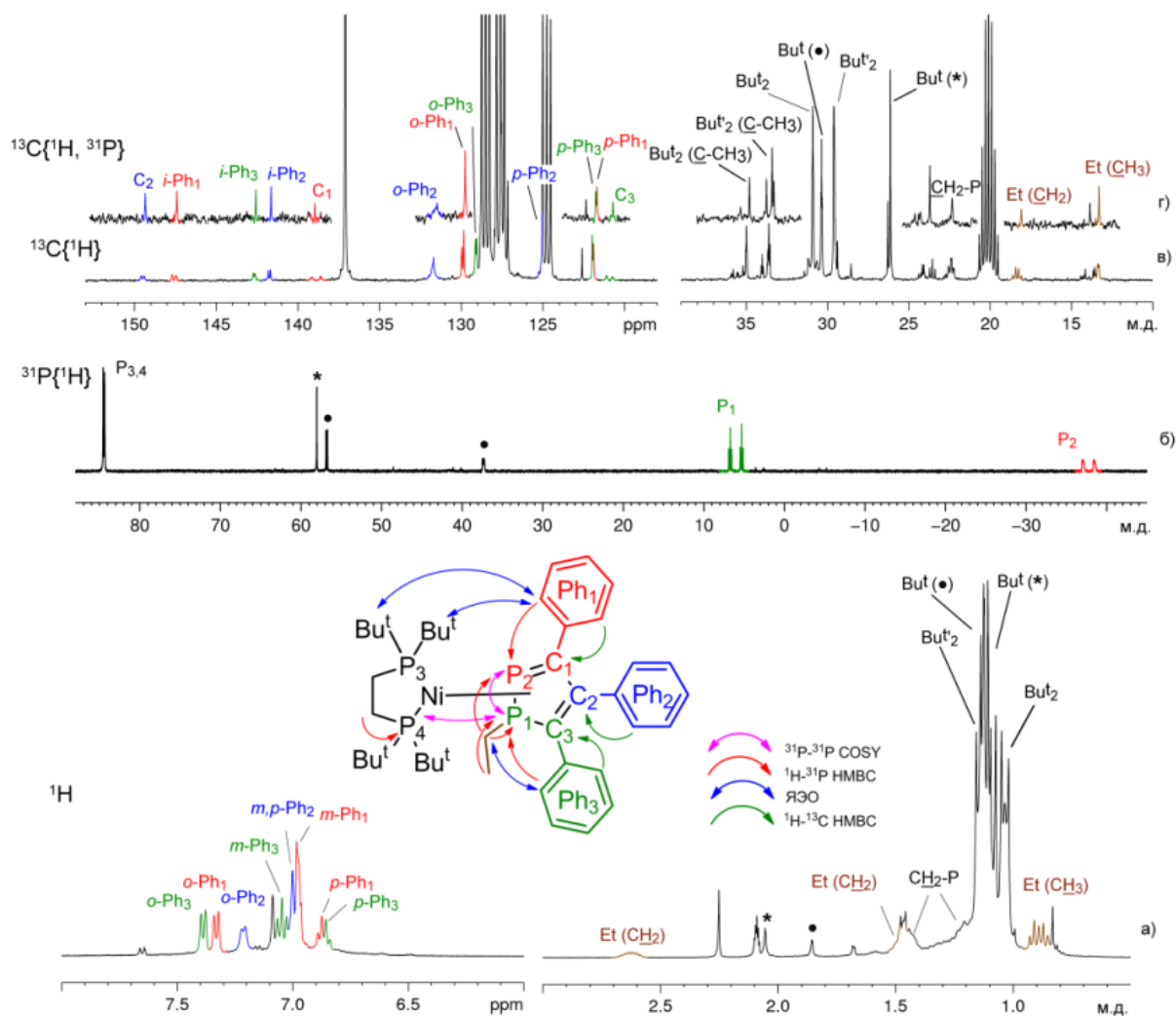


Рисунок 14. - Структура комплекса **219** с основными ЯМР-корреляциями и фрагменты спектров ЯМР ¹H (а), ³¹P{¹H} (б), ¹³C{¹H} (в) и ¹³C{¹H, ³¹P} (г) в толуоле-*d*₈ при T=303 K (сигналы примесей помечены как: ● - ^tBu₂P(O)-CH₂CH₂P^tBu₂, * - ^tBu₂P(O)CH₂CH₂P(O)^tBu₂).

с помощью ^{31}P - ^{31}P COSY корреляций, позволив соединить эти два фрагмента в единое целое. Таким образом, была установлена структура всех комплексов и сделано точное приписание всех сигналов.

В целом, значения большинства ХС ЯМР ^1H , ^{13}C и ^{31}P находятся в ожидаемых областях (Рисунок 14). Исключение представляет сигнал P_2 , резонирующий в намного более высоких полях, чем должно быть при образовании простых $\text{Ni}(0)$ η^1 - или η^2 -комплексов (например, спектр ЯМР ^{31}P соединения **219** показан на Рисунке 15б и для сравнения спектр свободного лиганда **215** приведен на Рисунке 15а). Обращает на себя внимание тот факт, что при комнатной температуре сигналы атомов от двух половин dtbpe-фрагмента эквивалентны в терминах ЯМР, что говорит о быстром (в шкале времени ЯМР) обмене между ними. Кроме того, в спектрах ЯМР ^{31}P при комнатной температуре наблюдается заметное уширение сигналов от атомов dtbpe-фрагмента. Так, ширина линии $\text{P}_{3,4}$ ($\Delta\nu_{1/2} = 12$ Гц) примерно в 2 раза больше, чем у P_1 ($\Delta\nu_{1/2} = 6$ Гц). Это явное указание на то, что в этих системах может протекать обменный процесс и его барьер может оказаться достаточно высоким, чтобы быть замедленным в шкале времени ЯМР при умеренно низких температурах.

Для того чтобы получить представление о возможном обменном процессе, были проведены ЯМР-эксперименты с вариацией температуры. Так, наиболее заметные изменения наблюдались в спектрах ЯМР ^{31}P и, в меньшей степени, для гетероциклических атомов углерода в спектрах ЯМР ^{13}C . Во-первых, при понижении температуры для сигнала атомов фосфора $\text{P}_{3,4}$ примерно при 233 К наблюдается коалесценция (Рисунок 15в), и при дальнейшем понижении температуры для этих атомов фосфора наблюдались два сигнала с отличной от изначальной мультиплетностью. Важно, что изменяется и мультиплетность сигнала атома P_1 . Таким образом, один динамический процесс удается замедлить в шкале времени ЯМР. Во-вторых, понижение температуры (до 193 К) приводит к сильнопольному сдвигу P_2 (например, для **219** на Рисунке 15в), что может говорить о наличии второго обменного процесса в системе. Важно, что сигналы углерода 1-алкил-1,2-дифосфола также заметно изменяются с температурой, указывая на то, что динамические процессы влияют и на их ХС.

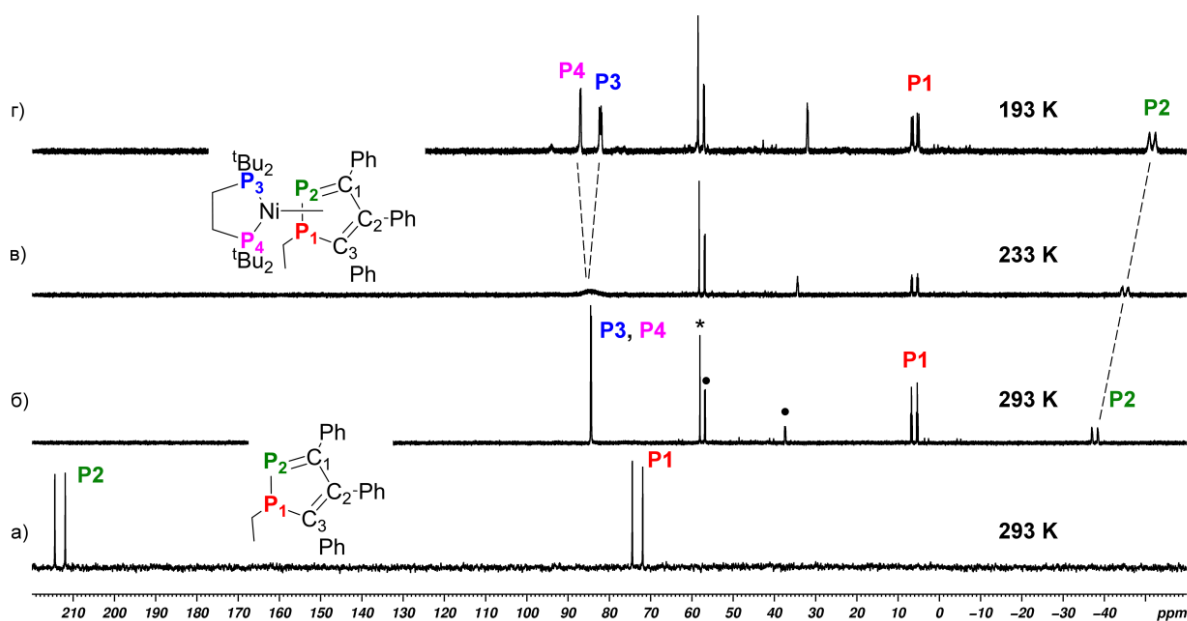


Рисунок 15. - Спектры ЯМР ^{31}P 1-этил-1,2-дифосфола **215** (а) и комплекса **219** в толуоле- d_8 при различных температурах (б-г) (• - $^t\text{Bu}_2\text{P}(\text{O})\text{-CH}_2\text{CH}_2\text{P}^t\text{Bu}_2$, * - $^t\text{Bu}_2\text{P}(\text{O})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{P}(\text{O})^t\text{Bu}_2$).

Таким образом, наблюдаемые с понижением температуры изменения в спектрах указывают на наличие как минимум двух процессов: "медленный", приводящий к взаимному обмену двух половин dtbpe-фрагмента, и "быстрый" процесс обмена между как минимум двумя формами, в которых магнитное окружение гетероциклических атомов, в особенности атома P₂, существенно различается. К сожалению, вывод о тонком строении данных комплексов и внутримолекулярной динамике в растворе не может быть сделан только на основании экспериментальных данных. Поэтому для детального анализа возможных структур и их параметров ЯМР были привлечены квантово-химические расчеты ХС ЯМР.

Результаты DFT-расчетов. В целом, для таких комплексов из-за различных способов координирования с 1-алкил-1,2-дифосфорным кольцом (dtbpe)Ni фрагмента может реализоваться целый ряд изомерных форм (Рисунок 12). Так, согласно расчетам, некоторые из этих форм, а именно с координацией по P₂ и по связям P₁-C₃, P₂-C₁ и P₁-P₂, соответствуют минимумам на поверхности потенциальной энергии (ППЭ). Интересно, что для η²-изомера с координацией по связи P₁-P₂, имеется две стабильные формы с плоско-квадратной (*SP-1*) и искаженно-тетрагональной (*DT*) геометрией (Рисунок 16а-б) с небольшой разницей в энергии между ними. В то время как другие изомеры заметно выше по энергии (ΔE ~ 5-24 ккал/моль), а формы с координацией по P₁ и по связи C₁-C₂ вообще не соответствуют энергетическим минимумам.

Электронное строение этих форм существенно различается между собой, что в свою очередь должно отразиться на их параметрах ЯМР, в особенности на атомах гетероциклического кольца. И действительно, расчет для этих форм свидетельствует, что ХС ЯМР атомов ¹³C и ³¹P сильно варьируются в зависимости от изомера, в особенности для атома P₂ (от 220 м.д. до -127 м.д., Рисунок 16). Однако, в рамках только одной изомерной структуры ни для одного варианта согласия с экспериментом не наблюдается. Таким образом, совместный анализ рассчитанных ХС ЯМР ¹³C и ³¹P позволил прийти к выводу, что экспериментальные ХС для этих комплексов никеля можно объяснить только равновесием двух форм с η²-типом координации 1-алкил-1,2-дифосфола по P-P связи в растворе: плоско-квадратной (*SP-1*) и искаженно-тетрагональной (*DT*). При комнатной температуре заселенности этих форм близки, и как следствие ХС атома P₂ имеет промежуточное значение. Понижение температуры смещает равновесие в сторону изомера *SP-1*, в результате сигнал атома P₂ сдвигается в более высокое поле.

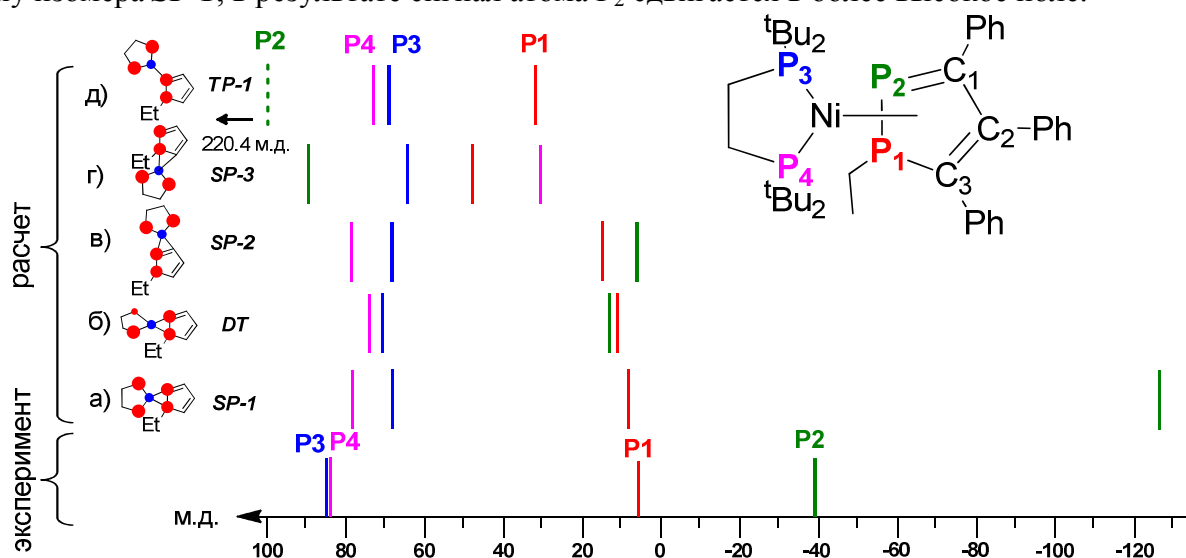


Рисунок 16. - Схематическое изображение основных изомеров комплекса **219** (*SP-1*, *DT*, *SP-2*, *SP-3*, *TP-1*) с соответствующими расчетными ХС ЯМР ³¹P. Ниже схематично приведен экспериментальный спектр ЯМР ³¹P для **219**.

Еще одним аргументом в пользу выше изложенной гипотезы служат результаты анализа ППЭ при вращения фрагмента (dtbpe)Ni, которое приводит к переходу одного изомера в другой и далее к превращению в структуру, в которой (dtbpe)Ni инвертируется. Оказалось, барьер перехода из плоско-квадратной формы (*SP-1*) к искаженно-тетрагональной (*DT*) относительно низкий (2.5 ккал/моль). Далее имеется второй более высокий барьер (9.6 ккал/моль), соответствующий переходу к форме с инвертированными атомами P₃ и P₄, который удалось замедлить в эксперименте. Примечательно, что расчетная величина барьера близка к найденной экспериментально из анализа полной формы линии ($\Delta G^{\ddagger}_{233} = 9.8$ ккал/моль).

Таким образом, эти комплексы в растворе находятся в равновесии двух изомерных форм. Обе формы формально представляют собой структуры, в которых P₁-P₂ связь 1-алкил-1,2-дифосфола координирована с никелем по η²-типу. При этом взаимная ориентация дифосфольного цикла и плоскости dtbpe-фрагмента в этих изомерах различна: в *SP-1* двугранный угол (P₁-P₂)/(P₃-P₄) составляет около 0°, а во второй форме (*DT*) этот межплоскостной угол составляет около 50-55° (Рисунок 17).

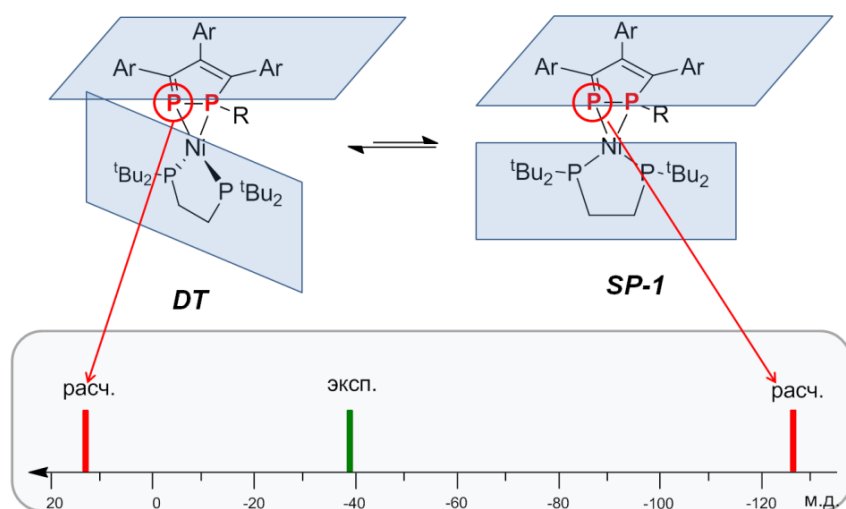


Рисунок 17. - Равновесие двух изомерных форм (*DT* и *SP-1*) комплексов **219-222** и схематическое изображение экспериментального и расчетных спектров ЯМР ³¹P для атома P₂ для обоих изомеров.

столь сильное влияние, например на ХС атома фосфора P₂? Для более глубокого понимания природы координационной связи в данных комплексах никеля и получения представления об электронных факторах, управляющих координацией 1-алкил-1,2-дифосфола, была предпринята попытка проведения анализа электронной структуры этих комплексов рядом методов (NBO, граничные орбитали).

Анализ электронной структуры плоско-квадратного и искаженно-тетрагонального изомеров комплекса Ni на основе 1-алкил-1,2-дифосфолов. Для выявления особенностей химической связи был проведен анализ заселенностей естественных орбиталей (NBO). Расчеты проводились на упрощенной модели: ^tBu-группы в [Ni(dtbppe)] фрагменте и Ph-группы в 1-этил-1,2-дифосфольном фрагменте были заменены на метильные группы.

Так, для модели свободного 1-этил-1,2-дифосфола анализ выявил практически идеальную структуру Льюиса с двумя двойными связями и с НЭП на обоих атомах фосфора (Рисунок 18а). Затем были проанализированы два основных изомера. В случае изомера с искаженной тетрагональной геометрией (*DT*) анализ выявил локализованные электронные пары между атомами фосфора лиганда и атомом Ni, однако связь P₂-Ni

На первый взгляд большой разницы в строении этих форм нет. Единственное отличие заключается только в ориентации плоскости (dtbpe)Ni, но это имеет драматический эффект на их параметры ЯМР, что, скорее всего, связано с сильным различием в электронной структуре. Таким образом, возникает вопрос: в чем ключевая разница между этими формами, оказывающее

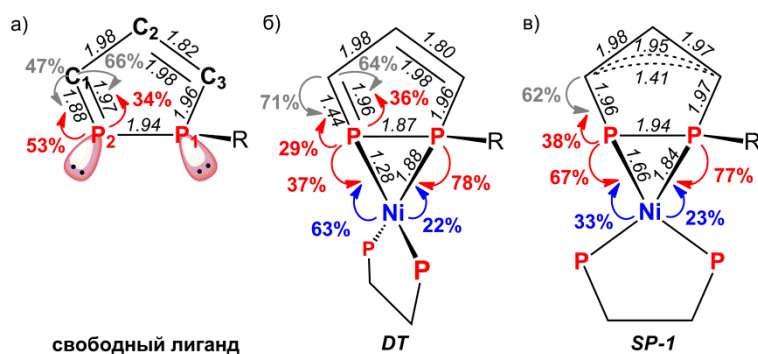


Рисунок 18. - Основные результаты NBO анализа для модели свободного лиганда (а) и двух изомеров *DT* (б) и *SP-1* (в) модели комплекса (dmpe)Ni с 1-этил-1,2-дифосфолом. Приведены заселенности локализованных орбиталей и вклад от каждого из атомов в некоторые из них (в %).

сокой электронной плотностью (~1.7-1.8e, Рисунок 18в). Важно отметить, что связь между атомами P₂ и C₁ идентифицируется как одинарная, в отличие от свободного лиганда и изомера *DT*. По-видимому, электронная плотность связи P₂=C₁ при образовании комплекса переходят в образовавшуюся связь с металлом. Таким образом, в этих двух на первый взгляд похожих изомера электронная структура вокруг атома фосфора P₂ кардинально различается - гибридизация изменяется с $\sigma^2\lambda^3$ на $\sigma^3\lambda^3$.

С другой стороны, дополнительная информация о характере связей в комплексе была получена из анализа граничных орбиталей. Для сравнения сначала были проанализированы орбитали модельного комплекса с бензолом [Ni(η^2 -C₆H₆)(dmpe)] (dmpe = 1, 2-бис(диметилфосфино)этан), который представляет собой классический пример π -комплекса (Рисунок 19а). В соответствии с DCD моделью две последние заселенные МО ответственны за донирование и обратное донирование.

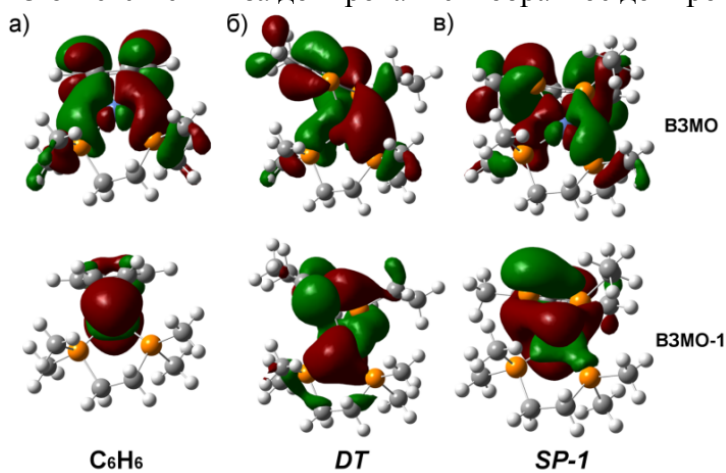


Рисунок 19. - ВЗМО и ВЗМО-1 комплекса [Ni(η^2 -C₆H₆)(dmpe)] (а) и двух изомеров *DT* (б) и *SP-1* (в) модели комплекса (dmpe)Ni с 1-этил-1,2-дифосфолом.

имер представляет собой η^2 -комплекс, на самом деле 1-алкил-1,2-дифосфол служит хелатирующим лигандом, и, следовательно, этот изомер следует определять как координированный по η^1 , η^1 -типу с характерной для тетрагональной геометрии степенью окисления Ni(0) (А, Рисунок 20а).

имеет заметно более низкую электронную плотность (1.28e, Рисунок 18б). В тоже время, в дифосфольном фрагменте, также как в свободном лиганде, анализ выявил две локализованные электронные пары, соответствующие двойной связи между P₂=C₁. Для изомера с плоско-квадратной геометрией (*SP-1*) NBO анализ позволил выявить локализованные электронные пары между обоими атомами фосфора и атомом Ni с вы-

сокой электронной плотностью (~1.7-1.8e, Рисунок 18в). Важно отметить, что связь между атомами P₂ и C₁ идентифицируется как одинарная, в отличие от свободного лиганда и изомера *DT*. По-видимому, электронная плотность связи P₂=C₁ при образовании комплекса переходят в образовавшуюся связь с металлом. Таким образом, в этих двух на первый взгляд похожих изомера электронная структура вокруг атома фосфора P₂ кардинально различается - гибридизация изменяется с $\sigma^2\lambda^3$ на $\sigma^3\lambda^3$.

В случае комплексов с дифосфолами для изомера с искаженной тетрагональной геометрией (*DT*) ВЗМО-1 объединяет *d*-орбитали атома Ni и НЭП обоих атомов фосфора (Рисунок 19б). Кроме того, в отличие от комплекса (dmpe)Ni с C₆H₆, в этом случае ВЗМО несколько делокализована. Таким образом, в этом изомере между металлом и лигандом осуществляется два донорно-акцепторных взаимодействия между НЭП атомов фосфора и *d*-орбиталью никеля. Хотя формально этот изо-

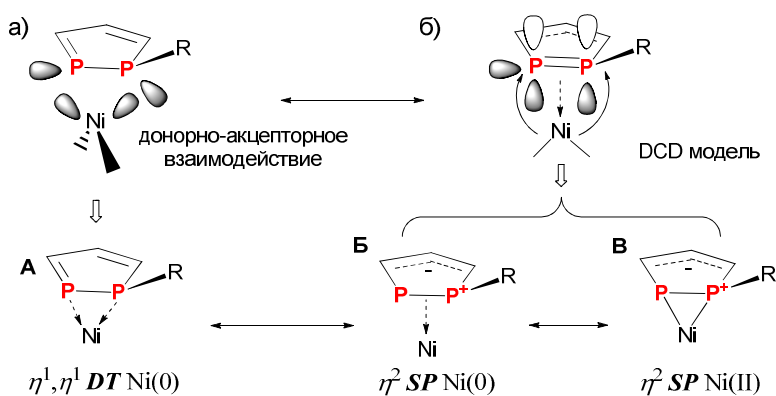


Рисунок 20. - Схематическое изображение доминирующих взаимодействий в комплексах η^1, η^1 -типа (а) и комплексов π -типа (б).

C_6H_6 , предположительно из-за делокализации электронной плотности π -системы двойной связи $P_2=C_1$ лиганда. Таким образом, хотя в свободном лиганде нет π -системы между атомами фосфора, в комплексе она, по-видимому, активируется за счет электронов викальной связи, за счет чего появляется возможность связывания в соответствии с DCD моделью (Б, Рисунок 20б). Согласно этой модели, в зависимости от величины обратного донирования, может доминировать одна из двух резонансных структур: с атомом Ni(0) или Ni(II). Ряд ключевых параметров, таких как сильный высокополюсный сдвиг второго атома фосфора, указывающий на изменение гибридизации, более высокая плотность локализованных электронов связей никель-фосфор по NBO анализу и ряд геометрических параметров говорят в пользу металациклической структуры. В результате, в этом изомере формальная степень окисления может быть определена как Ni(II) (В, Рисунок 20б).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, в рамках проведенного диссертационного исследования были сформулированы следующие **основные результаты и выводы**:

1. ХС ЯМР 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 ХС ЯМР ^{31}P в диамагнитных комплексах Ni является приближение PBE0/6-311G(2d,2p)//PBE0/6-31+G(d) ($RMSE(\delta^{31}P) = 6.3$ м.д.). Явных релятивистских эффектов в ХС ЯМР ^{31}P в комплексах никеля не выявлено. Показано, что GGA функционалы имеют ограничения при расчете ХС ЯМР 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. ХС ЯМР атомов ^{13}C , непосредственно связанных с никелем, можно рассчитать в рамках DFT метода с использованием гибридных функционалов. Наилучшей для расчета ХС ЯМР ^{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) ($RMSE(\delta^{13}C) = 4.6$ м.д.) и PBE0/TZV//PBE0/TZV ($RMSE(\delta^{13}C) = 4.5$ м.д.) комбинации. GGA функционалы имеют ограничения при расчете ХС ЯМР 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. Доминирую-

Более интересная ситуация наблюдается в плоско-квадратном изомере (*SP-I*), в котором ВЗМО и ВЗМО-1 очень похожи (в области связывания) на наблюдаемые орбитали для комплекса (dmpe)Ni с C_6H_6 (Рисунок 19в). Стоит отметить, что в образовавшейся ВЗМО-1 наблюдается очень сильное перекрытие орбиталей если сравнить с аналогичным комплексом с

щий, плоско-квадратный изомер, в котором реализуется η^2 -тип координации по P₁-P₂ за счет электронов вицинальной π -системы C₁-P₂, можно охарактеризовать как фосфометаллацикл со степенью окисления Ni(II). 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 охарактеризовать как координированный по η^1 , η^1 -типу со степенью окисления Ni(0). Эти изомеры отличаются гибридизацией атома P₂, которая изменяется с $\sigma^2\lambda^3$ на $\sigma^3\lambda^3$, что приводит к сильному высокопольному сдвигу его сигнала в спектре ЯМР ³¹P.

Рекомендации и перспективы дальнейшей разработки темы. На примере большого числа комплексов никеля на основе лигандов различного типа была показана возможность с хорошей точностью оценивать ХС ЯМР атомов ³¹P и ¹³C, непосредственно связанных с металлом. Это открывает новые возможности при анализе структуры, динамики и электронных свойств комплексов никеля, что в свою очередь может помочь в рациональном дизайне катализаторов на основе такого типа комплексов. Как следующий этап развития этого направления можно проанализировать возможности и ограничения DFT метода при расчете ХС ЯМР в комплексах других металлов никелевой группы - палладия и платины.

Основные результаты диссертации изложены в следующих публикациях:

Статьи:

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 // *Изв. АН, сер. хим.* – 2019. – Т. 2– С. 374–379.

3. Latypov, S. K. Quantum Chemical Calculations of ³¹P 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 ¹³C 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.

Тезисы докладов:

1. **Кондрашова, С. А.** Структура и динамика комплексов никеля с полидентатными фосфорсодержащими лигандами / С. А. Кондрашова, Ш. К. Латыпов, Ю. С. Ганушевич // VIII Молодежная конференция ИОХ РАН. 22-23 мая 2019, Москва. Сборник тезисов докладов. – С. 20.

2. **Kondrashova, S. A.** Quantum chemical calculations of ³¹P NMR chemical shifts in nickel complexes: Scopes and limitations / S. A. Kondrashova, F. M. Polyancev, Y. S. Ganushevich, A. G. Strelnik, Sh. K. Latypov // II Научная конференция «Динамические процессы в химии элементоорганических соединений», посвященная 75-летию ИОФХ им. А.Е. Арбузова и Казанского научного центра РАН. 11-13 ноября 2020, Казань. Тезисы докладов. – С. 60.

3. **Кондрашова, С. А.** Простой DFT подход расчета ¹³C химических сдвигов ЯМР в никелевых комплексах / С. А. Кондрашова // Сборник Тезисов IV Всероссийской с международным участием школы-конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Материалы и технологии XXI века» Казань. КФУ, 2021. – С. 121.