

Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова –
обособленное структурное подразделение Федерального государственного бюджетного
учреждения науки «Федеральный исследовательский центр «Казанский научный центр
Российской академии наук»

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

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Научный руководитель:
Доктор химических наук
Латыпов Шамиль Камильевич

Казань – 2024

Оглавление

Введение	3
Глава 1. Обзор литературы	6
1.1. Комплексы никеля с фосфорсодержащими лигандами.....	6
1.2. Теоретические основы расчета химического сдвига ЯМР в комплексах ПМ	12
1.3. Примеры расчета ХС ЯМР ^{13}C и ^{31}P атомов лиганда в комплексах ПМ.....	19
Глава 2. Расчеты ХС ЯМР атомов ^{31}P , непосредственно связанных с металлом, в комплексах Ni в рамках DFT метода	27
2.1. Влияние параметров расчета на качество теоретических ХС ЯМР ^{31}P	35
2.2. ХС ЯМР ^{31}P - эффективный инструмент для установления типа координации	39
Глава 3. Расчеты ХС ЯМР ^{13}C атомов, напрямую связанных с металлом, в комплексах Ni в рамках DFT метода	40
3.1. Оптимизация расчетного приближения	44
3.2. Комплексы с "ошибочным" приписанием	54
3.3. От ХС ЯМР атомов ^{13}C к типу координации	57
3.4. Почему GGA функционалы плохо работают в случае ННС карбенов и π -систем?	59
Глава 4. Структура и динамика комплексов никеля с 1-алкил-1,2-дифосфолами	60
4.1. Результаты ЯМР-экспериментов	61
4.2. Результаты DFT-расчетов.....	69
4.3. Анализ электронной структуры плоско-квадратного и искаженно-тетрагонального изомеров комплекса Ni на основе 1-алкил-1,2-дифосфолов	73
Глава 5. Экспериментальная часть	77
5.1. Квантово-химические расчеты	77
5.2. ЯМР-эксперименты.....	79
Заключение.....	81
Список сокращений.....	83
Список литературы.....	85
Приложение.....	103

Введение

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 полученных 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-дифосфолов. 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 HMBBC, ^{31}P - ^{31}P COSY; ^1H - ^{31}P HMBBC) 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 ЯМР методов 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 и 3 тезиса 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 Казанского научного центра РАН (Казань, 2020), IV Всероссийской с международным участием школе-конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Материалы и технологии XXI века» (Казань, 2021).

Объем и структура работы. Диссертации 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.

Благодарности. Автор признателен всем, кто способствовал выполнению данной работы. Особую благодарность автор выражает научному руководителю д.х.н. Латыпову Шамилю Камильевичу за чуткое и внимательное руководство и помощь на всех этапах выполнения диссертации.

Глава 1. Обзор литературы

1.1. Комплексы никеля с фосфорсодержащими лигандами

Комплексы на основе переходных металлов (ПМ) являются катализаторами во многих практически значимых реакциях [1-2] и играют важную роль в активных центрах некоторых биологических систем [3], а также являются перспективными с точки зрения разработки новых противоопухолевых препаратов [4]. В качестве катализаторов широкое применение имеют комплексы металлов 10 группы (Ni, Pd, Pt) [5-14]. В этой группе наиболее часто используемым

в органическом синтезе является палладий [9, 10, 15-20] и в несколько меньшей степени катализаторы на основе Pt [21-24].

Особый интерес представляют комплексы никеля, популярность которых выросла в последние десятилетия благодаря его дешевизне по сравнению с аналогами на основе палладия и платины [15]. Более того, в области никелевого катализа был сделан ряд открытий, связанных с его уникальной реакционной способностью [5-11, 25]. Обнаружено, что комплексы никеля катализируют такие реакции, как сочетание CO_2 и этилена [26-29], аллильное алкилирование [30], аминирование [31] и амидирование [32], функционализация эпоксида [33], сочетание Сузуки-Мияура [34], образование связей P-C и P-H [35]. Комплексы Ni также являются перспективными с точки зрения разработки катализаторов для топливных элементов [36].

Однако, долгое время в области разработки катализаторов никель считался трудно контролируемым металлом [8, 37]. Среди ПМ 10 группы комплексы Ni наименее стабильны, но в то же время это делает его наиболее активным из всей этой группы [37]. Поэтому одна из ключевых ролей в разработке новых эффективных катализаторов на основе никеля — это подбор подходящих лигандов для настройки каталитической системы на предпочтительное превращение и при этом подавлении нежелательных реакций [38-41]. Поэтому разработка новых лигандов, которые обеспечивают ПМ необходимое электронное и стерическое окружение, является важной задачей в расширении химии катализаторов на основе ПМ.

Как пример влияния лиганда на природу связи и электронную структуру можно рассмотреть π -комплексы никеля, в которых Ni(0) формально находится в d^{10} состоянии и при этом в нетипичной для него плоско-квадратной геометрии [26-28] (например, Рисунок 1). Такое возможно за счет переноса заряда с фосфиновых лигандов через металлический центр и обратным донированием на π -лиганд. Величина обратного донирования в этом случае зависит от энергии вакантной π^* орбитали, которую можно изменять, варьируя π -лиганд. Возможно, за счет такой нетипичной координации эти комплексы проявляют выраженную каталитическую активность. Таким образом, изменение структуры лигандов позволяет управлять свойствами связи с ПМ и, следовательно, их каталитической активностью.

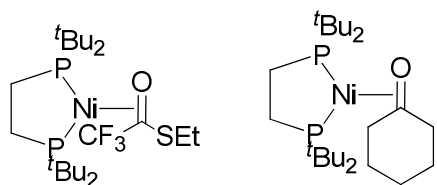


Рисунок 1. Плоско-квадратные d^{10} π -комплексы Ni(0).

В этом отношении фосфорсодержащие лиганды особенно интересны, так как открывают возможность широкого спектра связывания [42-44]. В зависимости от координационного состояния атом фосфора может иметь свойства аналогичные кремнию при высоких, азоту при

средних и углероду при низких координационных числах [45-46]. Лиганды с трехвалентным атомом фосфора, иногда рассматриваются как более мягкие и несколько π -акцепторные аналоги соответствующих азотных лигандов [45].

В таких лигандах может реализоваться целый спектр типов координации, что обусловлено строением и свойствами атома фосфора. Так, за счет наличия НЭП P-содержащие лиганды могут выступать в качестве σ -доноров, образуя η^1 -комплексы [47-48] (Рисунок 2а-в). Способность к sp^2 и sp гибридизациям и образованию C=P, C \equiv P и P=P связей, которые могут выступать как π -доноры и π^* -акцепторы, позволяет реализоваться η^2 , μ и другим типам координации [49] (Рисунок 2г-ж). Более того, сочетание НЭП и π -системы в одном лиганде дает еще большее разнообразие (Рисунок 2з-м).

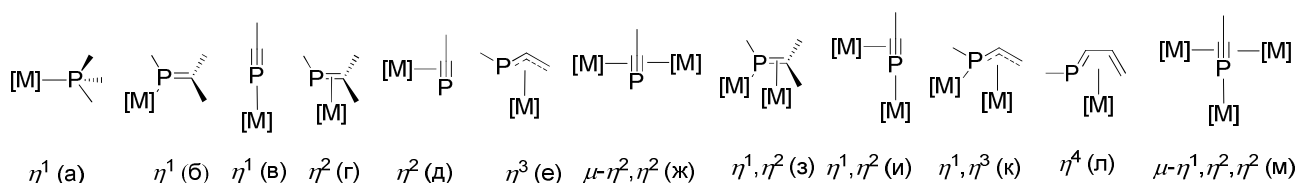


Рисунок 2. - Варианты присоединения ПМ с фосфорсодержащими лигандами.

Благодаря этому фосфорсодержащие лиганды нашли широкое применение как в гомогенном катализе, так и в целом в металлоорганической химии [50]. Например, хиральные фосфиновые лиганды используются в асимметричном катализе [51-52]. Также широко используются для катализа хелатирующие полифосфиновые лиганды [25, 44], так как в них помимо стерических параметров также можно контролировать хелатный угол, влияющий на эффективность реакций [53-54]. Пинцерные P-содержащие лиганды популярны за счет их способности жестко связывать металл и в то же время варьируя заместители и остов тонко подстраивать свойства катализатора [48, 55-56]. Мультидентатные фосфиновые лиганды применяются для создания многоядерных металлических кластеров [49]. Также в катализе широко применяются комплексы с лигандами с координацией по π -системе с кратной P=X связью (P=P [57-58], P=N [59-60]).

Влияние структуры лиганда на тип координации ярко проявляется на примере комплексов Pt с фосфоалкенами. Фосфоалкены обладают двумя потенциальными электронодонорными центрами, и координация в таких комплексах в зависимости от баланса электронных свойств заместителей может происходить как по π -орбитали двойной связи, так и по σ -орбитали НЭП фосфора. Например, комплекс Pt(PPh₃)₂(PMes=CPh₂) в растворе существуют в равновесии $\eta^1 \leftrightarrow \eta^2$ форм (Рисунок 3а), при этом при низкой температуре предпочтительнее η^2 , а при высокой η^1 [61]. С помощью изменения заместителей на фосфоалкене можно получить комплексы только с η^1 или η^2 типом координации (Рисунок 3б-в).

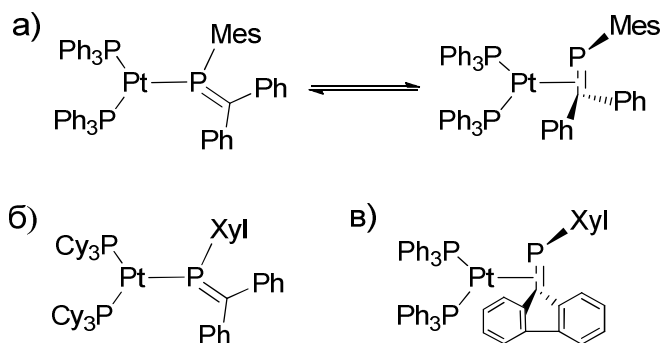


Рисунок 3. - Различные типы координации в комплексах платины с разными заместителями на фосфоалкеновых лигандах: а) равновесие η^1 и η^2 типов координации, б) η^1 тип координации и в) η^2 тип координации (Mes= 2,4,6-триметилфенил, Xyl= 2,6-диметилфенил).

При появлении в лиганде второго атома фосфора ситуация может усложниться и тонкости связи с металлом могут стать неочевидны. Например, в случае 1,2-дигидро-1,2-дифосфетов [62] могут наблюдаться формы с неопределенным характером степени окисления металла и соответственно электронной структуры. Первая форма со степенью окисления $M(0)$ и плоской геометрией, в которой оба атома фосфора выступают как $2e$ -доноры (Рисунок 4, B_1). Вторая, с $M(+2)$, пирамидальной геометрией атомов фосфора, донирующих по одному электрону (Рисунок 4, *meso*- B_2 и *rac*- B_2). И третья форма с $M(+2)$, с плоским и пирамидальными атомами фосфора, донирующими три и один электрон, соответственно (Рисунок 4, B_3). В такой ситуации определение типа координации в растворе становится не простой задачей.

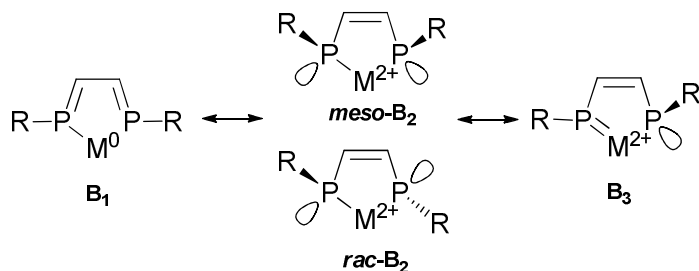


Рисунок 4. - Мезомерические формы 1,2-дигидро-1,2-дифосфетов.

При появлении в лиганде ароматической π -системы в дополнение к НЭП, могут реализоваться новые варианты координации. Это открывает новый класс фосфорсодержащих лигандов для комплексов на основе ПМ [63-66]. Так, четырех-, пяти- и шести-членные P-содержащие ароматические системы могут образовывать комплексы с ПМ с самыми разнообразными типами координации [67-69].

Например, для фосфолов (и фосфолид ионов), имеющих потенциал как лиганды для гомогенного катализа [64-65, 70-72], может реализоваться целый ряд типов присоединения металла (Рисунок 5) [72]. В случае η^1 типа координации (Рисунок 5а-б) свойства фосфолов аналогичны фосфинам [71, 73]. Комплексы с η^4 типом координации (Рисунок 5в) встречаются

намного реже, один из примеров это комплекс с $\text{Fe}(\text{CO})_3$ [74]. Немного больше примеров комплексов типа η^1 ; η^4 (Рисунок 5г), например, один из ярких примеров - это комплекс с четырьмя атомами Со и двумя фосфолами [75]. Фосфол также встречается как мостиковый лиганд в комплексах (Рисунок 5д), например комплекс с Mn_4Pd_3 ядром и четырьмя фосфолами [76]. Наиболее широко распространены комплексы с η^5 типом координации с фосфолид ионом (Рисунок 5е-ж), они известны почти для всех ПМ [77-81].

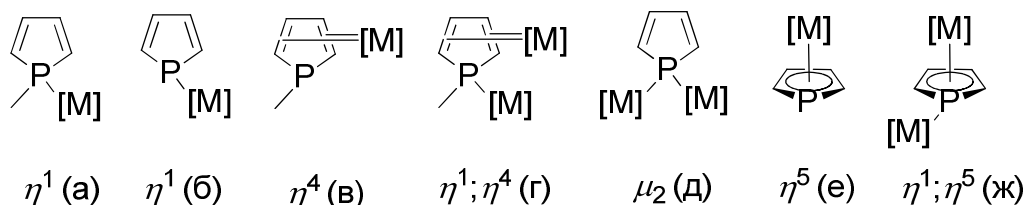


Рисунок 5. - Возможные типы присоединения фосфола с ПМ.

Появление в цикле второго и более атомов фосфора может вести к еще более широкому спектру вариантов связывания [70, 82-85]. Например, 1,2,4-трифосфол (Рисунок 6а) образует η^1 , η^1 -комплекс с $\text{Pt}(\text{Cl}_2(\text{PEt}_3))$ (Рисунок 6б) и при этом интересно, что в одном из атомов фосфора реализуется sp^2 гибридизация, а в другом sp^3 [84, 86]. Трифосфолы также могут образовывать η^5 -комплексы, например с $\text{M}(\text{CO})_3$ (Рисунок 6в) [84]. Более того, возможна реализация η^3 типа координации с фосфолом. Например, такой тип координации обнаружен для 1,3-дифосфолида с Ni (Рисунок 6г) [87], в котором центры дифосфолид ионов сдвинуты относительно друг друга.

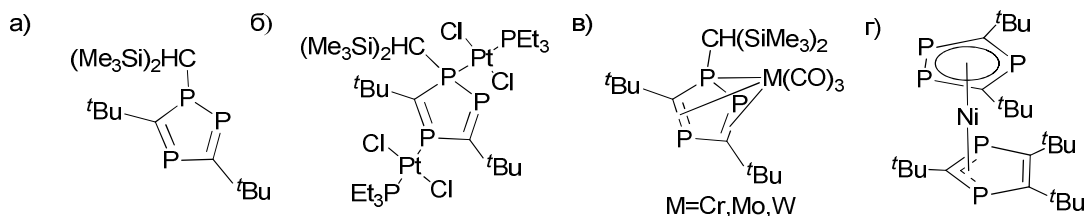


Рисунок 6.- Структура а) 1,2,4-трифосфола и б-в) его комплексов с η^1 и η^5 типами координации; г) структура комплекса с η^3 ; η^5 типом координации.

Сложность в установлении структуры может возникнуть также из-за наличия динамических процессов в таких системах. Например, было показано [88], что координация 3,5-ди(*трет*-бутил)-1,2,4-трифосфациклопентадиенильного лиганда в нитрозильных комплексах Ni(0) зависит от температуры: при 25°C в растворе реализуется комплекс с η^5 -координацией (Рисунок 7), а при низкой температуре (-85°C) - с μ - η^1 : η^1 типом координации (Рисунок 7). Такое же координационное поведение наблюдается и для 3,4,5-трис(*пара*-хлорфенил)-1,2-дифосфациклопентадиенильных лигандов [89].

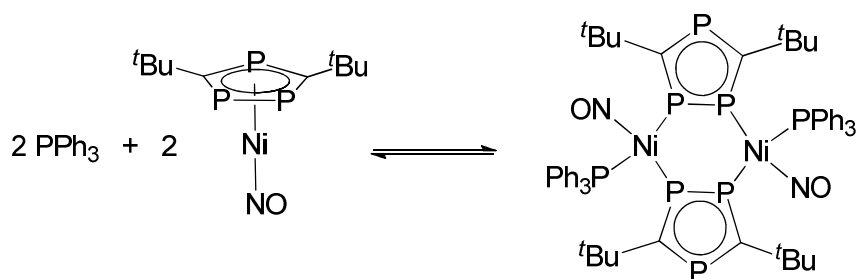


Рисунок 7. - Динамика в комплексах Ni(0) с 3,5-ди(*трет*-бутил)-1,2,4-трифосфациклопентадиенильным лигандом.

В случае 1-алкил-1,2-дифосфолов, новых потенциальных лигандов для катализа на основе ПМ [90-91], представлено все разнообразие типов координации за счет наличия сразу двух НЭП атомов фосфора в цикле и, более того, вицинальное расположение этих атомов фосфора еще больше расширяет возможности связывания. Например, комплекс 1-R-1,2-дифосфолов с $W(CO)_6$ является примером η^1 типа координации [92] (Рисунок 8а). Комплексы с 1,2-дифосфолид ионами могут образовывать $\mu_1-\eta^1:\eta^1$ тип координации, например, комплексы с Mn(I) [93-94] и Cu(I) [95] (Рисунок 8б-в).

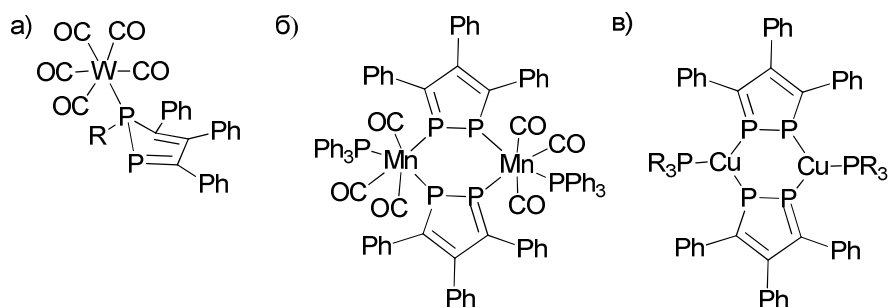


Рисунок 8. – Структура комплексов с 1,2-дифосфольными лигандами с а) η^1 и б-в) $\mu-\eta^1:\eta^1$ типом координации.

В принципе, 1-алкил-1,2-дифосфолы можно рассматривать как восьми-электрон-донорные лиганды (НЭП двух атомов фосфора и две π -системы). Поэтому в принципе возможно огромное разнообразие способов комплексообразования: два η^1 координированных по НЭП атомов фосфора, η^2 координированный по π -системам C=C или C=P связей (Рисунок 9). Кроме того, нельзя исключать вариант η^5 координации, а также комплексы, в которых дифосфол является мостиковым и комплексы с металлическими мостиками (μ) (Рисунок 9).

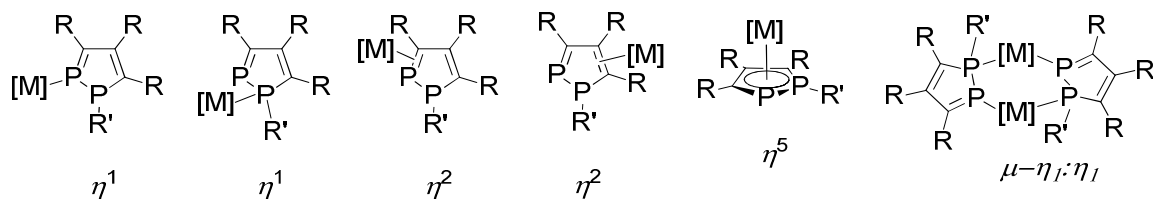


Рисунок 9. - Возможные типы присоединения 1-алкил-1,2-дифосфола с ПМ.

С учетом такого широкого спектра возможного типов координации с ПМ, 1-алкил-1,2-дифосфолы выглядят очень перспективно с точки зрения катализа. Поэтому изучение комплексов никеля на основе 1-алкил-1,2-дифосфолов является актуальной задачей. Однако анализ структуры таких комплексов является не простой проблемой из-за отсутствия четких спектро-структурных корреляций.

1.2. Теоретические основы расчета химического сдвига ЯМР в комплексах ПМ

Для рационального дизайна новых 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, которые могут помочь в предсказании параметров ЯМР для новых систем и существенно расширить возможности метода ЯМР. Более того, такие расчеты могут открыть возможность анализа деталей электронной структуры в комплексах.

Одним из параметров, наиболее чувствительных к изменениям типа координации и особенностям структуры комплекса, является ХС атома, непосредственно связанного с металлом. Однако возможности и ограничения квантово-химических расчетов для оценки ХС ЯМР в металлокомплексах оставались под вопросом. В отличие от расчета ХС в органических системах, в комплексах ПМ возникают дополнительные сложности. Обусловлено это тем, что резко возрастают требования на учет эффектов электронной корреляции [96-98], учет которых очень затратен при *ab initio* расчетах. В этом отношении прогресс в DFT методах сулит определённые надежды. Следует отметить также, что в таких системах нельзя исключать вкладов за счет релятивистских эффектов [99].

Для того, чтобы выяснить основные источники проблем при расчетах ХС в комплексах ПМ необходимо рассмотреть некоторые вопросы теории ЯМР и квантовой химии, их возможности и ограничения.

Тензор магнитного экранирования определяется как коэффициент в разложении полной энергии молекулы:

$$\sigma_{\alpha\beta} = \frac{\partial^2 E}{\partial \mu_\alpha \partial B_\beta}, \alpha, \beta = x, y, z. \quad (3)$$

Выражение для компонент тензора ядерного магнитного экранирования было получено Рэмси [100]:

$$\sigma_{\alpha\beta}^d = \frac{e^2}{2mc^2} \int \Psi_0 \left(\sum_k \frac{r_k^2 \delta_{\alpha\beta} - r_{k\alpha} r_{k\beta}}{r_k^3} \right) \Psi_0 d\tau \quad (5)$$

$$\sigma_{\alpha\beta}^p = 2 \sum_n \frac{\int \Psi_0 \sum_k M_{k\alpha} \Psi_n d\tau \int \Psi_n \sum_k \frac{M_{k\beta} \Psi_0 d\tau}{r_k^3}}{(E_0 - E_n)} + c. c. \quad (6)$$

Первая компонента (ур. 5) представляет собой диамагнитный вклад, зависит только от основного состояния (Ψ_0), возникает за счет токов ларморовской прецессии и мало зависит от химической структуры. Вторая компонента (ур. 6) - парамагнитный вклад, зависит также и от возбужденных состояний (Ψ_n), возникает за счет поляризации электронных оболочек и изменения в нем отражают изменения в структуре [101-102].

Так как тензор ядерного магнитного экранирования определяется как вторая производная полной энергии системы (ур. 3), для его вычисления необходимо найти решение уравнения Шредингера. Для многоэлектронного атома гамильтониан записывается как:

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_{i=1}^n \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^n \frac{Ze^2}{r_i} + \sum_{i < j}^n \sum_j^n \frac{e^2}{r_{ij}} \quad (7)$$

Последний член описывает взаимное электрон-электронное отталкивание и содержит расстояние между электронами r_{ij} , зависящее от координат обеих частиц. Это не позволяет разделить переменные в процессе решения уравнения Шредингера и из-за чего оно не может быть решено аналитически для многоэлектронного атома. Поэтому были созданы методы приближенного решения.

Один из первых предложенных подходов для решения этой проблемы был метод самосогласованного поля, предложенный Хартри. Идея заключается в том, чтобы заменить взаимодействие каждого электрона со всеми остальными на взаимодействие одного электрона с полем, создаваемым всеми другими электронами. Дальнейшее развитие метод получил, когда для выполнения требования антисимметричности для электронной волновой функции, Фок предложил искать многоэлектронную волновую функцию в виде детерминанта Слэтера. Однако при использовании этого метода обнаружилась проблема: из-за не учета корреляционного взаимодействия электронов, появляется погрешность в расчете полной энергии и, соответственно, физических параметров. Это особенно актуально для систем с сильным вкладом корреляционной энергии, таких как системы с НЭП, с двойными и тройными связями, комплексах ПМ и других [103]. Расчеты ХС в таких системах методом Хартри-Фока (Hartree-Fock, HF) тоже могут быть ненадежны как в случае простых органических систем, так и металлокомплексах [104]. Все это стимулировало поиск методов, учитывающих электронную корреляцию.

На сегодняшний день применяются три основных подхода для учета электронной корреляции. В теории возмущений Меллера-Плессета (MP2, MP3) корреляционная энергия рассматривается как возмущение к основной энергии HF. В методе конфигурационного

взаимодействия (с учетом однократно, двукратно и т.д. возбужденных конфигураций, CIS, CISD) волновая функция записывается как суперпозиция слэтеровских детерминантов для различных электронных конфигураций, одна из которых отвечает за основное состояние, а остальные за возбужденные, и полученные на этой основе уравнения решают, используя вариационный принцип. Метод связанных кластеров (с учетом однократных, двукратных и т.д. возбуждений, CCSD, CCSDT) строит волновую функцию на основе HF с использованием экспоненциального кластерного оператора для учета корреляции электронов [105]. Однако, несмотря на теоретическую проработку всех этих методов, при сегодняшнем уровне развития вычислительной техники они применимы только к очень малым системам (10-15 атомов для GIAO-CCSD(T)) [106]. Поэтому единственной реальной альтернативой для учета электронной корреляции при расчетах свойств систем среднего и большого размера, является метод теории функционала плотности (Density Functional Theory, DFT).

В отличие рассмотренных выше методов, использующих в качестве характеристики состояния системы представление о волновой функции, в DFT методе система описывается электронной плотностью. Практическое применение DFT основано на двух теоремах, доказанных Хоэнбергом и Коном и подходе, разработанном Коном и Шэмом [107]. Несмотря на то, что теоремы Хоэнберга и Кона подтверждают существование функционала, связывающего энергию системы и электронную плотность, они не дают его конкретную форму. Поэтому найти такой функционал является важной задачей [108].

В принципе, электронную энергию можно представить в виде суммы: $E = E^T + E^{ne} + E^{ee}$, где E^T – кинетическая энергия, E^{ne} - энергия притяжения электронов к ядрам, E^{ee} - кулоновская энергия отталкивания электронов. Главная идея теории Кона-Шэма (Kohn–Sham, KS) состоит в разделении функционала кинетической энергии на две части: первая часть рассматривает электроны как невзаимодействующие частицы и может быть точно рассчитана, вторая часть учитывает обменное и корреляционное взаимодействие электронов (E^{XC}). Следуя из этого, энергию основного состояния системы из n электронов и N ядер можно выразить через электронную плотность:

$$E[\rho] = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^n \int \Psi_i^*(r_i) \nabla_i^2 \Psi_i(r_i) dr_1 - \sum_{X=1}^N \int \frac{Z_X}{r_{Xi}} \rho(r_1) dr_1 + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(r_1)\rho(r_2)}{r_{12}} dr_1 dr_2 + E^{XC}[\rho],$$

где первый член - кинетическая энергия невзаимодействующих электронов, второй член - энергия притяжения электронов к ядрам, третий член - кулоновская энергия межъядерного отталкивания и четвертый член - обменно-корреляционный, который представляет собой поправку к кинетической энергии, возникающую из-за взаимодействующей природы электронов.

Так как точная форма функционала $E^{\text{XC}}[\rho]$ неизвестна, центральным вопросом применимости DFT метода является выбор различных приближений для этого функционала. Обычно обменно-корреляционный функционал разделяют на обменную и корреляционную части: $E^{\text{XC}}[\rho] = E^{\text{X}}[\rho] + E^{\text{C}}[\rho]$.

Наиболее простым приближением для обменно-корреляционного функционала является *приближение локальной плотности* (local density approximation, LDA) [109]. Точность LDA методов выше или сопоставима с точностью метода HF [105], хотя не достаточна для адекватной оценки XC ЯМР [110-114]. Следующий шаг в развитии функционалов - это введение зависимости от градиента плотности ($\nabla\rho(\mathbf{r})$, *метод градиентной коррекции* или обобщенное градиентное приближение (generalized gradient approximation, GGA)). Точность GGA методов выше, так как они частично учитывают нелокальную природу электронного взаимодействия. При расчетах XC ЯМР GGA функционалы приводят к заметному улучшению по сравнению с LDA, в особенности для систем со значительным вкладом электронной корреляции [112-113, 115]. Следующим этапом в развитии стало создание *гибридных функционалов* (hybrid density functional, H-GGA), в которых в обменную часть функционала включена физически точная энергия HF. Использование таких функционалов значительно улучшило точность расчетов многих свойств молекул [109], в том числе XC ЯМР [112, 116].

Среди функционалов, получивших популярность для расчетов параметров ЯМР, можно отметить такие как OLYP и OPBE, которые показали себя хорошо для расчета XC ядер ^{13}C , ^{15}N , ^{17}O и ^{19}F [116]. Один из наиболее распространенных на сегодняшний день функционал B3LYP также широко используется при расчете XC. Функционал PBE0 конкурирует по точности с некоторыми пост-Хартри-Фоковскими методами (MP2 и CCSD(T)) и приводит к хорошим результатам даже при наличии больших корреляционных эффектов [116].

Можно также отметить, что имеются примеры разработок функционалов, специально оптимизированных для расчета экранирования ЯМР. Среди GGA функционалов - это семейство функционалов Кил-Тозера (KT1, KT2, KT3), которые в случае малых органических молекул оказались превосходящими по точности другие популярные функционалы, в том числе гибридные [117-118]. Среди гибридных - это функционал B97-2, который на ряде примеров показал результаты лучше, чем B3LYP и KT2 [119-121].

В то же время, даже в случае простых органических систем в литературе нет единого мнения относительно предпочтительности того или иного базиса/функционала [108]. С одной стороны, GGA функционалы как менее ресурсозатратные могут быть использованы в относительно больших системах. С другой стороны, гибридные функционалы учитывают точную обменную энергию и точнее описывают энергии вакантных состояний. В случае

расчета ХС атомов лиганда в комплексах ПМ предпочтительность того или иного функционала еще более неоднозначна [110].

При любом вышеописанном методе решения уравнения Шредингера необходимо задать молекулярные орбитали (МО). В большинстве квантово-химических методов МО представляются как сумма атомных орбиталей (АО) с коэффициентами разложения, которые находятся путем решения соответствующих уравнений самосогласованного поля (подход МО ЛКАО). АО описываются примитивными базисными функциями (БФ), из которых наиболее популярны два типа – орбитали слэтеровского типа (STO) и гауссова типа (GTO). Для хорошего описания МО необходимо использовать большое количество БФ. Далее кратко рассмотрим распространенные и в том числе рекомендуемые для расчетов магнитных свойств базисные наборы (БН).

БН Попла (X-YZWG) были разработаны одними из первых [122-123] и оптимизированы на уровне HF. Так как БН Попла были внедрены в большинство программ одними из первых, то для них накоплен значительный опыт, в том числе и при расчетах ХС. Поэтому, сегодня доля расчетов с использованием этих базисов существенна.

БН Алриха ((def2-)TZV(P)) [124-126] оптимизированы таким образом, чтобы при наименьшем числе БФ при расчете энергии получались минимальные и одинаковые ошибки в энергии по всей таблице Менделеева для данного уровня сложности БН. Они разработаны для атомов вплоть до 6 периода, поэтому их часто используют при расчетах с ПМ.

При разработке *корреляционно-согласованных БН* (correlation-consistent, cc-pVXZ) Даннинг [127] предложил включать функции, независимо от типа, дающие одинаковый вклад в корреляционную энергию на одном и том же этапе усложнения БН. Они широко применяются для расчета многих свойств, в том числе ХС. Однако, эти БН довольно тяжелы (Таблица 1) и разработаны только для первых четырех периодов.

Для создания *поляризационно-согласованных БН* (polarization-consistent, pc-*n*) Дженсен [128] предложил аналогично построенные БН, но оптимизированные для DFT метода. С развитием DFT методов, эти БН применяются все чаще, в том числе для расчетов параметров ЯМР. Но они также довольно тяжелы (Таблица 1).

Перечисленные выше базисы были оптимизированы исходя из энергетического критерия. Кроме них имеется ряд специфичных БН, разработанных специально для расчетов магнитных свойств.

Дженсен показал, что сходимость БН при расчете магнитного экранирования и константы спин-спинового взаимодействия (КССВ) улучшается при добавлении некоторых дополнительных функций в БН. Это привело к созданию специально оптимизированных для расчета параметров ЯМР *поляризационно-согласованных БН* (pcS-*n* и pcJ-*n*) [129-130]. Однако

из-за добавления дополнительных функций, они еще более тяжелы, чем обычные БН Дженсена (Таблица 1).

БН IGLO были созданы на основе базисов Хазигана специально для вычисления ХС ЯМР [131]. На примере малых молекул было показано, что эти БН дают меньшие ошибки при вычислении ХС, чем другие БН аналогичного размера. Основной недостаток - они определены только для водорода и элементов *p*-блока первого и второго рядов, что ограничивает их использование. По количеству примитивов на атом сопоставимы с БН Попла (Таблица 1).

В случае тяжелых атомов возникает две дополнительные проблемы: во-первых, большое число внутренних (не валентных) электронов, для описания которых необходимо большое количество БФ, во-вторых, релятивистские эффекты могут стать существенны. Для решения этих двух проблем нередко используется *псевдопотенциал* (эффективный остовный потенциал, *effective core potential*, ECP), суть которого заключается в моделировании внутренних электронов с помощью подходящей функции и явного моделирования только валентных электронов [105]. Использование ECP для расчетов ХС атомов лиганда в комплексах ПМ широко применяется и одним из самых популярных ECP при расчете в комплексах ПМ является Штутгарт/Дрезденский квази-релятивистский псевдопотенциал (SDD) [132-133].

На этапе выбора БН встает вопрос о соотношении между требуемой точностью и затратами вычислительных ресурсов. Основной параметр, говорящий о величине БН, это количество примитивных функций (GTO или STO), описывающих электроны атома. Один из способов сравнить разные БН между собой - это оценить количество примитивов, необходимых для описания системы. Например, в Таблице 1 приведены данные для ряда популярных дважды и трижды валентно-расщепленные БН. Наименее ресурсозатратными являются дважды расщепленные БН с поляризационной и диффузной функциями Попла - 6-31G(d), 6-31+G(d), Даннинга - cc-pVDZ и БН Алриха трижды-расщепленного качества - TZV. Средними по размеру можно считать БН 6-311G(2d,2p), def2-TZVP и IGLO-III. С точки зрения количества примитивов БН cc-pVTZ, pc-2 и pcS-2 уже достаточно "тяжелы" и на практике могут возникнуть затруднения при проведении расчетов для не малых систем.

Выше при рассмотрении теории и методов неэмпирических расчетов экранирования все описание велось в рамках нерелятивистского приближения. Однако, с увеличением размеров атомов, в том числе в случае ПМ, может понадобиться рассмотрение уже в рамках релятивистской теории, чтобы учесть специфичное влияние тяжелых атомов, которое не описывается корректно классической квантовой механикой [134-136]. Для описания этого явления было предложено несколько теоретических моделей (ZORA, mDKS) [133, 137] и имеется несколько работ посвященные апробации этих подходов для оценки параметров ЯМР в некоторых системах, где эти эффекты особенно ярко выражены [134]. Однако, в случае *3d*

металлов, каким является Ni, не ожидается заметных релятивистских эффектов на XC атома лиганда [138].

Таблица 1. Примеры ряда популярных базисных наборов с расшифровкой их структуры (с точки зрения контрактированных функций).

БН	структура БН (контрактированные GTO)	
	B - Ne	Al - Ar
6-31G(d)	3s2p1d	4s3p1d
6-31+G(d)	4s3p1d	5s4p1d
6-311G(2d,2p)	4s3p2d	6s5p2d
cc-pVDZ	3s2p1d	4s3p1d
cc-pVTZ	4s3p2d1f	5s4p2d1f
TZV	5s3p	5s4p
def2-TZVP	5s3p2d1f	5s5p2d1f
pc-2	4s3p2d1f	5s4p2d1f
pcS-2	4s4p2d1f	5s6p2d1f
IGLO-III	7s6p2d	8s7p3d

До сих пор все рассмотрение велось в рамках изолированной молекулы и при абсолютном нуле. Однако, в реальности условия отличаются, что может привести к дополнительным ошибкам в расчетах. В эксперименте молекула не изолирована, а взаимодействует с такими же молекулами и с молекулами растворителя. Игнорирование *эффекта растворителя* может привести к неточности как на этапе оптимизации геометрии, так и при расчете экранирования, хотя для неполярных растворителей это менее актуально [139]. Методы учета эффекта растворителя в общем можно разделить на две группы. В первой группе молекулы растворителя включаются явно [140]. Однако они очень трудоемки, так как необходимо проанализировать все возможные варианты ассоциации исследуемой молекулы с молекулами растворителя. Более популярны методы, учитывающие влияние растворителя косвенно путем замены растворителя бесструктурным диэлектриком. К ним относятся такие методы как РСМ [141-143], COSMO [144-157].

Кроме того, расчет экранирования проводится для статичного набора атомных координат, хотя в действительности экспериментальные параметры являются усредненными по вращательным и вибрационным движениям при определенной температуре, что может вносить дополнительную так называемую *ро-вибрационную поправку* [106]. Однако, с одной стороны, его учет сложен, требует больших вычислительных ресурсов и реализован только для самых простых молекул [112, 148]. С другой стороны, ошибки возникающие при его пренебрежении при расчете XC малы и носят систематический характер [106, 148].

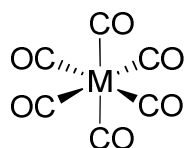
Систематические ошибки, такие, как например приведенные выше, можно уменьшить, реферируя полученные значения к рассчитанной при аналогичных условиях близкой по структуре молекуле. При таком подходе ошибки становятся минимальны в области реферирования, однако могут стать значительны на краях диапазона. Поэтому используются дополнительные приемы для уменьшения таких ошибок. Самое простое решение - это использовать несколько стандартов реферирования, возможно даже близких структурных аналогов, для разных областей диапазона. Такой подход называется MSTD, Multi-STanDardreferences [149]. Но более совершенный подход - это *метод эмпирической линейной коррекции* [148, 150-151]. Суть этого метода заключается в том, что исходя из данных регрессионного анализа для ряда соединений с ХС, лежащими в широком диапазоне, определяются линейные поправочные коэффициенты, которые в дальнейшем используются для коррекции расчетных значений для новых молекул.

1.3. Примеры расчета ХС ЯМР ^{13}C и ^{31}P атомов лиганда в комплексах ПМ

Во многих случаях возникают проблемы в установлении структуры комплексов ПМ, особенно в растворах. Поэтому всегда был насущный интерес в поиске эффективных методов для решения такой задачи. В этом отношении, ХС ЯМР атомов, непосредственно участвующих в координации с металлом, испытывают наибольшие изменения и могли бы служить индикаторами типа координации и электронной структуры. Поэтому, с развитием теории ЯМР и методов квантовой химии предпринимались попытки квантово-химических оценок параметров ЯМР в комплексах ПМ. Хотя такие расчеты показали свою эффективность при установлении тонких особенностей структуры и динамики в обычных органических системах (как для ^{13}C , ^{15}N , так и для ^{31}P [152-161]), в случае комплексов ПМ, несмотря на большие усилия и определенный прогресс, успехи не столь значительны. Обусловлено это рядом причин: а) сильным влиянием электронной корреляции [95-98], б) большим количеством электронов, драматически увеличивающим затрачиваемые расчетные ресурсы, в) необходимостью учитывать релятивистские эффекты вблизи тяжелых атомов [134].

В ранних работах магнитное экранирование в комплексах ПМ пытались рассчитывать методом HF, однако он был признан неподходящим для этих целей [101]. Причина этого в сильном вкладе электронной корреляции в таких системах [95-98]. Более совершенные пост-Хартри-Фоковские методы, включающие вклад корреляции в ХС, настолько ресурсоемки, что даже на сегодняшний день применимы только для небольших модельных систем [96-97, 112]. И только прогресс в DFT методах, учитывающий электронную корреляцию в рамках доступных ресурсов, открыл новые реальные возможности для оценок параметров ЯМР в комплексах металлов практического интереса в последние десятилетия [162].

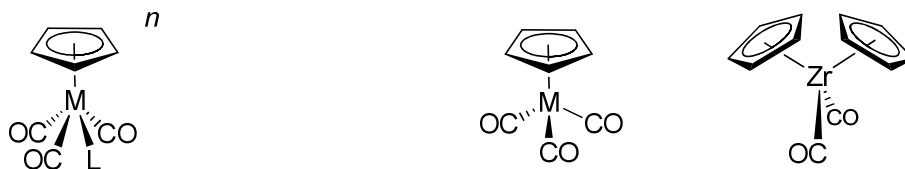
Каупп и его группа одной из первых продемонстрировала работоспособность SOS-DFPT-IGLO метода для расчета ХС атомов лиганда в комплексах ПМ. Подобрал эмпирическую поправку, для коррекции разности энергий между основным и вакантным состояниями [115], в рамках IGLO-DFT подхода используя GGA функционалы (PW91/IGLO-II {M - ECP} // BP86/ECP), были рассчитаны тензоры экранирования ^{13}C в карбонильных комплексах ПМ 6-й группы (**1-3**, Рисунок 10) с достаточно хорошей точностью ($\Delta\delta^1 \sim 10$ м.д.) [163]. Вопреки ожиданиям использование более полного БН IGLO-III не привело к улучшению по сравнению с более легким БН IGLO-II.



M = Cr (**1**), Mo (**2**), W (**3**)

Рисунок 10.

Использование аналогичной процедуры с коррекцией разности энергий (SOS-DFPT-IGLO, PW91/IGLO-II {M - ECP} // BP86/ECP) позволило воспроизвести необычно большие карбонильные ХС ЯМР ^{13}C (до 292 м.д.) в ряде комплексов ПМ (**4-16**, Рисунок 11) ($\Delta\delta \sim 14$ м.д.) [164]. Как показал анализ вкладов от отдельных локальных орбиталей, причиной таких больших ХС является уменьшение анизотропии тензора экранирования из-за большого парамагнитного вклада *d*-орбитали металла.



$n = 1$: L = CO, M = Ti (**4**), Zr (**5**), Hf (**6**),
 $n = 0$: L = CO, M = V (**7**), Nb (**8**), Ta (**9**),
 L = CH₃, M = Cr (**10**), Mo (**11**), W (**12**)

M = Mn (**13**), Tc (**14**), Re (**15**) **16**

Рисунок 11.

Для расчета ХС ЯМР ^{13}C для ряда комплексов ПМ с небольшими лигандами (**17-48**, Рисунок 12) использовалось аналогичное приближение с подходом SOS-DFPT-IGLO (PW91/IGLO-II {M - ECP} // BP86/ECP) [99]. Оказалось, что разница с экспериментом для карбонильных атомов углерода для комплексов *3d* ПМ $\Delta\delta \sim 7$ м.д., однако, она увеличивается в случае *4d* и *5d* ПМ - $\Delta\delta \sim 11$ м.д. и $\Delta\delta \sim 20$ м.д., соответственно. Для линейных двухкоординированных карбонильных и цианидных комплексов (**28-35**, Рисунок 12) согласие ХС ЯМР ^{13}C с экспериментом оказалось хуже ($\Delta\delta \sim 17-33$ м.д.). Для редкого случая расчета ХС

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

для атомов углерода в лигандах CH_3 , CS , $\equiv\text{CCH}_3$, $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$ точность оказалась меньше - $\Delta\delta \sim 28$ м.д. Таким образом, на примере ряда комплексов с небольшими лигандами было показано, что рассчитывать ХС ЯМР ^{13}C в комплексах ПМ можно и в то же время были выявлены некоторые ограничения.

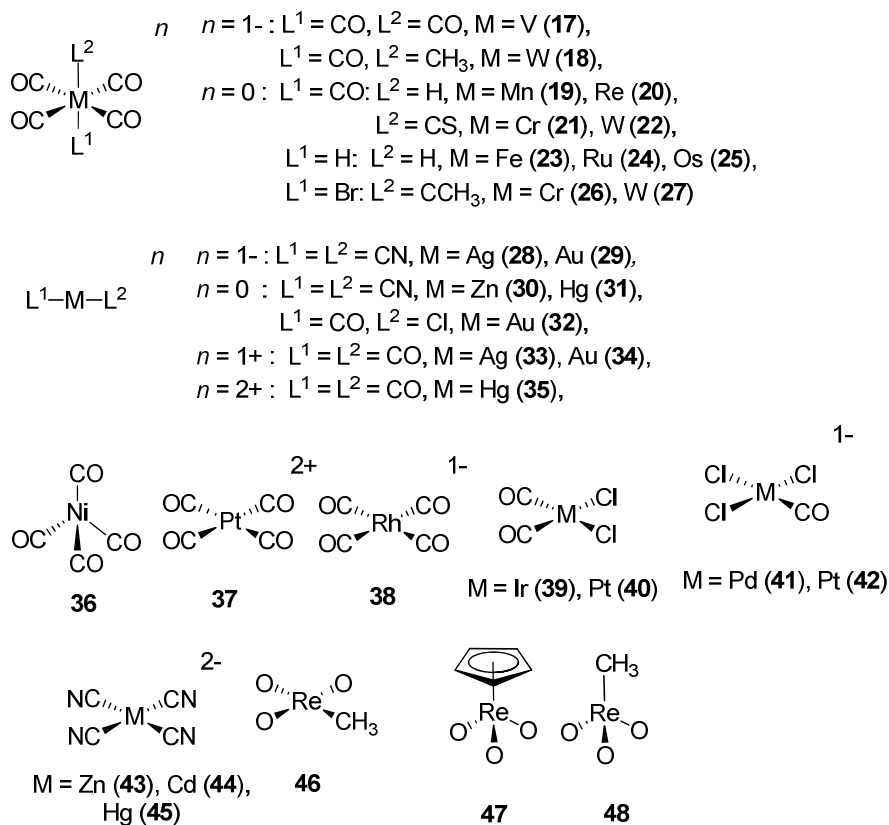


Рисунок 12.

Аналогичным образом, проводя коррекцию разности энергий основных и вакантных состояний, были рассчитаны ^{13}C тензоры ХС для полиядерных комплексов Rh и Fe (49-50, Рисунок 13) (SOS-DFPT-IGLO (PW91/IGLO-II {M - ECP}) [165]. Несмотря на сложность молекулярной системы, было получено удовлетворительное согласие расчета с экспериментом ($\Delta\delta \sim 20$ м.д.). На основании этих расчетов было высказано предположение, что причина меньших значений анизотропии для мостиковых CO -лигандов по сравнению с концевыми может быть обусловлена дээкранирующим вкладом от несвязывающих и "мостиковых" АО.

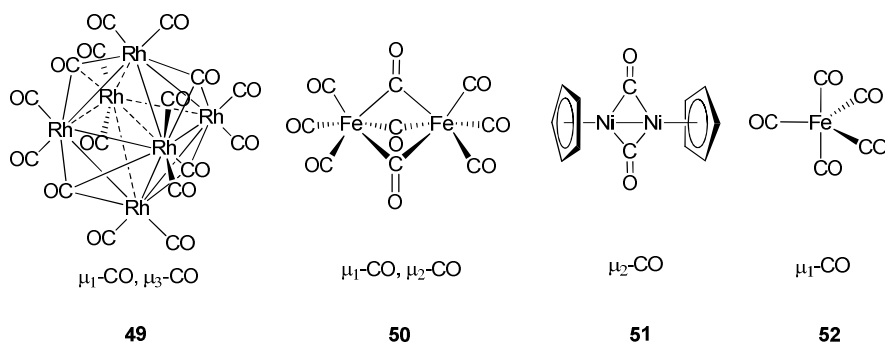


Рисунок 13.

Для комплексов ПМ **51-52** (Рисунок 13) были проведены аналогичные расчеты (SOS-DFPT-IGLOPW91/IGLO-II {M - ECP}) ^{13}C тензоров ХС СО-фрагмента с разными типами связывания (терминальным и мостиковыми). Наблюдалось хорошее согласие ^{13}C тензоров ХС с экспериментальными, полученных в твердом теле ($\Delta\delta \sim 18$ м.д.) [166]. Эти расчеты позволили установить ориентацию тензора относительно молекулярного каркаса, что сложно сделать экспериментально.

Другой подход (GIAO-DFT-BP86) для расчета ХС ЯМР ^{13}C в пяти аналогичных карбонильных комплексах ПМ (**1-3, 36, 52**, Рисунок 10, 12-13) использовал Руис-Моралес [167]. В качестве БН были использованы трижды расщепленные STO, дополненные поляризационными функциями, и с использованием приближения замороженного остова для учета внутренних электронов металла. Для всех комплексов разница расчета и эксперимента меньше 12 м.д., что немного хуже, чем при использовании SOS-DFPT-IGLO подхода с коррекцией разницы энергий. Также, на основании этих расчетов было показано, что удлинение СО связи и обратное донирование вносят положительный вклад в координационные сдвиги, а донирование с ВЗМО на металл дает отрицательный вклад в ХС.

Для ряда заряженных гексакарбонильных комплексов (**53-61**, Рисунок 14) при расчете ХС ЯМР ^{13}C был использован метод GIAO-DFT (PW91) и аналогичный предыдущему БН [168]. Для $5d$ комплексов использовался квази-релятивистский подход (NL-SCF+QR). В данных комплексах ХС ЯМР ^{13}C уменьшается со степенью окисления металла (например, с 244 до 121 м.д. для $5d$ серии **53-54, 57, 60-61**, Рисунок 14). Рассчитанные ХС воспроизводят этот тренд, разница с экспериментом для $3d$ и $4d$ серии $\Delta\delta \sim 13$ м.д., для $5d$ хуже – $\Delta\delta \sim 33$ м.д. Также, на основании анализа вкладов в ХС, было показано, что в основном уменьшение ХС с увеличением степени окисления обусловлено эффектом обратного донирования.

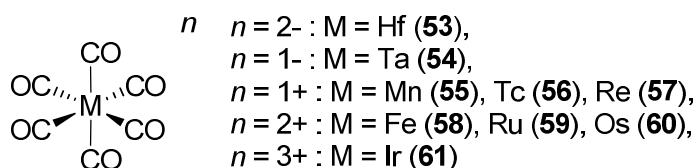


Рисунок 14.

Уилсон проанализировал влияние типа функционалов (LDA, GGA-типа: BLYP, PBE, HCTH, гибридного типа: B3LYP, PBE0, B97) на магнитное экранирование ^{13}C атомов карбонильных лигандов в ряде комплексов $3d$ ПМ (**1, 36, 49**, Рисунок 10, 12-13) [169]. Расчет проводился методом SOS-DFPT-LORG, для атомов лиганда использовался IGLO-III базис, а для металлов нерелятивистский ECP. Лучшие результаты показал GGA функционал HCTH - разница расчета с экспериментом в этом случае $\Delta\delta \sim 12$ м.д. Худшие результаты при использовании функционала B3LYP.

Примеров расчетов ХС ЯМР ^{31}P в комплексах ПМ значительно меньше. Так в ряде небольших фосфиновых комплексов (62-76, Рисунок 15) были рассчитаны ХС ЯМР ^{31}P с использованием подхода GIAO-DFT (BP86) и трижды расщепленных БН STO, дополненных поляризационными функциями и с использованием приближения замороженного остова для учета внутренних электронов металла [170]. Авторам удалось достигнуть неплохого согласия с экспериментом ($\Delta\delta \sim 29$ м.д.) для всех комплексов, кроме комплексов с Cl ($\Delta\delta \sim 25-88$ м.д.). Также, проанализировав вклады в ХС от отдельных орбиталей, было показано, что x и y компоненты координационного сдвига могут использоваться в качестве индикатора донорной способности алкил- и фенилфосфинов, при этом чем больше компонента тем слабее донорная способность. Анализ также показал, что z компонента координационного сдвига в ХС может быть использована в качестве индикатора степени обратного донирования. Основываясь на этих критериях был сделан вывод, что PF_3 и особенно PCl_3 являются гораздо лучшими π -акцепторами, чем PH_3 , PMe_3 и PPh_3 . Это согласуется с результатами предыдущих исследований другими методами.

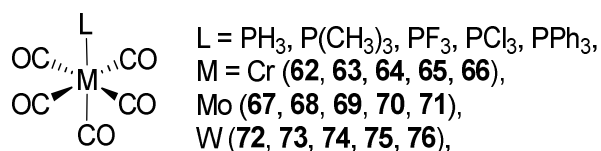


Рисунок 15.

В серии аналогичных комплексов (62-65, 67-70, 72-75, Рисунок 15) был использован другой метод расчета ХС ЯМР ^{31}P - SOS-DFPT-IGLO (PW91/IGLO-II {M - ECP} // BP86/ECP) и процедура коррекции разности энергий [98]. Было достигнуто лучшее, чем в предыдущем методе, согласие с экспериментальными данными: для $3d$ и $4d$ ПМ $\Delta\delta \sim 20$ м.д., а для $5d$ ПМ разница больше - $\Delta\delta \sim 14-62$ м.д. Анализ вкладов от локальных АО показал, что парамагнитный вклад от НЭП фосфора ведет к положительному координационному сдвигу, однако в случае PCl_3 этот вклад компенсируется уменьшением парамагнитного вклада от связей P-Cl и экранирующим вкладом с орбитали металла, что приводит к суммарному отрицательному координационному сдвигу.

Для серии небольших комплексов с тройной связью между ПМ и атомом фосфора (77-80, Рисунок 16) проводился расчет двумя методами (SOS-DFPT-IGLO (BPW91/IGLO-III {M - ECP}) и DFT-GIAO (BPW91/Dunning – Huzinaga D95 {M - ECP}) [171]), результаты которых близки. Авторы смогли воспроизвести тренд в корреляции между рассчитанными (модельная структура) и экспериментальными ХС ЯМР ^{31}P , однако количественное согласие плохое ($\Delta\delta \sim 160$ м.д.). Полученные в ходе расчета ХС волновые функции были далее изучены методом NBO, что позволило сделать выводы о характере связей в искомым комплексах. Таким образом,

авторы показали, что комплекс L_nMP имеет тройную связь металл-фосфор, в то время как комплекс с $L_nM=P=S$ имеет двойные связи.

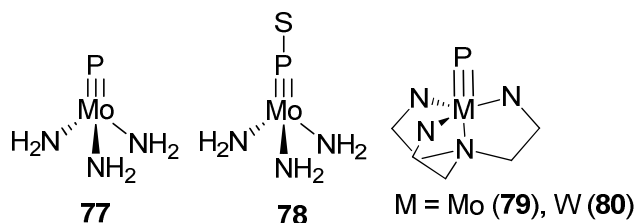


Рисунок 16.

Фейндель и Василишен на ряде небольших комплексов ПМ с P-содержащими лигандами (**81-96**, Рисунок 17) рассчитали тензоры ХС ^{31}P [172]. Рассматривались три подхода - HF, DFT (B3LYP) и релятивистский ZORA-DFT (BP86) при использовании GIAO метода. Влияние БН на точность расчета ХС была исследована на примере комплекса **82**. БН варьировался для фосфора и напрямую связанных с ним атомов, для металла использовался LANL2DZ ECP, для остальных атомов 3-21G. Для сокращения времени расчета фенильные заместители были заменены на метильные (то же было сделано в дальнейшем и для **84, 91**). Всего было проанализировано 7 БН Попла (3-21G, 6-31G(d), 6-311G, 6-31+G(d), 6-311+G(d), 6-311+G(2d), 6-311+G(3df)) и 3 БН Даннинга (cc-pVDZ, cc-pVTZ, cc-pVQZ) на уровнях HF и DFT (B3LYP). На уровне HF переход от БН 3-21G к 6-31G(d) значительно улучшает согласие ($\Delta\delta \sim 140$ м.д.). Далее, при переходе к 6-311G и включении диффузной функций расчет приближается к экспериментальному значению ($\Delta\delta \sim 90$ м.д.). Для DFT (B3LYP) метода зависимость от добавления новых функций в БН аналогичная, но значения ХС для всех БН смещены в низкие поля примерно на 100 м.д. относительно данных HF метода. Поэтому авторы пришли к заключению, что HF/6-311+G(2d) и B3LYP/6-31G(d) приближения являются оптимальными и в дальнейшем использовали их при расчете ХС ЯМР ^{31}P в остальных комплексах. Следует отметить, что такой метод выбора БН учитывает только систематические отклонения от эксперимента, но не учитывает разброс ошибок. Также авторы показали, что в комплексах с сильной электронной корреляцией HF метод ведет к большим отклонениям [172]. В то же время, GIAO-DFT (B3LYP) и ZORA-DFT (BP86) приближения дают примерно одинаковую точность ($\Delta\delta \sim 15-37$ м.д.). Однако, следует иметь ввиду, что последний метод гораздо более ресурсозатратный.

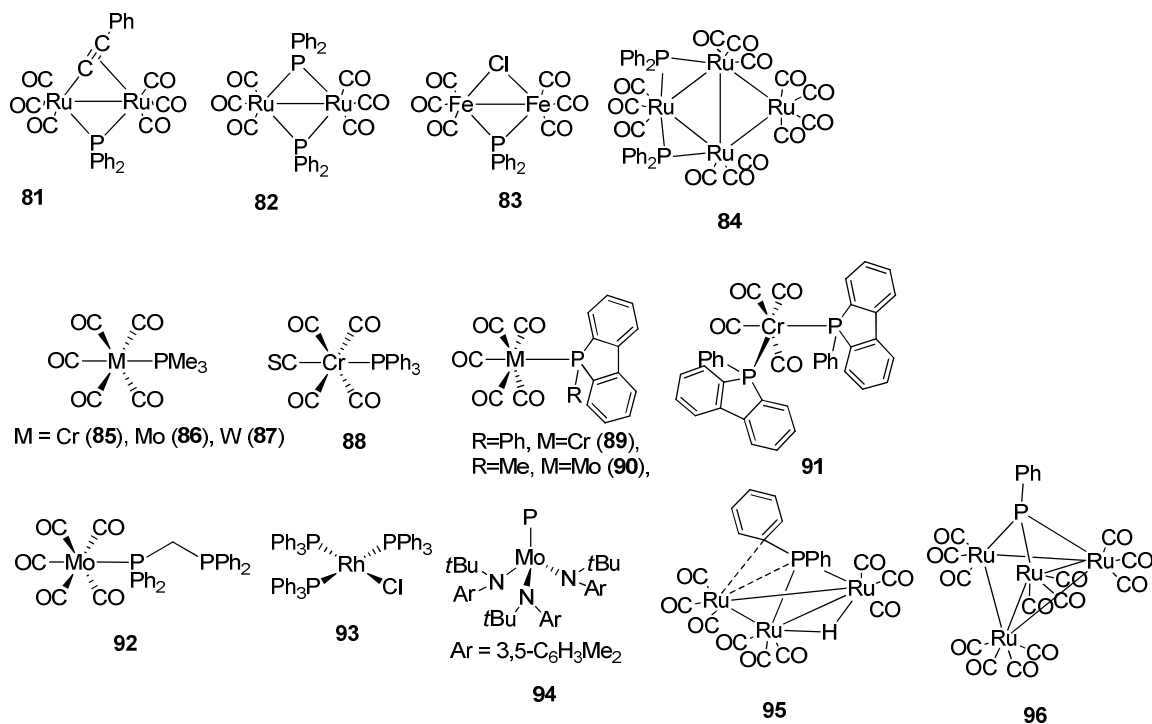
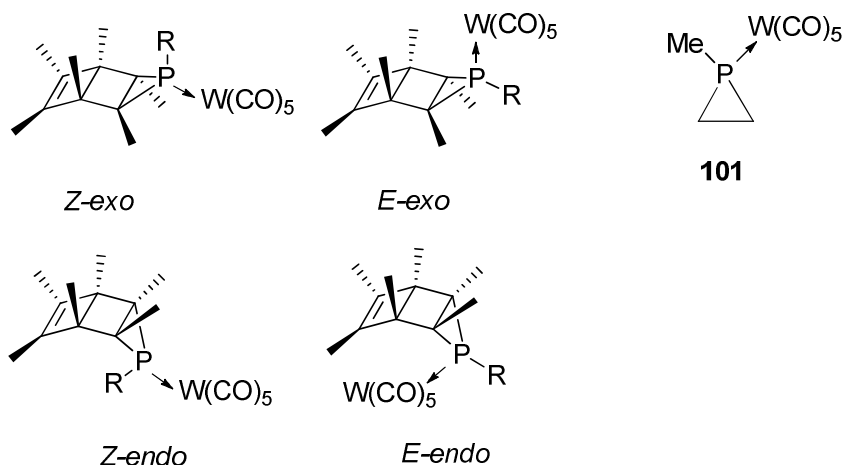


Рисунок 17.

Редким примером попытки использовать расчеты ХС ЯМР ^{31}P для анализа тонкой структуры металлокомплексов является работа Кузейна [173]. Для комплексов вольфрама (**97-100**, Рисунок 18) возникли проблемы с установлением ориентации заместителей около фосфора (*Z*- и *E*- изомерия) в растворе. Поэтому была предпринята попытка сделать это на основании сравнения экспериментальных ХС ЯМР ^{31}P с рассчитанными (PBE/ET-pVQZ {W - TZP (4d frozen)})//BP86/TZP) для четырех возможных изомеров (*exo/endo*, *Z/E*). К сожалению, в работе отсутствует логическое обоснование выбранному расчетному приближению. В принципе, близость рассчитанных и экспериментальных ХС ЯМР ^{31}P ожидаема, так как в качестве референса использовался близкий по структуре комплекс вольфрама (**101**). Оказалось, что рассчитанные ХС ЯМР ^{31}P *endo* изомеров отличаются всего на 20 м.д. от соответствующих *exo* изомеров. В то же время, ХС *Z*- и *E*- изомеров отличаются на 60 м.д. друг от друга. На основании этих расчетов были приписаны сигналы *Z*- и *E*- изомеров в спектре ^{31}P . Также было установлено, что причина большой разницы в ХС ЯМР ^{31}P (60 м.д.) между *Z* и *E* изомерами связана как со стерическими затруднениями около атома фосфора, так и с электронным взаимодействием НЭП фосфора с двойной связью в *Z* изомере. [173].



R = Ph (**97, 98**), Me (**99, 100**)

Рисунок 18.

Резюмируя, можно отметить, что примеров расчета ХС ЯМР ^{13}C и ^{31}P атомов лиганда, непосредственно связанных с металлом, очень мало. Имеющиеся данные несистематические и ограничиваются только очень узким набором небольших лигандов. В случае комплексов никеля таких данных еще меньше. Более того, несмотря на наличие большого числа функционалов и базисов на сегодняшний день нет однозначного представления о том какое расчетное приближение является оптимальным и эффективным. Другими словами, несмотря на определенные частные примеры, вопрос применимости DFT методов для оценки ХС атомов, непосредственно связанных с никелем, в случае произвольных лигандов остается открытым. Поэтому необходим систематический анализ возможностей и ограничений таких методов для расчета ХС в комплексах Ni.

Глава 2. Расчеты ХС ЯМР атомов ^{31}P , непосредственно связанных с металлом, в комплексах Ni в рамках DFT метода

Анализ возможностей и ограничений квантово-химических методов оценки ХС ЯМР атомов лиганда, непосредственно связанных с никелем, из чисто практических соображений был начат с атома фосфора. С одной стороны, в комплексах с фосфорорганическими лигандами часто именно по нему происходит предпочтительная координация. С другой стороны, в ИОФХ им. А.Е. Арбузова традиционно широко представлена фосфорная химия, в том числе металлокомплексы на ее основе, и существует насущная потребность в анализе структуры таких систем в растворах.

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) (Рисунок 1-4), 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) комбинация², которая показала свою эффективность в случае расчетов ХС ЯМР ^{31}P фосфорорганических соединений [174]. Расчеты проводились для всех возможных структурных изомеров и в конечном анализе использовались только результаты для формы с самой низкой энергией. Для уменьшения систематических ошибок, присущих DFT методам, применялась процедура эмпирической линейной коррекции [148, 150-151]. Как критерий качества расчетной комбинации рассматривался квадрат коэффициента линейной корреляции (R^2) между расчетными ($\delta_{\text{расч.}}$) и экспериментальными ($\delta_{\text{эксп.}}$) ХС. Так, чем выше R^2 , тем меньше отклонение за счет случайных ошибок от корреляционной прямой между $\delta_{\text{расч.}}$ и $\delta_{\text{эксп.}}$. Наряду с этим, также был использован такой параметр как 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 5) [175]. А именно, примерно в 85% случаях отличие рассчитанных ХС от экспериментальных данных находится в пределах 15 м.д. В то же время, в двух случаях расхождение между теорией и экспериментом очень сильное, а именно: для трехкоординированного комплекса (**37**, $\Delta\delta \approx 280$ м.д.) и π -комплекса $(^t\text{BuPP}^t\text{Bu})\text{Ni}(^t\text{BuP})_4$ (**57**, $\Delta\delta \approx 350$ м.д.) (Рисунок 5). Также был выявлен ряд комплексов (**26-36**, **39**), в которых расчетные значения для некоторых резонансов заметно отклоняется от эксперимента (Рисунок 5). Поскольку расхождение между расчетом и экспериментом могут быть вызваны разными причинами, которые в том числе могут зависеть от типа комплекса, все модельные системы

² под комбинацией подразумевается уровень теории на этапах расчета ХС//оптимизации геометрии

были проанализированы отдельно по группам в зависимости от типа лиганда и наличия противоионов.

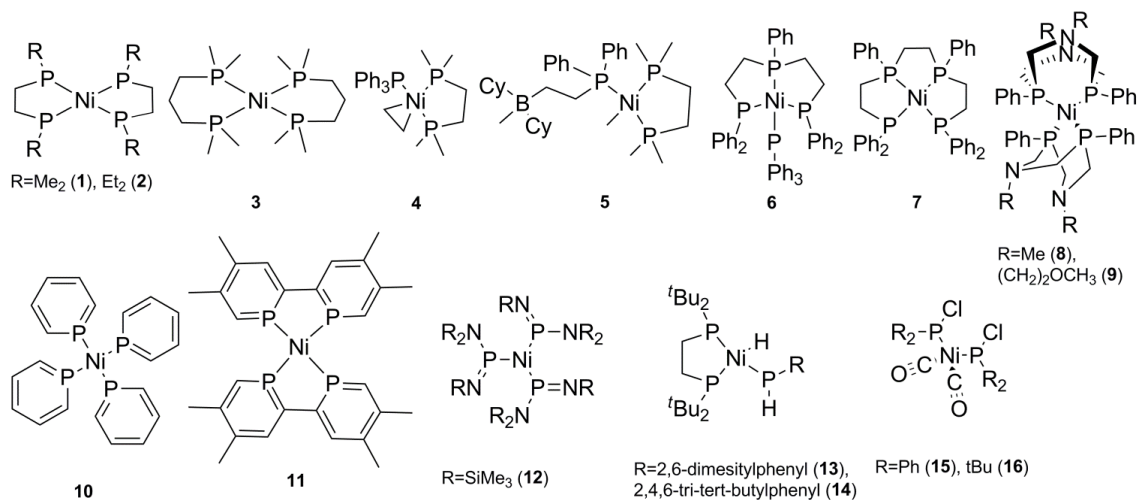


Рисунок 1. - Комплексы на основе σ -донирующих лигандов 1-16.

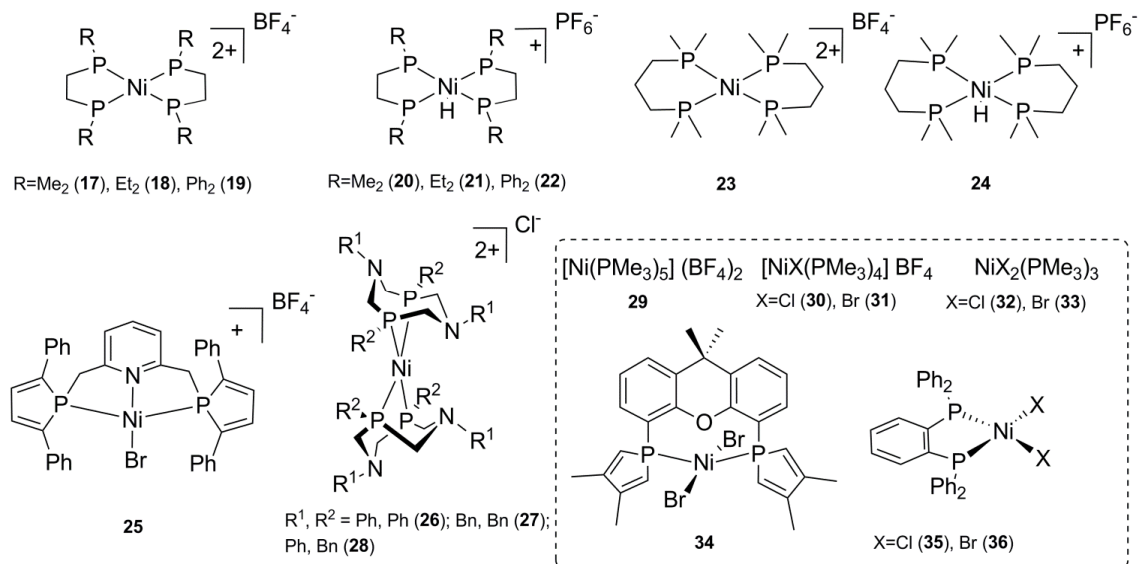


Рисунок 2. - "Лабильные" комплексы 17-36, в том числе комплексы с остаточным парамагнетизмом 29-36 (обведены пунктиром).

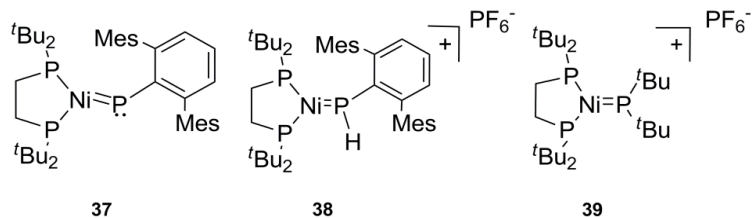


Рисунок 3. - Трехкоординированные комплексы 37-39.

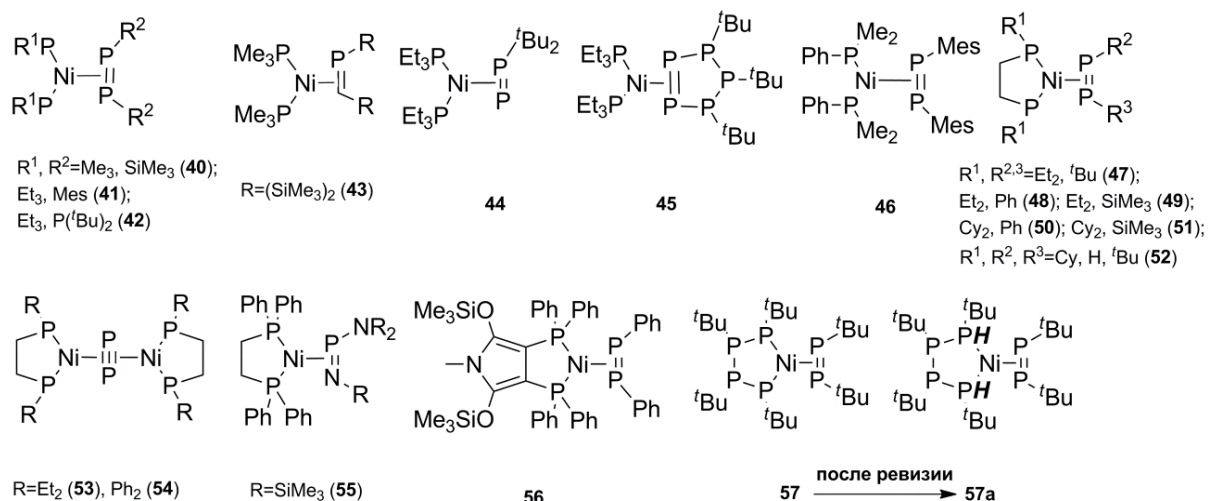


Рисунок 4. - Комплексы на основе π -донирующих лигандов 40-57.

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., Таблица П1). Для комплексов этого типа теория хорошо воспроизводит ХС ЯМР ^{31}P 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.

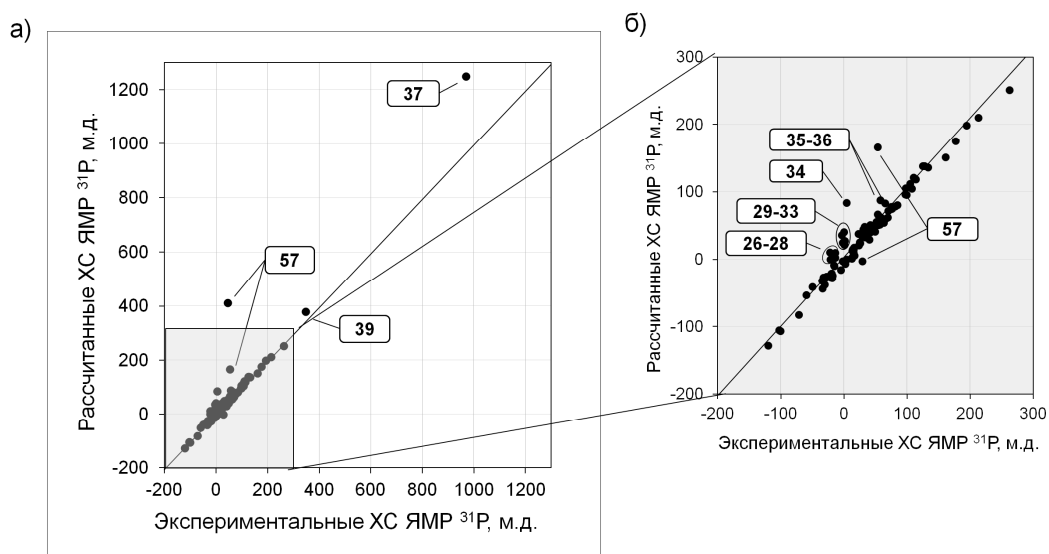


Рисунок 5. - Корреляция рассчитанных (PBE0/6-311G(2d,2p)//PBE0/6-31+G(d)) и экспериментальных ХС ЯМР ^{31}P : а) весь диапазон ХС; б) фрагмент высокопольной области.

Далее были рассмотрены "лабильные" комплексы (17-28), которые являются неудобными для расчетов. Это в основном связано с неопределенностью положения противоиона из-за возможной диссоциации в растворе и который поэтому 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 экспериментальные данные, хотя согласие хуже, чем для предыдущей группы ($R^2 = 0.888$, $RMSE = 14.8$ м.д., Таблица П2). Включение в расчет противоионов приводит к разнонаправленным

эффектам: а именно, для "лабильных" комплексов с противоионами, имеющими более слабую координирующую способность (PF_6^- и BF_4^-), корреляция ухудшается, а в комплексах с более сильно координирующим противоионом (Cl^-) согласие несколько улучшается. На основании 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 расчете учитывать его в явной форме, а со слабо-координирующим противоионом (PF_6^- и BF_4^-) – считать без него. При таком подходе согласие расчета с экспериментом наилучшее в этой группе ($R^2 = 0.947$, $RMSE = 11.0$ м.д., Таблица П2).

В то же время, среди этой группы имеется несколько комплексов Ni(II) (29-36), для которых для некоторых атомов фосфора рассчитанные ХС ЯМР ^{31}P заметно отклоняются от линейной 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 фосфора находятся в заметно более низких полях ($\Delta\delta \approx 20-40$ м.д., Таблица П3) по сравнению с экспериментальными значениями, в то время как для экваториальных атомов фосфора они достаточно хорошо согласуются с экспериментом ($\Delta\delta < 8$ м.д., Таблица П3). Попытки исправить такое разногласие расчета с экспериментом путем вариации параметров расчета не привели к желаемым результатам. А именно, расчеты с включением эффектов растворителя не улучшают картину. Попытка объяснить отклонение расчета от эксперимента вкладом в ХС, возникающим за счет скалярных релятивистских эффектов из-за связи с тяжелым атомом, используя Штутгарт/Дрезденский квази-релятивистский псевдопотенциал (SDD) для описания атома никеля, не приводит к улучшению результатов для аксиальных атомов фосфора (Таблица П3). В поиске решения этой проблемы были проанализированы все характеристики этих комплексов. 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 [176]. То есть это так называемые системы с остаточным парамагнетизмом. Исходя из этого факта было выдвинуто предположение о наличии в этих системах высокоспиновых состояний с низкой энергией и их вкладе в наблюдаемый ХС ЯМР ^{31}P . Действительно, для этих комплексов, согласно расчетам, энергии триплетных состояний достаточно низки и в некоторых случаях даже несколько ниже, чем энергии синглетных состояний (Таблица П3). Таким образом, из-за близости энергий синглетных и триплетных состояний между ними может происходить быстрый обмен.

Поэтому нами была предпринята попытка оценить вклад в экранирование ^{31}P , используя модель для систем с ненулевой спиновой плотностью, апробированную на протонах [177-179]. Однако это приводит к расхождению с экспериментом и к определенному противоречию. С

одной стороны, согласно такому подходу как для экваториальных, так и для аксиальных атомов фосфора должны быть огромные значения вкладов в экранирование за счет Ферми контактного члена (например, для **29** и **30**, Таблица П4). С другой стороны, несмотря на близость триплетных и синглетных состояний и признаков остаточного парамагнетизма в этих комплексах, их экспериментальные ХС ЯМР ^{31}P достаточно близки к значениям для диамагнитных систем. Эти результаты и анализ литературы по расчету параметров ЯМР в парамагнитных системах показывает, что, видимо, использованный метод не подходит для систем с сильно делокализованной спиновой плотностью, таких как рассмотренные здесь комплексы.

В то же время, анализ разности энергий между синглетными и триплетными состояниями для большого числа модельных "диамагнитных" и "парамагнитных" комплексов показывает, что расчет, по крайней мере, позволяет надежно разделить эти системы. Для чисто "диамагнитных" соединений синглетное состояние значительно ниже по энергии (в среднем $\Delta E_{\text{ST}} > 35$ ккал/моль, Таблица П1, П2), чем триплетное (или триплетное состояние даже не соответствует минимуму энергии). В то же время для комплексов с остаточным парамагнетизмом триплетные состояния имеют заметно более низкую энергию ($\Delta E_{\text{ST}} < 8$ ккал/моль, Таблица П3). Таким образом, расчет энергий этих состояний для сложных случаев может быть использован для надежной дифференциации исследуемой системы как чисто диамагнитной или же как системы с остаточным парамагнетизмом. Для систем с малой разницей энергии между синглетным и триплетным состояниями ХС ЯМР ^{31}P не может быть оценен с хорошей точностью в рамках данного расчетного приближения.

Далее были рассмотрены комплексы на основе π -донирующих лигандов (**40-57**), которые представляют особый интерес так как ХС ^{31}P таких ненасыщенных фрагментов варьируются в достаточно широких пределах (от -120 до 161 м.д., Таблица П5), отражая баланс в электронной структуре такого типа связи (донирование и обратное донирование в рамках модели Дьюара-Чатта-Дункансона [180-181]) и ее зависимости от заместителей как самого π -лиганда так и вспомогательных лигандов. В конечном итоге тонкий баланс электронной структуры отражается на свойствах, таких как каталитическая активность, данных комплексов. Несколько неожиданно, но оказалось, что в целом, за исключением комплекса **57**, расчеты хорошо воспроизводят экспериментальные данные в достаточно широком диапазоне ХС ($R^2 = 0.992$, $RMSE = 5.9$ м.д., Таблица П5).

Прежде чем перейти к следующему этапу работы, необходимо объяснить причину огромных вылетов для двух комплексов (**37** и **57**), отмеченных выше. Во-первых, это трехкоординированный комплекс никеля $(\text{dtbpe})\text{Ni}\{\text{P}(\text{dmp})\}$ (**37**) ($\text{dtbpe} = 1,2$ -бис(ди-*трет*-бутилфосфино)этан, $\text{dmp} = 2,6$ -димезитилфенил). С одной стороны, расчет дает хорошие

оценки для ХС атомов dtbpe-фрагмента ($\Delta\delta < 7$ м.д.). Однако, что касается атома фосфора в $P=Ni$ фрагменте - это редкий пример, когда сигнал атома фосфора наблюдается в очень низких полях (969.9 м.д.), то возникает проблема. С одной стороны, расчет воспроизводит эту особенность - теоретическое значение также находится в очень низком поле (1248.6 м.д.). Однако по абсолютной величине расчет занижает экранирование примерно на 20%. Попытка объяснить такое разногласие вкладом за счет других конформаций не привели к желаемому результату. А именно, поиск возможных вариантов позволил обнаружить только одну структуру, соответствующую энергетическому минимуму, хотя следует отметить, что по энергии она существенно выше основного состояния (7.9 ккал/моль). В этом конформере ориентация dmp фрагмента примерно перпендикулярна по отношению к плоскости dtbpe и, согласно расчету, должна иметь еще больший ХС ЯМР ^{31}P (2012.8 м.д.) (Таблица П6). В данном случае, с учетом того, что комплекс **37** является достаточно полярной молекулой (дипольный момент 7.3 D), нельзя исключить влияние растворителя на ХС ЯМР. Для проверки этого были проведены расчеты ХС ЯМР ^{31}P с учетом эффектов среды в рамках достаточно простой модели (PCM), в которой влияние растворителя описывается бесструктурным диэлектриком [141-143]. Действительно, согласно расчетам, переход от вакуума к полярному растворителю должен приводить к некоторому смещению ХС в более высокие поля (на 61 м.д., Таблица П6). С другой стороны, для таких систем нельзя также исключать дополнительных вкладов в экранирование за счет высокоспиновых состояний, так как оказалось, что они также достаточно низки по энергии (3.1 ккал/моль, Таблица П6).

Аналогичным образом можно объяснить некоторое отклонение расчета от эксперимента для $P=Ni$ фосфоров ($\Delta\delta < 30$ м.д.) в еще двух трехкоординированных комплексах Ni (**38-39**). Стоит отметить, что для комплекса **39** из этой группы с атомом фосфора в похожем фрагменте $P=Ni$ ($\delta(^{31}P) = 348$ м.д.) расчет занижает экранирование примерно на 30.5 м.д. В этом случае также оценки с учетом среды (PCM) предсказывают сдвиг в сторону более высоких полей (на 25.5 м.д., Таблица П6), что приводит уже к хорошему согласию с экспериментальными данными ($\Delta\delta = 5$ м.д.). В случае комплекса **39** высокоспиновое состояние также довольно низко по энергии (7.6 ккал/моль, Таблица П6), так что также нельзя исключать эффектов в ХС за счет остаточного парамагнетизма. Таким образом, для трехкоординированных комплексов Ni расхождение между расчетом и экспериментом может быть связано как с влиянием высокоспиновых состояний, так и влиянием растворителя.

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., Рисунок ба-б). В попытке разрешения этой проблемы были проанализированы все возможные конформационные формы. Оказалось, что только форма, в которой плоскости двух фрагментов

примерно перпендикулярны друг другу соответствует минимуму энергии. Однако для этой формы согласие расчетных ХС ЯМР ^{31}P с экспериментальными становится еще хуже (Рисунок бв). Таким образом, в рамках приведенной в литературе химической структуры (полученной методом РСА) противоречие не удалось разрешить. Исходя из этого было выдвинуто предположение, что на самом деле авторы имели дело со структурой, несколько отличной от приведенной в их работе. Такое может произойти, при наличии в структуре небольших атомов (например, протоны или литий), которые могли быть упущены из внимания во время проведения РСА. В принципе, исходя из условий реакции (реагенты, примеси и т. д.), была возможность реализоваться несколькими вариантам. Во-первых, если принять во внимание, что для приготовления **57** использовался $\text{Li}_2(\text{tBuPP}'\text{tBu})$, то это могли быть продукты с Li. Действительно, расчеты для нескольких возможных структурных изомеров с двумя атомами Li приводят к стабильным формам (Рисунок бг-е, Таблица П7), а их ХС ЯМР ^{31}P намного ближе к экспериментальным, хотя расхождение все же существенно. С другой стороны, можно предположить, что в структуре имеются два дополнительных атома водорода, которые могут приводить к формам с атомами водорода на атомах фосфора и никеля (Рисунок бж-к), которые также соответствуют энергетическому минимуму. После тщательного анализа всех возможных вариантов, оказалось, что в случае изомера с атомами водорода на атомах P_2 (**57a**) (Рисунок би) разница между расчетными и экспериментальными данными минимальна ($\Delta\delta < 10\text{м.д.}$) для всех атомов фосфора в системе (Рисунок би). Стоит отметить, что этот изомер также более выгоден с точки зрения энергии, чем другие формы (Таблица П7).

Более того, геометрические параметры комплекса **57a** также значительно лучше согласуются с данными РСА. В этом отношении весьма показательны значения некоторых валентных углов. Если для приведенной в литературе структуры **57** различия между экспериментальными и расчетными значениями для нескольких углов составляют более 7-15 градусов, то для структуры **57a** они составляют менее 0.6 градусов для тех же углов (Таблица 1). Таким образом, данные как в растворе (ЯМР ^{31}P), так и в твердом состоянии (РСА) свидетельствуют о том, что в ходе реакции авторы, по-видимому, получили продукт, отличный от опубликованного. Согласно нашему анализу, структура **57** должна быть изменена на **57a**.

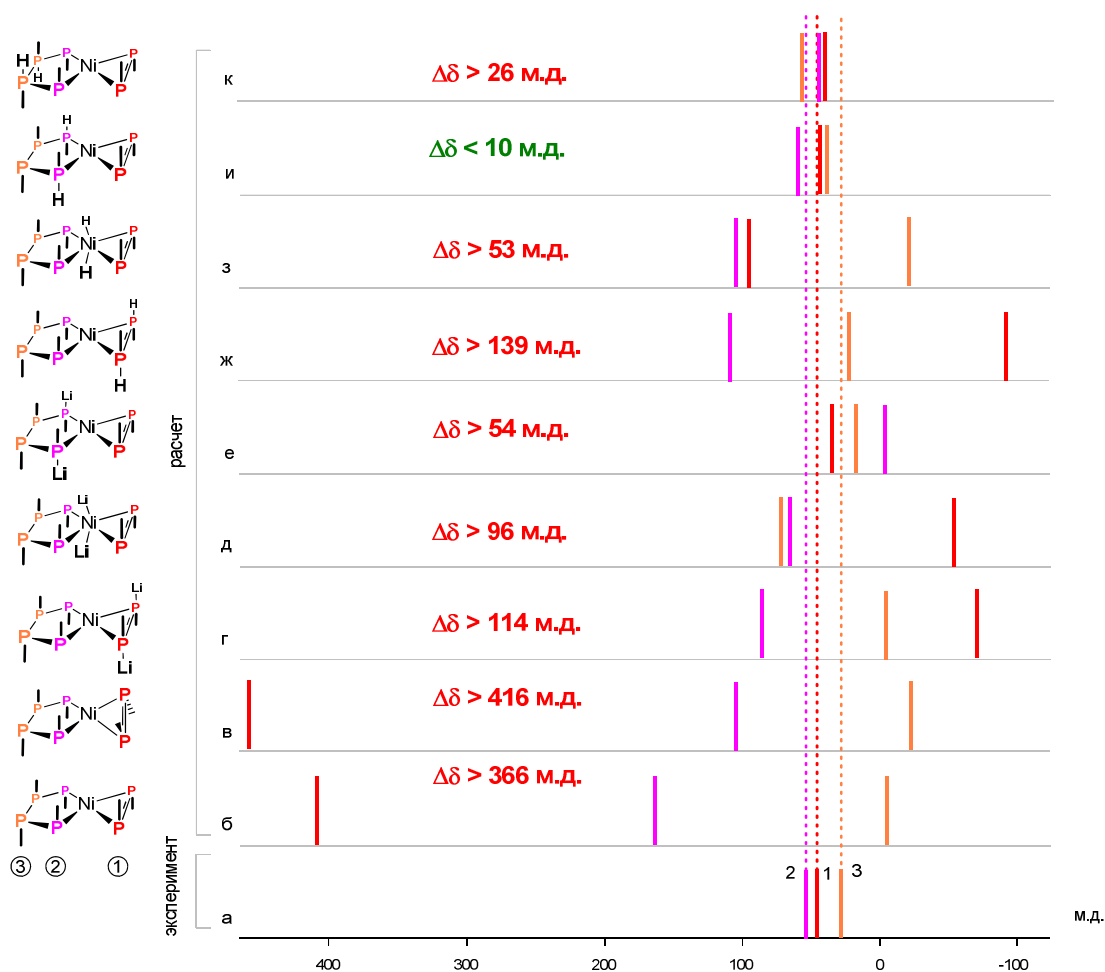


Рисунок 6. - Схематическое изображение спектров ЯМР ^{31}P соединения **57**: а) экспериментальный и б-к) рассчитанные (PBE0/6-311G(2d,2p)//PBE0/6-31+G(d)) для различных структурных гипотез.

Таблица 1. Основные экспериментальные (PCA) и расчетные (DFT) валентные углы ($^\circ$) для **57** и **57a**.

Валентные углы			
	57 (DFT)	PCA	57a (DFT)
$\angle\text{P}_3\text{-P}_2\text{-}^t\text{Bu}$	99.5	104.2	103.6
$\angle\text{Ni-P}_2\text{-}^t\text{Bu}$	110.7	121.2	120.7
$\angle\text{P}_3\text{-P}_2\text{-Ni}$	121.5	114.8	114.8

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. Более того,

использованные параметры для эмпирической линейной коррекции, рассчитанные для фосфорорганических систем [174], оказались достаточны для минимизации систематических ошибок и дополнительного систематического отклонения рассчитанных ХС ЯМР ^{31}P в комплексах Ni с фосфорсодержащими лигандами не выявлено (Рисунок 7). Поэтому рассчитанные ХС ЯМР ^{31}P можно напрямую сравнивать с экспериментальными с хорошей точностью ($RMSE < 7.0$ м.д.).

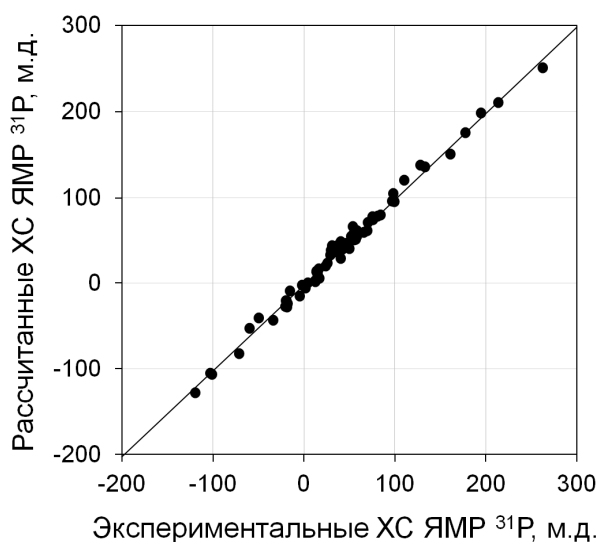


Рисунок 7. - Корреляция рассчитанных (PBE0/6-311G(2d,2p)//PBE0/6-31+G(d)) и экспериментальных ХС ЯМР ^{31}P для нейтральных комплексов Ni на основе σ - и π -донирующих лигандов.

2.1. 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 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.

До сих пор все расчеты для этих систем были проведены для вакуума. Однако, растворитель может вносить дополнительный вклад в экранирование ЯМР. Чтобы учесть эффекты среды расчеты были проведены в рамках РСМ модели (Таблицах П1, П5). Оказалось, что учет растворителя на обоих этапах расчета (оптимизация и экранирование) не приводит к заметному улучшению согласия расчетных и экспериментальных ХС ЯМР ^{31}P для этих комплексов. Более того, для комплексов Ni на основе π -лигандов согласие резко ухудшается (Рисунок 8).

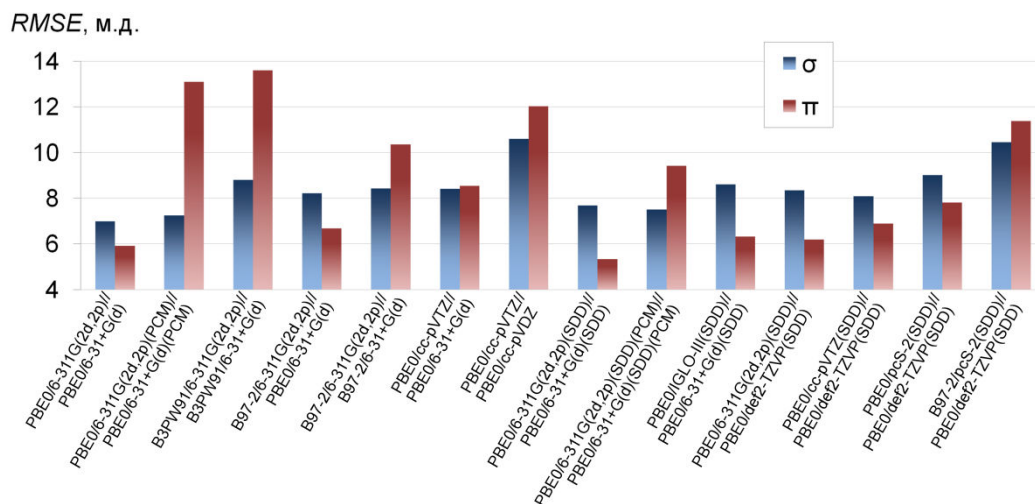


Рисунок 8. - Значения $RMSE$ в зависимости от уровня теории, использованного для нейтральных комплексов Ni на основе σ - и π -лигандов.

Важную роль для качества расчетов также играет выбор подходящего функционала и БН. В принципе, имеется целый ряд популярных функционалов и БН [105], в том числе разработанных специально для расчетов магнитных свойств [117-118, 129-131]. Однако на сегодняшний день нет единого представления о том, какая комбинация является оптимальной. Даже для относительно простых задач расчета ХС ЯМР $^{13}C/^{15}N$ в органических соединениях в литературе имеется целый спектр различных комбинаций, апробированных для этих целей [106]. Вопрос выбора функционала и БН в случае расчетов ХС ЯМР ^{31}P в металлокомплексах еще более неочевиден [110]. Поэтому, чтобы пролить свет на этот вопрос был протестирован целый ряд популярных функционалов и БН на примере расчетов ХС ЯМР ^{31}P в модельных комплексах Ni на основе σ - и π -лигандов. Следует отметить, что для всех рассмотренных комбинаций использовались параметры эмпирической линейной коррекции, полученные на основании процедуры линейной регрессии, проведенной на данных для тех же фосфорорганических систем, что и в работе [174] (см. Таблицу П8).

Для начала было рассмотрено, как сильно **тип функционала** может влиять на результаты расчетов. С этой целью в оптимальной комбинации PBE0 функционал заменяли на тестируемый. Оказалось, что использование гибридных функционалов (V3PW91, B97-2) приводит к ухудшению корреляции, чем с PBE0 (Рисунок 8, Таблица П1, П5). Следует отметить, что функционал B97-2, который считается особенно хорошо подходящим для расчета констант экранирования ЯМР [119-121], также приводит к ухудшению согласия, особенно для π -донирующих атомов фосфора (Рисунок 8, Таблица П1, П5).

Кроме того, более широкий ряд функционалов (B3LYP, BP86, PBE, BLYP, KT2) был протестирован на этапе расчета экранирования для ряда наименьших по размеру σ - и π -комплексов (1, 40, 44, 47-48, всего 11 точек). Оказалось, что тип функционала драматически

влияет на результат. Неожиданно было выявлено, что использование функционалов GGA-типа приводит к существенному систематическому отклонению от общей зависимости для ХС ЯМР ^{31}P π -донирующих атомов фосфора (на 40-50 м.д., Рисунок 9, Таблица П11), в то время как рассчитанные ХС σ -донирующих атомов фосфора достаточно хорошо согласуются с экспериментом. Это приводит к сильному ухудшению коэффициентов корреляции для этих комплексов ($R^2(\text{BP86}) = 0.669$, $R^2(\text{PBE}) = 0.728$, $R^2(\text{BLYP}) = 0.662$) по сравнению с гибридными функционалами ($R^2(\text{PBE0}) = 0.988$, $R^2(\text{B3LYP}) = 0.969$) (Рисунок П1-6). Нами также был проверен рекомендуемый для расчета ХС GGA-функционал КТ2, использование которого также приводит к существенному ухудшению согласия ХС ЯМР ^{31}P π -донирующих атомов фосфора (Рисунок П7). Таким образом, мы пришли к выводу, что функционалы GGA типа по своей природе плохо подходят для расчета ХС ЯМР ^{31}P π -донирующих атомов фосфора в комплексах Ni.

На следующем этапе было проанализировано влияние **типа БН** на качество расчета. Так, нами были протестированы широко применяемые корреляционно-согласованные БН Даннинга [127]. Оказалось, что использование БН трижды-расщепленного качества (сс-pVTZ) на этапе расчета экранирования с PBE0/6-31+G(d) геометрией приводит к некоторому ухудшению результатов (Рисунок 8, Таблица П1, П5). Согласие становится еще хуже, если для оптимизации геометрии использовать дважды-расщепленные БН Даннинга (сс-pVDZ) (Рисунок 8, Таблица П1, П5).

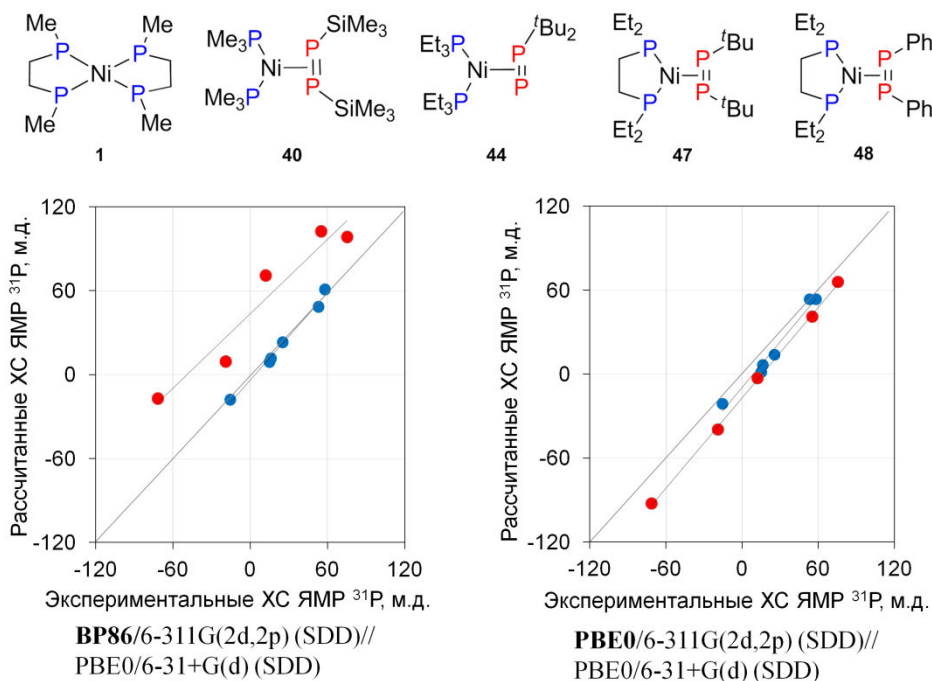


Рисунок 9. - Структура комплексов **1**, **40**, **44**, **47-48** и корреляции рассчитанных ((а) BP86 и (б) PBE0) и экспериментальных ХС ЯМР ^{31}P для этих комплексов.

Зависимость ХС ЯМР ^{31}P от БН также была проанализирована еще на ряде базисов (IGLO-III, def2-TZVP, pcS-2), в том числе специально разработанных для расчета экранирования. Так, замена БН на IGLO-III [131] на этапе расчета экранирования с использованием той же геометрии, что и выше (PBE0/6-31+G(d)(SDD)) приводит к ухудшению как для комплексов с σ -, так и с π -донирующими лигандами (Рисунок 8, Таблица П9-10). С другой стороны, попытка улучшения геометрии путем использования на этапе оптимизации БН Алриха (def2-TZVP), который рекомендуется для этих целей [182-183], не приводит к улучшению согласия между расчетными и экспериментальными данными. А именно, для данной геометрии (PBE0/def2-TZVP(SDD)) мы протестировали несколько популярных БН (6-311G(2d,2p), cc-pVTZ, и pcS-2) на этапе расчета экранирования с использованием PBE0 и B97-2 функционалов. Оказалось, что результаты расчетов с БН Попла (PBE0/6-311G(2d,2p)(SDD)) и Даннинга (PBE0/cc-pVTZ(SDD)) немного хуже, по сравнению с наилучшей комбинацией. В то же время, использование БН Дженсена (pcS-2), приводит к существенному ухудшению результатов, особенно с функционалом B97-2 (Рисунок 8, Таблица П9-10), несмотря на то, что этот базис специально разрабатывался для расчета экранирования ЯМР [119-121].

В принципе, нельзя исключить наличие вклада за счет **релятивистских эффектов** в ХС ЯМР ^{31}P . Попытка учета скалярного релятивистского вклада в ХС используя Штутгарт/Дрезденский квази-релятивистский псевдопотенциал на атоме никеля (PBE0/6-311G(2d,2p)(SDD)//PBE06-31+G(d)(SDD)) не привела к улучшению согласия (Рисунок 8). Учет эффекта растворителя (PCM) для этой комбинации приводит к ухудшению согласия для комплексов на основе π -донирующих лигандов (Рисунок 8, Таблица П9-10).

На следующем этапе, мы попытались выявить спин-орбитальный релятивистский вклад в ХС ЯМР ^{31}P . С этой целью расчеты экранирования ЯМР были проведены в рамках полностью релятивистского четырех-компонентного матричного формализма Дирака-Кона-Шэма (fully relativistic four-component matrix Dirac-Kohn-Sham, 4c-mDKS) для нескольких наименьших по размеру σ - и π - комплексов (**1, 40, 44, 47, 48**). Однако, для рассмотренных модельных систем заметных эффектов не было выявлено (Таблица П11, Рисунок П9).

В итоге, улучшить расчетное приближение не удалось. Т.е. оказалось, что тот протокол, который был оптимизирован для фосфорорганических систем [174] 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 лигандов σ - и π -типа 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) комбинация ($RMSE < 7$ м.д.).

2.2. ХС ЯМР ^{31}P - эффективный инструмент для установления типа координации

Теперь, когда была показана надежность расчетной процедуры для оценки ХС ЯМР ^{31}P , продемонстрируем ее эффективность на примерах установления тонких структурных особенностей в комплексах никеля на основе фосфорсодержащих лигандов.

Первый пример - это комплексы Ni с терминальными фосфонидогидридными (PR_2) лигандами [184]. В принципе, эти комплексы могут существовать в виде трех изомеров (Рисунок 10) и установление их структуры может быть непростой задачей. На первый взгляд, первую форму ($\text{NiH}_2\text{-P}$) можно было бы легко отличить по сильнополюному сдвигу Ni-H протонов. Однако эти протоны могут быть в обмене или их сигналы могут быть очень уширенным, так что в данном случае нет четких спектральных признаков ЯМР за или против этой структуры. Более того, ситуация еще более неоднозначная в случае Ni-PH_2 и NiH-PH изомеров: даже метод РСА не позволяет четко локализовать два атома водорода и поэтому изомерная структура оставалась под вопросом. И только комбинация достаточно сложных и трудоемких низкотемпературных ЯМР-экспериментов позволила установить структуру комплекса в растворе, которая оказалась NiH-PH изомером.

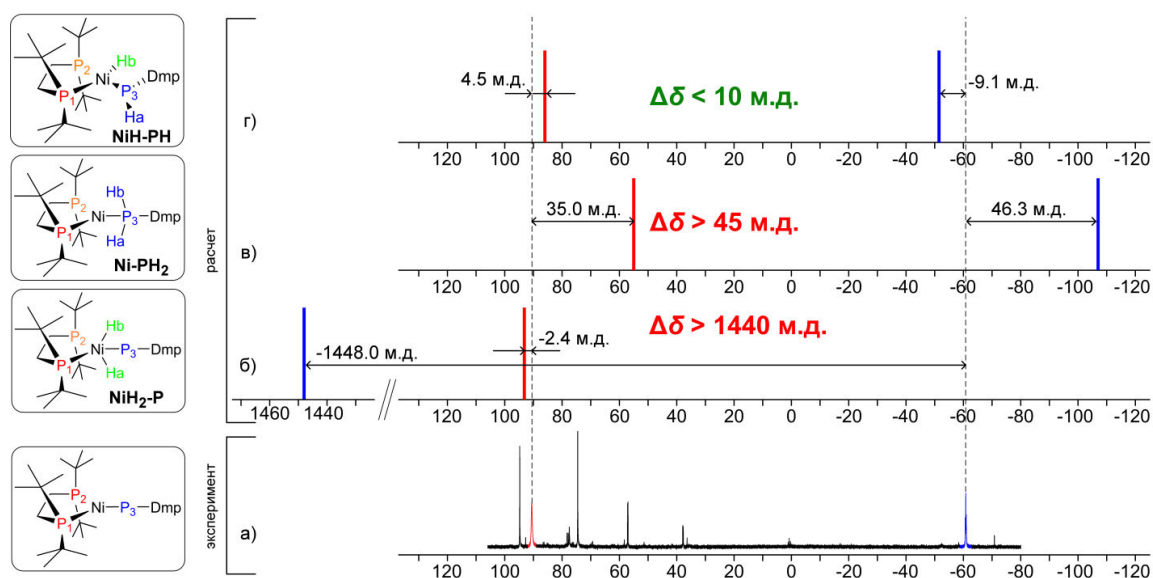


Рисунок 10. - а) Спектр ЯМР $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ ($\text{C}_6\text{D}_5\text{CD}_3$, $T=303$ К) соединения **13**. Схематическое изображение рассчитанных спектров ЯМР ^{31}P для различных изомеров: б) $\text{NiH}_2\text{-P}$, в) Ni-PH_2 и г) NiH-PH .

Сейчас, такую проблему можно решить намного быстрее и надежнее. А именно, расчеты ХС ЯМР ^{31}P для возможных структурных гипотез и сравнение с экспериментальными ХС однозначно и просто позволяет установление изомерной структуры такого типа комплексов (Рисунок 10). Как видно, $\text{NiH}_2\text{-P}$ изомер можно сразу исключить из рассмотрения, так как различие для ХС P_3 от эксперимента составляет более 1440 м.д. (Рисунок 10б). Для Ni-PH_2 изомера также наблюдается сильное расхождение между расчетом и экспериментом (35.0 и 46.3

м.д. для $P_{1/2}$ и P_3 , соответственно; Рисунок 10в). В то же время, только для NiH-PH изомера расчетные ХС ЯМР ^{31}P очень близки к экспериментальным (Рисунок 10г).

Другой пример - это комплексы Ni с аминок(имино)фосфановыми лигандами [185], которые в общем случае могут существовать как η^2 -, так и η^1 -комплексы (Рисунок 11). Хелатный лиганд влияет на тип координации в таких системах, и задача установления их тонкой структуры в растворе является нетривиальной. Однако, ХС ЯМР ^{31}P должны существенно различаться в зависимости от типа координации. Поэтому расчеты ХС ЯМР ^{31}P могут быть эффективным и надежным инструментом для определения структуры такого типа систем. Например, для комплекса **12** оказалось, что для η^1 -типа координации отклонение расчетного ХС ЯМР ^{31}P от экспериментального очень велико (>200 м.д.), а для η^2 -типа разница составляет менее 6 м.д. (Рисунок 11). Таким образом, сравнительный анализ рассчитанных и экспериментальных ХС ЯМР ^{31}P для соединения **12** позволяет просто и надежно отнести его структуру к π -комплексу, что находится в полном согласии с данными РСА.

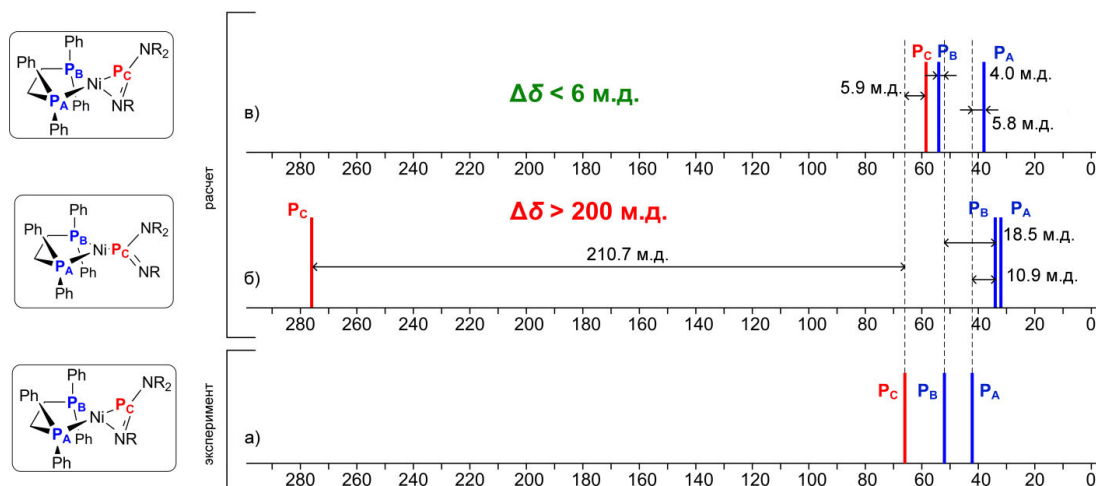


Рисунок 11. - Схематическое изображение спектров ЯМР ^{31}P соединения **12** ($R = \text{SiMe}_3$): а) экспериментальный; теоретический для комплекса с б) η^1 - и в) η^2 -типом координации.

Глава 3. 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 исключить варианты координации металла по углерод содержащему фрагменту. Поэтому ХС ЯМР ^{13}C этих атомов могли бы быть также использованы для анализа структуры комплекса. 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.

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 карбонил), 157 комплексов, всего 316 экспериментальных значений ХС ЯМР ^{13}C , Рисунок 12-14). Следует отметить, что в отличие от фосфора, где приписание сигналов в спектрах достаточно однозначно, в случае ХС ЯМР ^{13}C могут возникнуть проблемы, связанные с достоверностью интерпретации спектров ЯМР ^{13}C . А именно, только в редких случаях отнесение сигналов сделано надежно на основе двумерных (2D) корреляционных ЯМР-экспериментов, в большинстве же работ приписание сигналов проведено на основе эмпирических правил и закономерностей. В связи с этим в некоторых случаях к экспериментальным данным следует относиться достаточно критично.

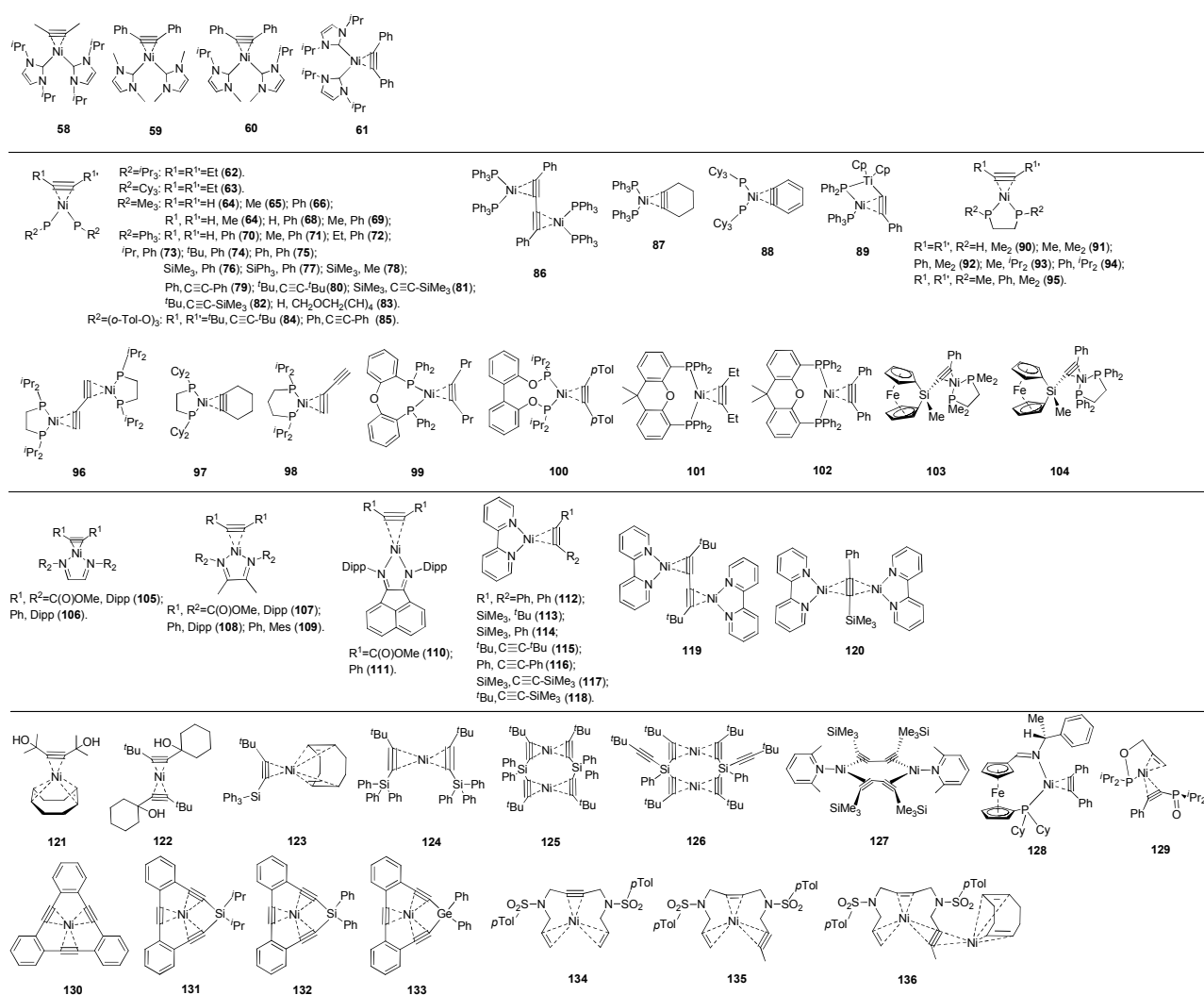


Рисунок 12. - $\eta^2\text{-C}\equiv\text{C}$ комплексы никеля 58-136.

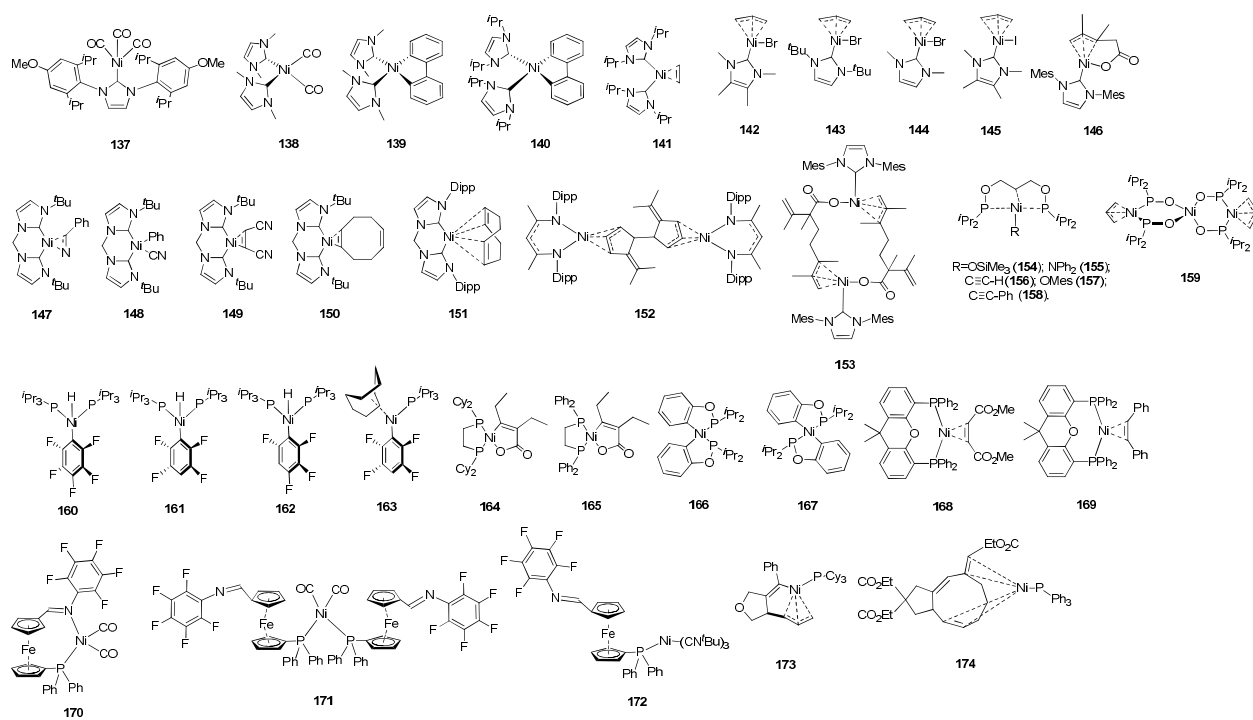


Рисунок 13. - Комплексы никеля 137-174.

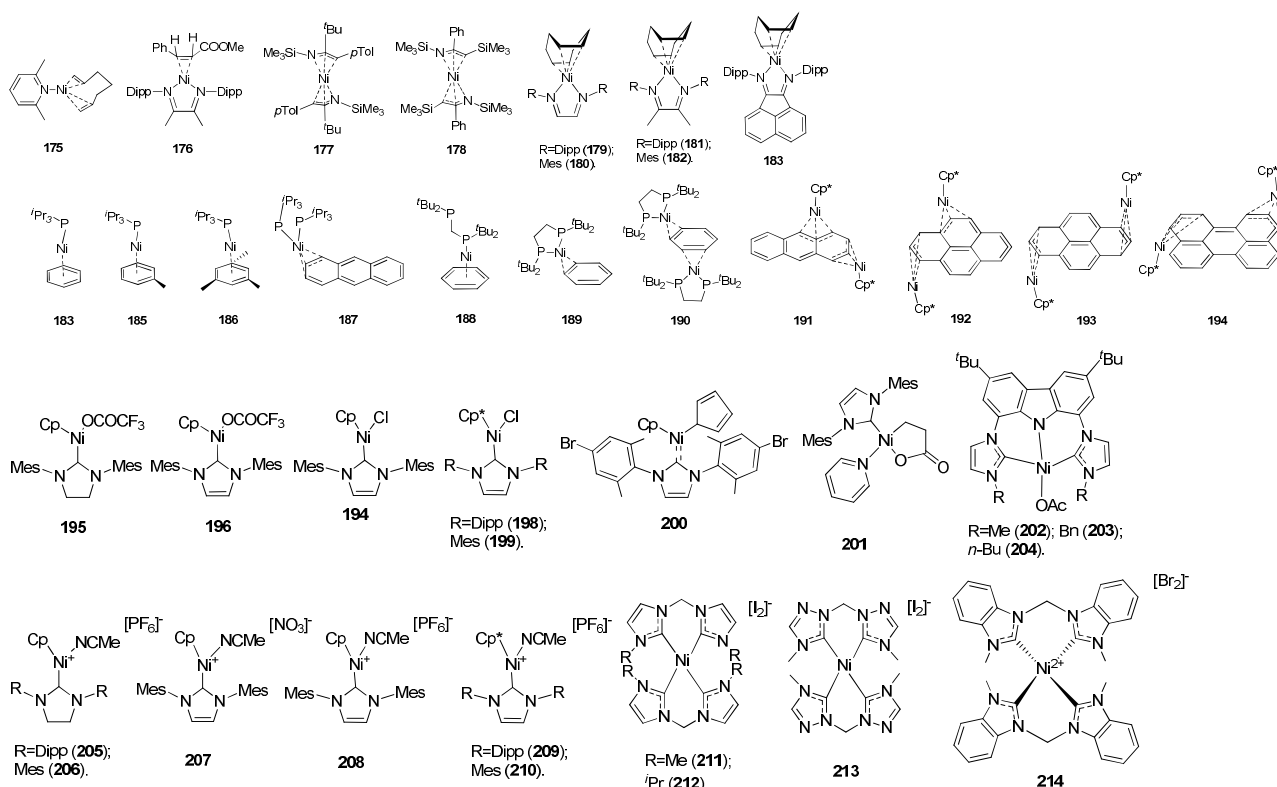


Рисунок 14. - Комплексы никеля 175-194 и "лабильные" комплексы никеля 195-214.

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 [186]. Оказалось, что в большинстве случаев рассчитанные ХС ЯМР ^{13}C достаточно неплохо согласуются с экспериментальными данными ($\Delta\delta < 15\text{м.д.}$, Рисунок 15,

Таблица П12) [187]. В тоже время, имеется несколько случаев сильного расхождения расчета с экспериментом (● на Рисунке 15), которое, как будет показано ниже, обусловлено "ошибочным" приписанием сигналов в литературе. Также имеется ряд примеров с систематической недооценкой/переоценкой ХС, а именно: для некоторых атомов углерода в $C\equiv C$ связи расчет переоценивает ХС на 20-30 м.д. (Рисунок 15, Таблица П12), в то время как противоположное наблюдается для $C=C$ атомов углерода, где происходит недооценка ХС на 5-8 м.д. (Рисунок 15, Таблица П12). Также, ожидаемо согласие между рассчитанными и экспериментальными данными несколько хуже для структурно менее определенных "лабильных" комплексов, которые в твердой фазе склонны к координированию молекулы растворителя и/или ассоциируются с противоionsами (Рисунок 15, Таблица П13).

Таким образом, за исключением комплексов с "ошибочным" приписанием сигналов (● на Рисунке 15), в целом наблюдается неплохая корреляция расчетных и экспериментальных ХС ЯМР ^{13}C , хотя для комплексов с кратными связями видны систематические отклонения от общей корреляционной прямой.

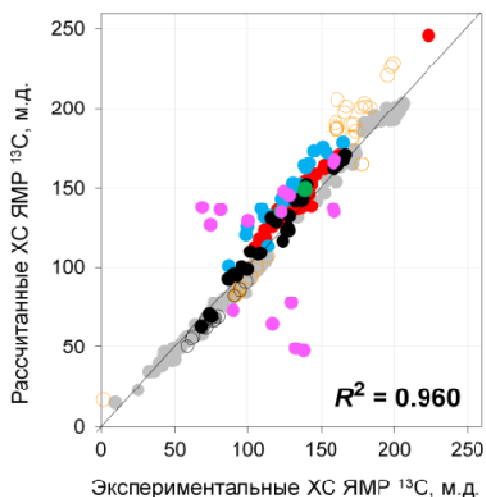


Рисунок 15. - Корреляция рассчитанных (PBE0/6-31G(d)//PBE0/6-31G(d)) и экспериментальных ХС ЯМР ^{13}C для модельных комплексов: ● - $\eta^2-C\equiv C$ атомы углерода в комплексах с N-гетероциклическими карбенами; ● - $\eta^2-C\equiv C$ атомы углерода в комплексах с бис(фосфинами); ● - $\eta^2-C\equiv C$ атомы углерода в комплексах с дииминами; ● - $\eta^2-C\equiv C$ атомы углерода в комплексах с другими лигандами; ○ - $\eta^2-C=C$ атомы углерода в комплексах с алкинами; ● - атомы углерода в остальных комплексах; ○ - атомы углерода в "лабильных" комплексах; ● - атомы углерода в комплексах с "ошибочным" приписанием. Коэффициент корреляции R^2 рассчитан без учета комплексов с "ошибочным приписанием".

3.1. Оптимизация расчетного приближения

В принципе, отклонение расчетных ХС от экспериментальных может быть обусловлено рядом причин. Поэтому, для того чтобы выявить основные факторы, влияющие на качество расчета, из всего набора модельных комплексов были выбраны восемь репрезентативных комплексов (Рисунок 16), среди которых имеются как те, в которых данные предварительного расчета согласуются хорошо с экспериментом, так и комплексы с систематическими отклонениями от корреляционной прямой. Следует подчеркнуть, что для этих восьми "тренировочных" комплексов приписание сигналов в ^{13}C спектрах не вызывало сомнения. 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, V3PW91, V3LYP, B97-2).

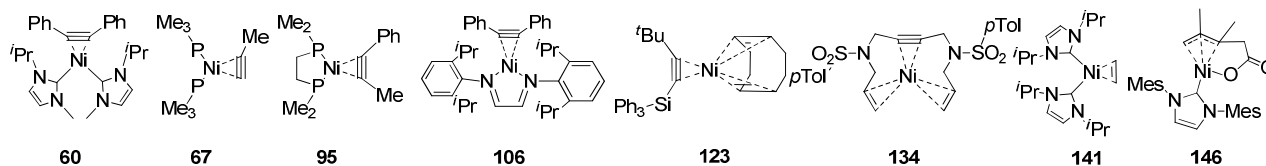


Рисунок 16. - "Тренировочный" набор модельных комплексов.

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. $R^2 = 0.969$ (РСМ)). Во-вторых, для всех комплексов из "тренировочного" набора (за исключением комплекса **106**) энергии триплетных состояний высоки по сравнению с основным ($\Delta E_{\text{ST}} > 35$ ккал/моль) так что влияние высокоспиновых состояний на ХС также можно исключить (Таблица П14).

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 17, Таблица 2, П14). При анализе этапа оптимизации геометрии в качестве контрольных использовали расчеты ХС ЯМР ^{13}C на заведомо высоком уровне PBE0/6-311G(2d,2p) (выделенная серым строка в Таблице 2).

Оказалось, что добавление к изначально выбранному БН (6-31G(d)) второй поляризационной функции на неводородные атомы (6-31G(2d)) значительно повышает корреляцию ($R^2 = 0.991$). Однако наибольшее улучшение наблюдается при добавлении

диффузной функции в БН (6-31+G(d), $R^2 = 0.995$). В то же время, добавление поляризационных функций для атомов водорода практически не меняет картины (6-31+G(d,p), $R^2 = 0.995$). Переход от дважды-расщепленного БН (6-31G(d)) к трижды-расщепленному (6-311G(d)) приводит к улучшению корреляции ($R^2 = 0.994$ vs. $R^2 = 0.987$). Добавление поляризационных и диффузных функций к трижды-расщепленному БН (6-311+G(2d)) приводит к максимальному увеличению корреляции ($R^2 = 0.996$). Таким образом, наилучший R^2 на этапе оптимизации геометрии достигается при использовании БН 6-311+G(2d) (Рисунок 17).

Таблица 2. Зависимость R^2 от базисных наборов при оптимизации геометрии и расчете экранирования для тренировочного набора модельных комплексов никеля (60, 67, 95, 106, 123, 134, 141, 146).

этап расчет экранирования	этап оптимизации геометрии						
	6-31G(d)	6-31G(2d)	6-31+G(d)	6-31+G(d,p)	6-311G(d)	6-311+G(2d)	6-311++G(2d,2p)
6-31G(d)	0.976	0.979	0.987	0.987	0.983	0.989	0.989
6-31G(2d)	0.981	0.984	0.990	0.990	0.988	0.992	0.992
6-31+G(d,p)	0.982	0.985	0.991	0.991	0.989	0.994	0.993
6-31+G(2d)	0.984	0.987	0.993	0.993	0.990	0.995	0.995
6-311G(d)	0.987	0.989	0.994	0.995	0.992	0.996	0.995
6-311+G(2d)	0.987	0.990	0.994	0.995	0.993	0.996	0.996
6-311G(2d,2p)	0.987	0.991	0.995	0.995	0.994	0.996	0.996
6-311++G(2d,2p)	0.988	0.990	0.995	0.995	0.993	0.996	0.996

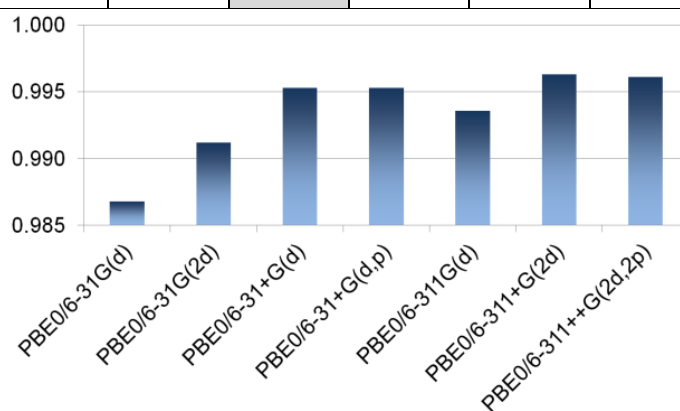


Рисунок 17. - Зависимость R^2 для "тренировочного" набора комплексов от БН, использованных на этапе оптимизации геометрии (расчет экранирования проводился на уровне PBE0/6-311G(2d,2p)).

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 С \equiv С атомов углерода и недооценка сдвигов С=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 С=C и С \equiv С фрагментами. В связи с этим возникает вопрос - связано ли это с улучшением БН на лиганде или на металле? Чтобы это выяснить были проведены дополнительные расчеты со "смешанными" БН, т.е. когда диффузные функции имеются только на металле или на атомах лигандов (Таблица П14). Оказалось, что наличие диффузных функций важно именно на металле, особенно для комплексов, в которых лиганд координируется на металл через кратную связь, т.е. в π -донирующих лигандах. С другой стороны, сравнение экспериментальных данных (РСА) с результатами расчетов для "тренировочного" набора свидетельствует, что включение диффузных функций в БН на этапе оптимизации геометрии заметно улучшает Ni-C расстояния (Таблица П15). Таким образом, улучшение описания геометрии приводит к более хорошему описанию электронной структуры и, как следствие, более качественным ХС ЯМР ^{13}C .

На следующем этапе аналогичным образом было проанализировано влияние параметров приближения на этапе **расчета экранирования** (Таблица 2). Оказалось, что в целом, на этом этапе наблюдаются похожие эффекты, как и в предыдущем, хотя и несколько менее выраженные. А именно, по мере увеличения БН происходит постепенное улучшение коэффициента корреляции (Рисунок 18, Таблица 2, П14). Наиболее заметным является переход от дважды- к трижды-расщепленному БН ($R^2 = 0.987$ vs. $R^2 = 0.994$). Для любого уровня оптимизации геометрии лучшие R^2 наблюдаются при использовании БН 6-311G(2d,2p) (Рисунок 18, Таблица 2, П14). Можно также отметить, что при этом проблема отклонения ХС в С=C и С \equiv С фрагментах лигандов в этих комплексах становится минимальной (за исключением **106**, ХС которого лежит вне общего тренда). Таким образом, диффузные функции критичны на этапе оптимизации геометрии, в то время как использование трижды-расщепленных БН важно для корректного расчета ХС атомов углерода в лигандах с кратными связями.

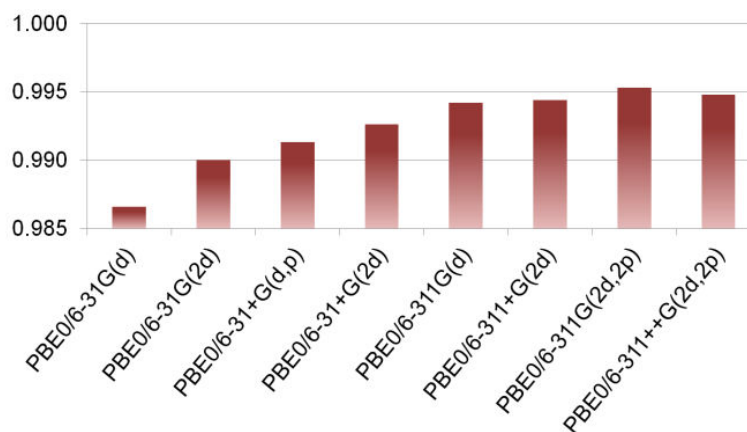


Рисунок 18. - Зависимость R^2 для "тренировочного" набора комплексов от БН, использованных на этапе расчета экранирования (геометрия была оптимизирована на уровне PBE0/6-31+G(d)).

Таким образом, можно заключить, что 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. Однако, оптимизация геометрии на таком уровне достаточно ресурсоемка. Например, при использовании БН 6-311+G(2d) оптимизация геометрии примерно в 2.2 раза дольше, чем на уровне 6-31+G(d) (Таблица П16), но улучшение R^2 при этом не значительно. Поэтому, с практической точки зрения оптимальным БН для оптимизации геометрии является 6-31+G(d). В то же время, так как этап расчета экранирования заметно менее затратен по времени (Таблица П16), для него можно использовать БН 6-311G(2d,2p). Таким образом, с точки зрения "цена/качество" оптимальной является комбинация БН 6-311G(2d,2p)//6-31+G(d) ($R^2 = 0.995$). Если же нужно получить максимальное согласие, то лучше использовать комбинацию БН 6-311G(2d,2p)//6-311+G(2d) ($R^2 = 0.996$).

Следует также отметить, что расчеты с учетом эффектов растворителя (PCM) с этими двумя комбинациями не приводят к улучшению корреляции (6-311G(2d,2p)//6-31+G(d): $R^2 = 0.995$ (вакуум) vs. $R^2 = 0.992$ (PCM); 6-311G(2d,2p)//6-311+G(2d): $R^2 = 0.996$ (вакуум) vs. $R^2 = 0.993$ (PCM)).

Таким образом, в рамках использования БН Попла и PBE0 функционала на "тренировочном" наборе нами была найдена хорошая комбинация для расчета ХС ЯМР ^{13}C . Дальше встал вопрос нельзя ли улучшить согласие, используя **другие популярные функционалы и БН**, в том числе специально рекомендованные и разработанные для расчета магнитных свойств.

Сначала был проверен ряд широко используемых функционалов с 6-311G(2d,2p)//6-31+G(d) комбинацией, при этом тестируемый функционал использовался как при оптимизации геометрии, так и при расчете экранирования. 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 19, Таблица П14). 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 сравнимым со значениями для PBE0 высокими коэффициентами корреляции ($R^2 = 0.995, 0.996, 0.996$, Рисунок 19, Таблица П14). Таким образом, как и в случае расчетов ХС ЯМР ^{31}P , GGA-функционалы имеют явные ограничения при расчете ХС ЯМР ^{13}C для нескольких типов атомов углерода.

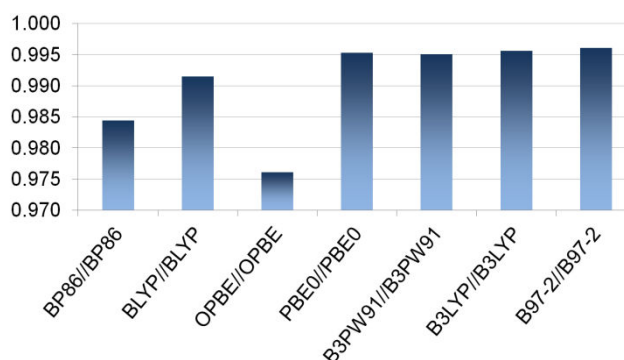


Рисунок 19. - Зависимость R^2 для "тренировочного" набора от типа функционала (6-311G(2d,2p)//6-31+G(d)).

Затем было проанализировано влияние типа БН на качество расчетов. Так, был рассмотрен ряд популярных БН (Рисунок 20, Таблица П14), в том числе специально рекомендуемых для расчетов магнитных свойств (IGLO-III и pcS-2). При этом на обоих этапах расчета использовался функционал PBE0. Сначала были проанализированы БН Даннинга. Оказалось, что использование дважды-расщепленных БН этого типа (сс-pVDZ) на обоих этапах приводит к худшему коэффициенту корреляции ($R^2 = 0.993$, Рисунок 20, Таблица П14) и проблема отклонения ХС в атомах углерода $\eta^2\text{-C}\equiv\text{C}/\text{C}=\text{C}$ типа остается. При переходе к трижды-расщепленным БН сс-pVTZ на этапе расчета экранирования, коэффициент корреляции улучшается ($R^2 = 0.995$, Рисунок 20, Таблица П14). Однако расширение БН с помощью добавления диффузных функций на этапе оптимизации геометрии (по аналогии с БН Попла, aug-сс-pVDZ) не дает эффекта ($R^2 = 0.995$, Рисунок 20, Таблица П14). Если на обоих этапах расчета использовать трижды-расщепленный БН сс-pVTZ, то коэффициент корреляции становится сравнимым с тем, который был получен при использовании "лучшей" комбинации с БН Попла (PBE0/6-311G(2d,2p)//PBE0/6-311+G(2d)) ($R^2 = 0.996$, Рисунок 20, Таблица П14). Кроме того, при переходе на этапе расчета экранирования к БН сс-pVTZ проблема с систематической недооценкой/переоценкой ХС для большинства атомов углерода типа $\eta^2\text{-C}\equiv\text{C}/\text{C}=\text{C}$ становится минимальной, хотя для **106** некоторая переоценка ХС все еще имеется.

На следующем этапе был протестирован популярный тип БН Алриха. Оказалось, что при использовании геометрии, оптимизированной на PBE0/6-31+G(d) уровне, расчет экранирования с использованием БН Алриха TZV приводит к коэффициенту корреляции, сравнимому с уровнем PBE0/6-311G(2d,2p)//PBE0/6-31+G(d) ($R^2 = 0.9957$, Рисунок 20, Таблица П14). Использование БН TZV на обоих этапах приводит к коэффициенту корреляции ($R^2 = 0.9963$, Рисунок 20, Таблица П14), сравнимому с лучшей комбинацией с БН Попла (PBE0/6-311G(2d,2p)//PBE0/6-311+G(2d)). Однако, добавление поляризационных функций (TZVP) на обоих этапах расчета приводит к ухудшению согласия ($R^2 = 0.9960$, Рисунок 20, Таблица П14). Можно также отметить, что в этом случае практически нет проблем для атомов углерода η^2 -C \equiv C/C=C типа, хотя для **106** некоторая переоценка ХС остается.

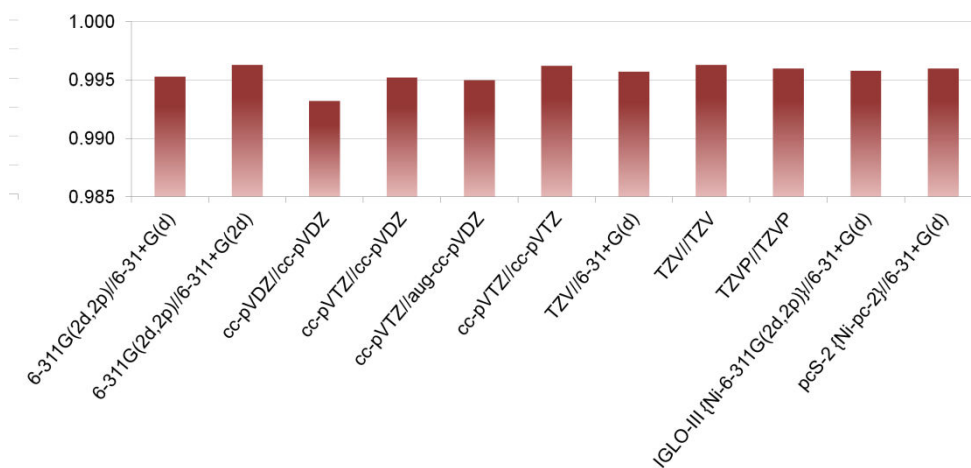


Рисунок 20. - Зависимость R^2 для "тренировочного" набора от базисного набора (PBE0//PBE0).

Интересно проанализировать результаты расчетов ХС с использованием БН IGLO-III и pcS-2, которые часто рекомендуются именно для расчетов магнитных свойств [129, 131]. Поскольку таких БН для атома никеля нет, то при расчетах экранирования для металла использовались БН 6-311G(2d,2p) и pc-2 в первом и во втором случае, соответственно. В обоих случаях использовалась геометрия, оптимизированная на PBE0/6-31+G(d) уровне. Оказалось, что при использовании БН IGLO-III на этапе расчета ХС R^2 несколько хуже ($R^2 = 0.995$, Рисунок 20). БН Дженсена, специально модифицированные для расчета магнитного экранирования (pcS-2), дают результат, сравнимый с "оптимальной" комбинацией с БН Попла. Кроме того, как для IGLO-III, так и для pcS-2 практически нет отклонений в ХС для комплексов с η^2 -координацией атомов углерода в кратных связях (C \equiv C и C=C), хотя для **106** определенная переоценка ХС имеется.

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 практической точки зрения БН Даннинга, IGLO-III и Дженсена имеют определенные ограничения. Во-первых, эти БН довольно "тяжелы" с точки зрения общего количества функций, что приводит к огромному увеличению необходимых вычислительных ресурсов, и как следствие на практике могут возникнуть проблемы при работе с относительно большими системами. Во-вторых, 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 ($R^2 = 0.976$, Рисунок 21а) по сравнению с начальным приближением ($R^2 = 0.960$, PBE0/6-31G(d)//PBE0/6-31G(d)). Важно отметить, что для большинства η^2 -комплексов с координацией по $C\equiv C$ и $C=C$ фрагментам 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 21). Хотя для них также наблюдается улучшение, однако они все еще не "идеально" укладываются в общую зависимость, и заметно некоторое систематическое завышение ХС для $C\equiv C$ атомов углерода в таких комплексах. Расчеты с более тяжелой комбинацией (PBE0/6-311G(2d,2p)//PBE0/6-311+G(2d)) не приводят к заметному улучшению для этой группы комплексов. Учет эффектов растворителя (PCM) также не приводит к исправлению систематического отклонения для этого типа комплексов. Следует отметить, что комплекс **106**, который все время выпадал из общей корреляции для "тренировочного" набора, является типичным представителем этой проблемной группы.

Возможно, неидеальное согласие расчета с экспериментом для таких комплексов также может быть связано с влиянием высокоспиновых состояний на ХС. Такой эффект уже был обнаружен для ХС ЯМР ^{31}P в комплексах Ni. Расчеты для этой группы комплексов показали, что действительно в дииминалкиновых комплексах триплетные состояния значительно ниже по энергии относительно основного состояния (в среднем $\Delta E_{\text{ST}} < 10$ ккал/моль), чем в других модельных комплексах, в том числе и комплексах с η^2 - $C\equiv C$ координацией ($\Delta E_{\text{ST}} > 35$ ккал/моль) (Таблица П17). Таким образом, в этих системах нельзя исключать вклада от высокоспиновых состояний, который может привести к эффектам от остаточного парамагнетизма.

Ожидаемо согласие несколько хуже для структурно менее определенных "лабильных" комплексов, которые в твердой фазе скоординированы с растворителем и/или противоионом, но в растворе склонны к диссоциации и могут быть вовлечены в обменные процессы (○ на Рисунке 21а). Для этих комплексов даже при использовании оптимальной комбинации (PBE0/6-311G(2d,2p)//PBE0/6-31+G(d)) остается достаточно большой разброс от общей зависимости ($R^2 = 0.934$, для "лабильных" комплексов **195-214**, ○ на Рисунке 21а), что в принципе ожидаемо из-за возможной внутримолекулярной подвижности таких систем в растворе.

А именно, скорее всего, в противоположность к тому, что зафиксировано в кристалле, в растворе такие комплексы существуют в диссоциированной (от противоиона и/или растворителя) 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 ($R^2 = 0.990$, для "лабильных" комплексов **195-214**, ● на Рисунке 21б). Таким образом, для таких комплексов разумную оценку ХС ЯМР ^{13}C можно получить, если проводить расчеты без противоиона или растворителя.

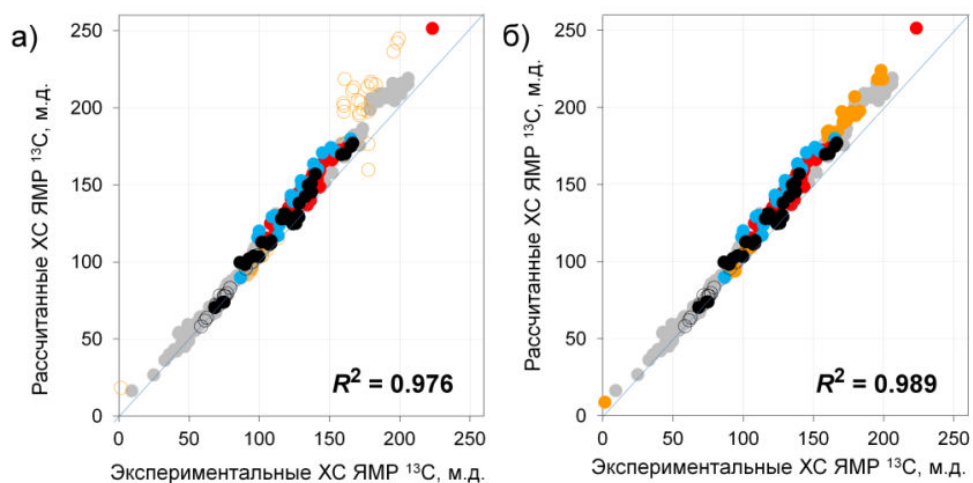


Рисунок 21. - Корреляция рассчитанных (PBE0/6-311G(2d,2p)//PBE0/6-31+G(d)) и экспериментальных ХС ЯМР ^{13}C для всех модельных соединений (за исключением систем с "ошибочным" приписанием): а) "лабильные" комплексы, рассчитанные с учетом противоиона и/или растворителя (○) и б) "лабильные" комплексы, рассчитанные без учета противоиона и/или растворителя (●).

Таким образом, между расчетными (PBE0/6-311G(2d,2p)//PBE0/6-31+G(d)) и экспериментальными значениями наблюдается зависимость близкая к линейной ($R^2 = 0.989$, без учета комплексов с "ошибочным приписанием"), хотя наклон отличается от 45° (Рисунок 21б). Другими словами, в расчетных величинах имеются систематические ошибки, которые минимальны в области реферирования и увеличиваются по абсолютному значению с удалением от нее, достигая 20 м.д. в низких полях. Эту проблему можно решить с помощью использования

нескольких стандартов в соответствующих областях. Однако, более надежный подход для уменьшения таких ошибок - это использование процедуры эмпирической линейной коррекции [148, 150-151]. А именно, проведение скалирования рассчитанных ХС с использованием коэффициентов, полученных на основании процедуры линейной регрессии, проведенной на данных для модельных систем, которые покрывают весь диапазон ХС. Используя этот метод, ХС можно пересчитать в соответствии с уравнением 1,

$$\delta_{\text{корр.}} = (\delta - b)/a, \quad (1)$$

где δ - это рассчитанный ХС для конкретного ядра, величина параметра a ("наклон") поправляет систематическую ошибку (отклонение от 45°), а параметр b ("пересечение") корректирует ошибку для стандарта.

В качестве модельных систем для проведения регрессивного анализа и расчета коэффициентов коррекции могли бы быть использованы простые органические молекулы. С этой целью были выбраны 18 достаточно инертных небольших соединений (Рисунок 22а, Таблица П18), ХС ^{13}C которых равномерно покрывают типичный диапазон ХС для атомов углерода.

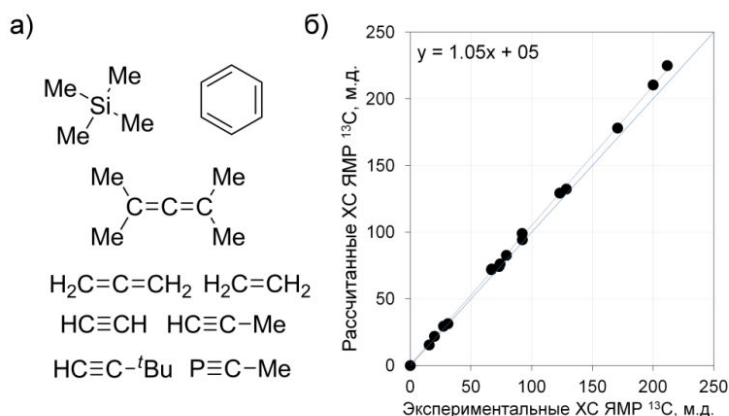


Рисунок 22. - а) Органические молекулы, которые использовались для расчета коэффициентов эмпирической линейной коррекции, и б) корреляция рассчитанных (PBE0/6-311G(2d,2p)/PBE0/6-31+G(d)) и экспериментальных ХС ЯМР ^{13}C для них.

Видно, что для них также имеется систематическая ошибка, которая возрастает в низких полях (Рисунок 22б). С помощью регрессивного анализа данных для этих органических молекул были получены параметры для проведения линейной коррекции. С их использованием были пересчитаны значения ХС ЯМР ^{13}C для всех модельных комплексов, что привело к значительному улучшению согласия расчета с экспериментом по абсолютным значениям ($RMSE = 7.0$ м.д. vs. 11.7 м.д.; Таблица 3, Рисунок 23а-б). Однако, даже после такой коррекции видно, что остается некоторая систематическая переоценка ХС, особенно в слабопольной области. То есть, видимо, в данном случае результаты расчетов содержат систематические

ошибки, характерные только для комплексов Ni и которые не могут быть скорректированы соответствующими поправками для органических молекул в этой области. Поэтому другим вариантом вычисления коэффициентов коррекции является проведение процедуры линейной регрессии на данных для комплексов Ni. Поэтому для расчета коэффициентов для процедуры линейной коррекции были выбраны "беспроблемные" комплексы никеля (т.е. все, за исключением комплексов с "ошибочным" приписанием, "лабильных" комплексов и комплексов с дииминовыми лигандами). Пересчет ХС с помощью коэффициентов полученных таким образом позволили заметно улучшить согласие для комплексов Ni ($RMSE = 4.6$ м.д.; Таблица 3, Рисунок 23в). Таким образом, для любых новых комплексов Ni, если они не являются "лабильными" или с дииминовыми лигандами, эта процедура позволяет оценить ХС ЯМР ^{13}C , которые непосредственно можно сравнивать с экспериментальными данными.

Таблица 3. Коэффициенты для процедуры эмпирической линейной коррекции для двух расчетных комбинаций, полученные на данных для органических систем и "беспроблемных" комплексов Ni.

Системы, используемые для расчета коэффициентов коррекции	Уровень теории	a^a	b^a
органические соединения	PBE0/6-311G(2d,2p)//PBE0/6-31+G(d)	1.05	-0.5
	PBE0/TZV//PBE0/TZV	1.06	-2.1
"беспроблемные" комплексы Ni	PBE0/6-311G(2d,2p)//PBE0/6-31+G(d)	1.09	-1.7
	PBE0/TZV//PBE0/TZV	1.13	-1.2

^{a)} коэффициенты для процедуры эмпирической линейной коррекции согласно уравнению 1

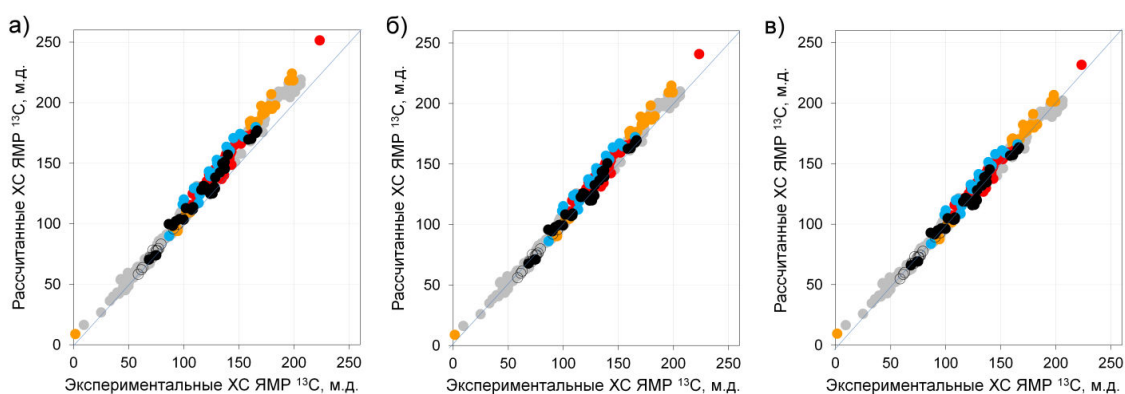


Рисунок 23. - Корреляция рассчитанных (PBE0/6-311G(2d,2p)//PBE0/6-31+G(d)) и экспериментальных ХС ЯМР ^{13}C для всех модельных соединений, за исключением систем с "ошибочным" приписанием ("лабильные" комплексы рассчитаны без учета противоиона и/или растворителя). Значения ХС ЯМР ^{13}C приведены а) без коррекции, и с коррекцией с использованием параметров, рассчитанных для б) органических соединений и в) "беспроблемных" комплексов Ni.

3.2. Комплексы с "ошибочным" приписанием

В ходе предварительного анализа было обнаружено, что для нескольких комплексов (Рисунок 24) наблюдается очень плохое согласие расчета и эксперимента (●, Рисунке 15). Поэтому эти случаи с "ошибочным" приписанием пока были исключены из анализа. Теперь, имея надежный и проверенный метод расчета ХС ЯМР ^{13}C , можно обосновать наши подозрения для этих случаев.

Для всех систем ХС ЯМР ^{13}C были рассчитаны на PBE0/6-311G(2d,2p)//PBE0/6-31+G(d) уровне с применением процедуры линейной коррекции, используя коэффициенты, полученные на данных для "беспроблемных" комплексов Ni. Детальный анализ расчетных данных с экспериментальными для этих комплексов и для родственных соединений позволил нам прийти к заключению, что при интерпретации данных ЯМР ^{13}C действительно были допущены некоторые ошибки.

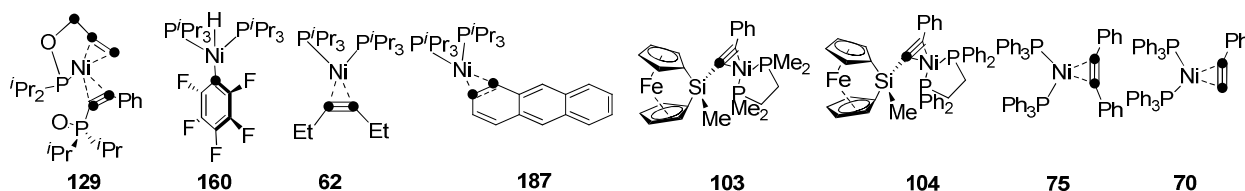


Рисунок 24. - Структуры комплексов с "ошибочным" приписанием (проблемные атомы углерода выделены).

Например, для комплекса **129** ключевые ^{13}C сигналы были неправильно приписаны (Рисунок 25). 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, по-видимому, сделали отнесение путем сравнения с данными для исходных лигандов. Так как сигналы соединения $\text{R}_1\text{OCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ должны наблюдаться в слабых полях (117.1, 139.3 м.д., лиганд 1 на Рисунке 25б), а соединения $\text{PhC}\equiv\text{CP}(\text{O})\text{R}_2$ в сильных полях (87.3, 102.6 м.д., лиганд 2 на Рисунке 25б), то по аналогии сигналы комплекса в более высоких полях (68.9 и 74.4 м.д.) были отнесены к фрагменту $\text{PhC}\equiv\text{CP}(\text{O})\text{R}_2$ ($\text{C}_1\text{-C}_2$, Рисунок 25), а в более низких полях (116.4 и 130.0 м.д.) к $\text{R}_1\text{OCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ ($\text{C}_3\text{-C}_4$). Однако, согласно расчету, при образовании комплекса ХС атомов углерода, непосредственно связанных с никелем, в этих лигандах резко изменяются и смешаются в противоположные стороны. Таким образом, если сделать ревизию отнесения сигналов, то наблюдается отличная корреляция между расчетными и экспериментальными ХС ЯМР ^{13}C (Рисунок 25в).

Следующий пример - это комплексы **62** и **160**. В комплексе **160** для атома углерода *i*-Ar-C наблюдается большая разница между расчетным и экспериментальным ХС ($\Delta\delta = 30.3$ м.д., Рисунок 26а). Скорее всего, авторы приняли сигнал исходного соединения $\text{C}_6\text{F}_5\text{H}$ ($\delta_{\text{расч.}} = 98.4$ м.д.) за *i*-Ar-C ($\delta_{\text{эксп.}} = 100.3$ м.д.), а сигнал комплекса в более низких полях остался незамеченным, так как его интенсивность должна быть низкой из-за множества КССВ с

атомами фосфора и фтора. В пользу этого заключения свидетельствует также тот факт, что в аналогичных комплексах с фторзамещенными ароматическими лигандами (**161-163**) *i*-Ar-C атомы углерода резонируют в значительно более низких полях (134-147 м.д.), и расчет хорошо это воспроизводит (например, **162** на Рисунке 26а). Аналогичная ошибка скорее всего произошла и в случае комплекса **5** ($\Delta\delta = 48.8$ м.д.), в котором резонанс C≡C фрагмента перепутали с сигналом гексина (Рисунок 26б). Следует подчеркнуть, что ожидаемое значение ХС для комплекса **62** гораздо ближе к экспериментальному и расчетному ХС для похожего комплекса **63** (Рисунок 26б). Таким образом, в случае комплексов **60** и **160** мы имеем дело с ошибочным отнесением сигнала ключевого атома углерода.

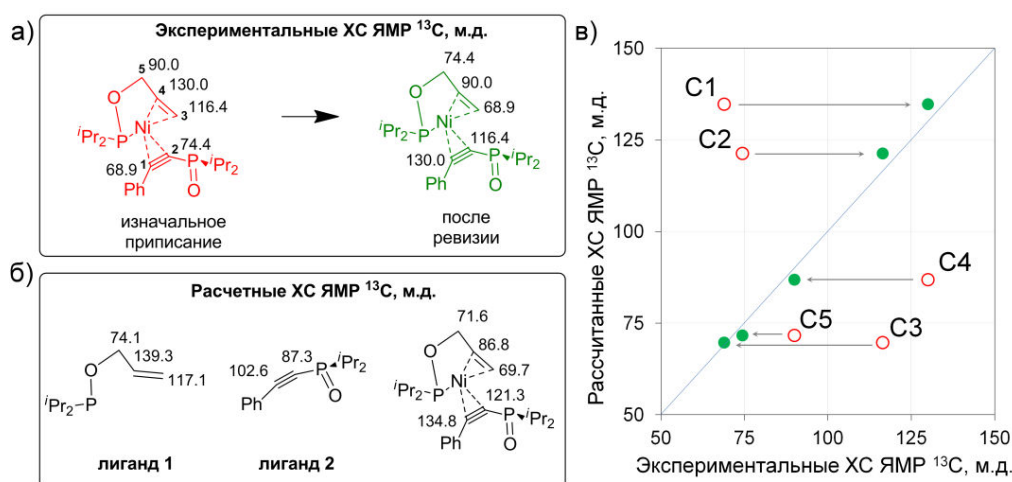


Рисунок 25. - Структура комплекса **129** и исходных лигандов с а) экспериментальными и б) расчетными ХС ЯМР ^{13}C (м.д.). в) Корреляция расчетных и экспериментальных ХС ЯМР ^{13}C для **129** (○ – исходное приписание, ● – приписание после ревизии).

Также, по-видимому, ошибка допущена в идентификации сигналов в ^{13}C спектрах комплексов **103** и **104**. Для комплекса **103** (Рисунок 26в) атомам углерода SiC≡CPh приписаны синглеты при 159.1 и 158.8 м.д., что, с одной стороны, явно противоречит расчетам для одного из атомов углерода (SiC≡, $\delta_{\text{расч.}} = 127.6$ м.д.), и с другой стороны, с данными для комплекса **76** с похожими лигандами. Вероятнее всего, эти два сигнала (159.1 и 158.8 м.д.), представляют собой не синглеты, а дублет с КССВ $J_{\text{PC}} = 30.15$ Гц, соответствующий ≡CPh атому углерода ($\delta_{\text{расч.}} = 158.6$ м.д.). В тоже время, SiC≡ атом углерода в соответствии с расчетом должен резонировать в области 128-129 м.д. (во вспомогательных материалах к оригинальной статье есть подходящие сигналы в этой области). Аналогичная ситуация наблюдается и в комплексе **104**.

Аналогично можно показать неточности в приписании в остальных комплексах с большими вылетами (**70**, **75**, **187**, см. Приложение).

Таким образом, при интерпретации данных ЯМР комплексов Ni надежнее полагаться на неэмпирические расчеты ХС ЯМР ^{13}C , чем руководствоваться на первый взгляд кажущимися логичными закономерности. И самое главное, что 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.

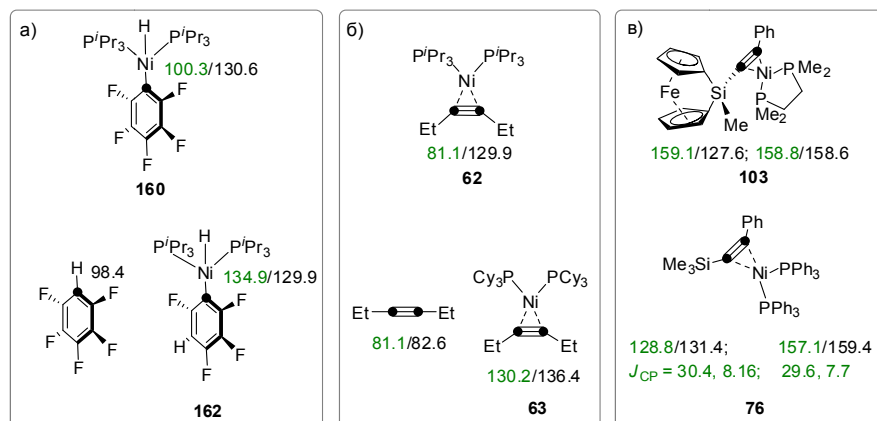


Рисунок 26. – Структуры комплексов с "ошибочным" приписанием (160, 62, 187, 103-104, 70, 75), некоторых лигандов и похожие комплексы с надежным приписанием (162, 63, 76, 68, 92) с экспериментальными (зеленый) и расчетными (черный) ХС ЯМР ^{13}C (м.д.) и КССВ (J_{CP} , Гц).

Проверка перспективной комбинации на основе БН Алриха на всех комплексах. 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", Рисунок 27а, Таблица П12-13). Основные проблемы те же, что и при использовании комбинации с БН Попла.

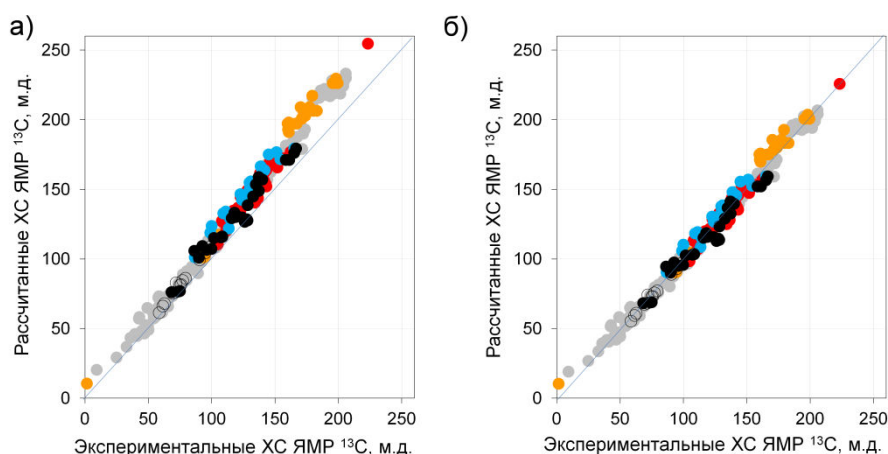


Рисунок 27. - Корреляция рассчитанных (PBE0/TZV//PBE0/TZV) и экспериментальных ХС ЯМР ^{13}C для всех модельных соединений (за исключением систем с "ошибочным" приписанием, "лабильные" комплексы, рассчитаны без учета противоиона и/или растворителя

(●)). а) без процедуры линейной коррекции, б) после проведения процедуры линейной коррекции.

А именно, для большинства η^2 -C \equiv C и η^2 -C=C комплексов отклонение от основной зависимости практически отсутствует. Единственным исключением являются η^2 -C \equiv C атомы углерода в дииминалкиновых комплексах, для которых наблюдается систематическая переоценка ХС на 7-10 м.д. Что касается "лабильных" комплексов, то согласие с экспериментом в случае расчета без противоиона и/или растворителя значительно лучше, чем с ними ($R^2 = 0.988$ vs. 0.974 , без учета комплексов с "ошибочным приписанием").

При использовании комбинации PBE0/TZV//PBE0/TZV также наблюдается переоценка рассчитанных ХС в слабополюной области (Рисунок 27а). Проведение эмпирической линейной коррекции, используя параметры, полученные на основании процедуры линейной регрессии, проведенной на данных для органических соединений (Таблица 3), позволяет уменьшить эту проблему, но не в полной мере ($RMSE = 10.3$ м.д.). В то же время, если провести процедуру линейной регрессии на данных для комплексов Ni (Таблица 3) и пересчитать ХС с их использованием, то отклонения расчетных ХС от экспериментальных по абсолютным значениям минимизируются ($RMSE = 4.5$ м.д., Рисунок 27б). 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.

3.3. От ХС ЯМР атомов ^{13}C к типу координации

В некоторых случаях в ходе реакции могут образоваться комплексы различного состава, структура которых может быть неочевидна. Проблема усложняется, если разделить эти продукты не представляется возможным. Однако ХС ЯМР атомов ^{13}C , непосредственно связанных с никелем, в ходе образования комплекса, сильно зависят от деталей структуры. Поэтому, сравнение экспериментальных и расчетных значений ХС ЯМР ^{13}C для возможных структур может быть использовано как надежный инструмент для доказательства корректности или ошибочности структурной гипотезы. Более того, точность расчетов такова, что с их помощью можно установить более тонкие структурные особенности, как например изомерию, обусловленную разным типом координации.

Одним из примеров является строение комплексов на основе ароматических систем. В зависимости от заместителей на лигандах и стехиометрии возможно образование комплексов как с η^2 -, так и с η^6 - типами координации (Рисунок 28). Более того, нельзя исключать также из рассмотрения и комплексы с μ -(η^2 : η^2)-типом координации. Во всех этих случаях из-за быстрого (в шкале времени ЯМР) вращения ароматического кольца [188] спектр ЯМР циклического

фрагмента соответствует структуре с эффективной симметрией C_6 , т. е. формально типу координации η^6 . В этом отношении, расчет ХС ЯМР ^{13}C может помочь просто и надежно установить тип координации. Для целого ряда заместителей с различными стерическими характеристиками было установлено, что рассчитанные ХС атомов углерода, непосредственно связанных с никелем, преимущественно отражают тип координации (т.е. электронную структуру, присущую такой геометрии) и мало зависят от дальнего окружения (заместителей, специфической структуры лиганда и т.д.). Так, например, для комплексов Ni(0) с бензолом только для правильного структурного отнесения разница между расчетом и экспериментом невелика ($\Delta\delta < 3$ м.д.), в то время как в других случаях эта разница значительно больше ($\Delta\delta > 8-21$ м.д.), что позволяет однозначно установить правильный тип координации (Рисунок 28б-г, Таблица П19).

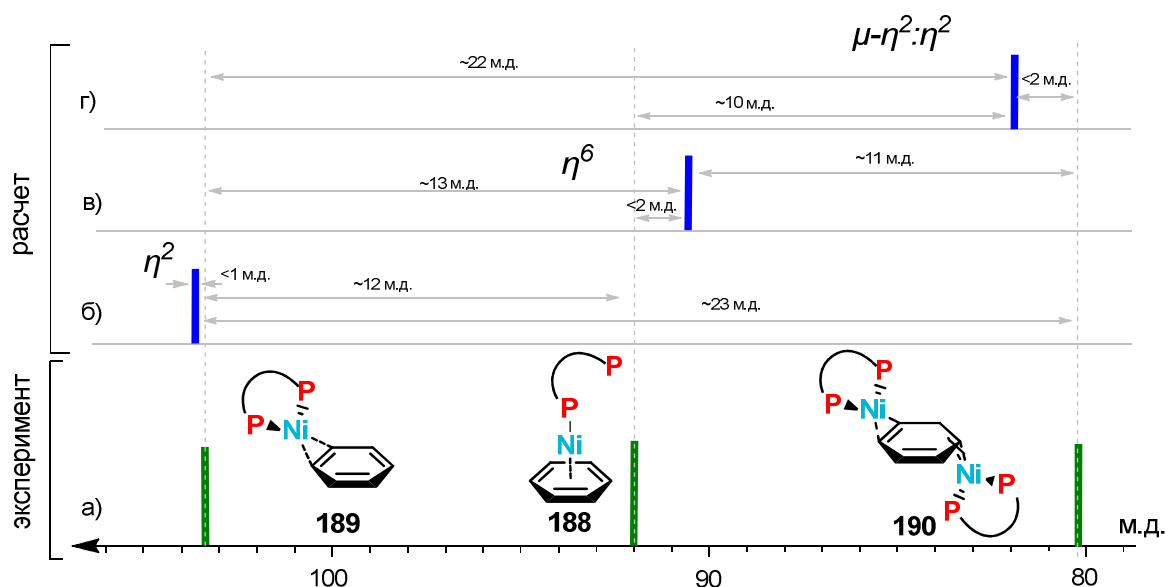


Рисунок 28. - Схематическое представление спектров ЯМР ^{13}C комплексов Ni(0) с бензолом: а) экспериментальный для комплексов **188-190**, б) рассчитанные ($\text{P}^t\text{P}^t\text{Bu}_2\text{P}(\text{CH}_2)_n\text{P}^t\text{Bu}_2$) для η^2 -C₆H₆ комплекса (**189**, $n=2$), в) для η^6 -C₆H₆ комплекса (**188**, $n=1$) и г) для μ - η^2 : η^2 -C₆H₆ комплекса (**190**, $n=2$).

Другим примером того, когда расчеты эффективны для установления деталей структуры - это бис-карбеновые хелатные олефиновые комплексы, изомерная предпочтительность в которых зависит от стерических характеристик заместителей. Например, в случае объемных заместителей ($t\text{Bu}$) у атомов азота происходит координация циклооктадиена (COD) по η^2 -типу, в то время как в случае менее объемных 2,6-диизопропилфенилов (Dipp) наблюдалась только η^4 -координация с COD (Рисунок 29). В этих двух формах ХС атомов углерода COD фрагмента, непосредственно координированные с Ni, существенно различаются (53.67 м.д. vs. 73.65 м.д.) и это отличие прекрасно воспроизводится расчетом (Рисунок 29, Таблица П20). Более того, расчеты воспроизводят также зависимость изомерной предпочтительности (разный способ

координации) от заместителей. А именно, в то время как в случае $R=t\text{Bu}$ η^2 -форма более устойчива в терминах энергии, для $R=\text{Dipp}$ предпочтительность инвертируется и η^4 -изомер соответствует минимуму энергии, в полном согласии с экспериментом (Таблица П20). Интересно, что для комплексов с $R=\text{Me}$ расчет предсказывает очень малую разницу энергий между этими формами (Таблица П20).

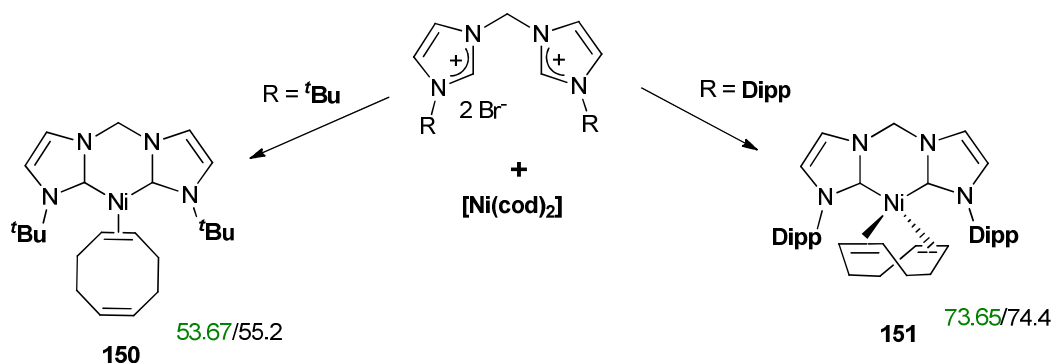


Рисунок 29. - Структуры комплексов **150** и **151** с экспериментальными (зеленый) и расчетными (черный) ХС ЯМР ^{13}C (в м.д.).

3.4. Почему GGA функционалы плохо работают в случае 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 КТ2). Однако, в ходе поиска оптимальной расчетной комбинации, 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 возникает серьезный вопрос о применимости таких функционалов для расчетов ХС ЯМР в комплексах Ni.

Чтобы пролить свет на эту проблему, для начала мы попытались выяснить - а на каком из этапов, оптимизации геометрии или расчета магнитного экранирования, этот "дефект" GGA типа функционалов проявляется. Для этого было проверено влияние типа функционала на каждом из этапов. А именно, были оптимизированы геометрии комплексов из "тренировочного" набора с использованием функционалов GGA и гибридных типов, и для каждого из наборов геометрий (GGA и гибридный) ХС рассчитывался также с использованием этих двух функционалов. PBE0 (гибридный) и BP86 (GGA) функционалы были взяты как репрезентативные, в то время как БН 6-31+G(d) использовался как на этапе оптимизации, так и при расчете экранирования. Оказалось, что именно этап расчета ХС является критическим, а тип функционала на этапе оптимизации геометрии практически не влияет на коэффициент корреляции (Таблица П14).

На следующем этапе мы попытались выяснить причину такой фундаментальной разницы между результатами расчетов, полученных с использованием GGA и гибридных функционалов. Расчеты с использованием нескольких функционалов двух этих типов (гибридные: PBE0, B97-2; GGA: BP86, OPBE) показали, что основное различие наблюдается в разнице энергий между высшей занятой молекулярной орбиталью (ВЗМО) и низшей свободной молекулярной орбиталью (НСМО) (Таблица П21). А именно, в случае GGA функционалов эта разница примерно вдвое меньше, чем в случае гибридных функционалов.

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.

Обратная зависимость для ННС атомов углерода, также может быть объяснена через парамагнитную часть экранирования. В этом случае роль могут играть два дополнительных фактора: более диффузный характер виртуальных орбиталей и влияние вклада HF в обменной части гибридного функционала. Эти два фактора могут увеличить парамагнитную часть экранирования при использовании гибридных функционалов в сравнении с GGA.

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 ^{13}C , 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.

Глава 4. 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 с 1,2-дифосфовыми лигандами, в которых благодаря π -системам и двум НЭП атомов фосфора

может осуществляться целый ряд типов координации с металлом, спектральные характеристики которых не всегда очевидны (Рисунок 30).

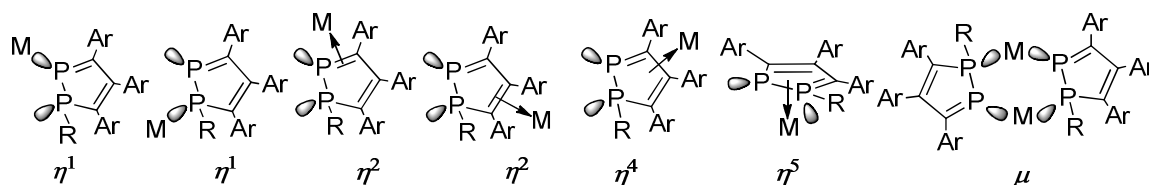
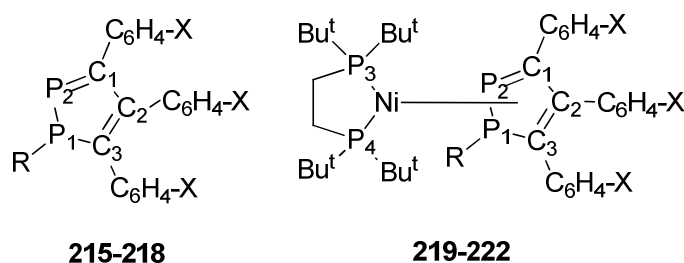


Рисунок 30. - Возможные типы координации Ni с 1-алкил-1,2-дифосфолами.

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 31) на основе дифосфинового лиганда dtbpe (dtbpe = 1,2-бис(ди-*трет*-бутилфосфино)этан) с 1-алкил-1,2-дифосфолами (**215-218**, Рисунок 31)³.



R = Et, X = H (**215**, **219**);

R = *i*Pr, X = H (**116**, **220**, F (**217**, **221**), Cl (**218**, **222**)

Рисунок 31. - Структура 1-алкил-1,2-дифосфолов **215-218** и комплексов Ni на их основе **219-222**.

4.1. Результаты ЯМР-экспериментов

Полное установление структуры соединений **219-222** было выполнено с помощью целого ряда 1D/2D корреляционных ЯМР-экспериментов (^1H , ^{31}P $\{^1\text{H}\}$, ^{13}C $\{^1\text{H}\}$, ^1H - ^{31}P COSY, ^1H - ^{13}C HSQC, ^1H - $^{13}\text{C}/^1\text{H}$ - ^{31}P HMBC). Все 1D/2D спектры ЯМР приведены в Приложении.

Химическая структура искомым комплексов была установлена практически «напрямую» [189-190]. Сначала на основании двумерных экспериментов (^1H - ^1H COSY, ^1H - ^{13}C HSQC, ^1H - ^{13}C и ^1H - ^{31}P HMBC) была установлена структура двух отдельных фрагментов: (dtbpe)Ni и 1-алкил-1,2-дифосфола. Далее, они были состыкованы в единое целое благодаря ^{31}P - ^{31}P COSY корреляциям.

Продемонстрируем это на примере комплекса **219**. Так, в спектре ЯМР ^{31}P имеется три сигнала атомов ^{31}P с δ_{P} 84.4, 5.9 и -37.8 м.д. с соотношением интенсивностей 2:1:1 (Рисунок 32б). Сначала, используя ^1H - ^{31}P HMBC спектр (Рисунок 33), можно детально идентифицировать

³ Синтез комплексов Ni проведен к.х.н. Ганушевич Ю.С., д.х.н. Милуков В.А.

сигналы в ^1H спектрах. Во-первых, наличие кросс-пиков между линией в спектре ЯМР ^{31}P , соответствующей двум атомам фосфора с δ_{P} 84.4 ($\text{P}_{3,4}$) м.д. и линиями в спектре ЯМР ^1H с δ_{H} 1.58-1.42 м.д. ($\text{P}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{P}$) и δ_{H} 1.1-1.0 м.д. (по две неэквивалентные *tert*-бутильные группы) позволяет выделить протоны (dtbpe)Ni фрагмента. В пользу такого соотнесения свидетельствуют также данные $^1\text{H}-^{13}\text{C}$ HSQC эксперимента (Рисунок 34), позволяющие установить однозначно соответствующие сигналы в спектрах ЯМР ^{13}C , которые наблюдаются в характерных для этих групп областях. Таким образом, удается однозначно установить структуру всего (dtbpe)Ni фрагмента.

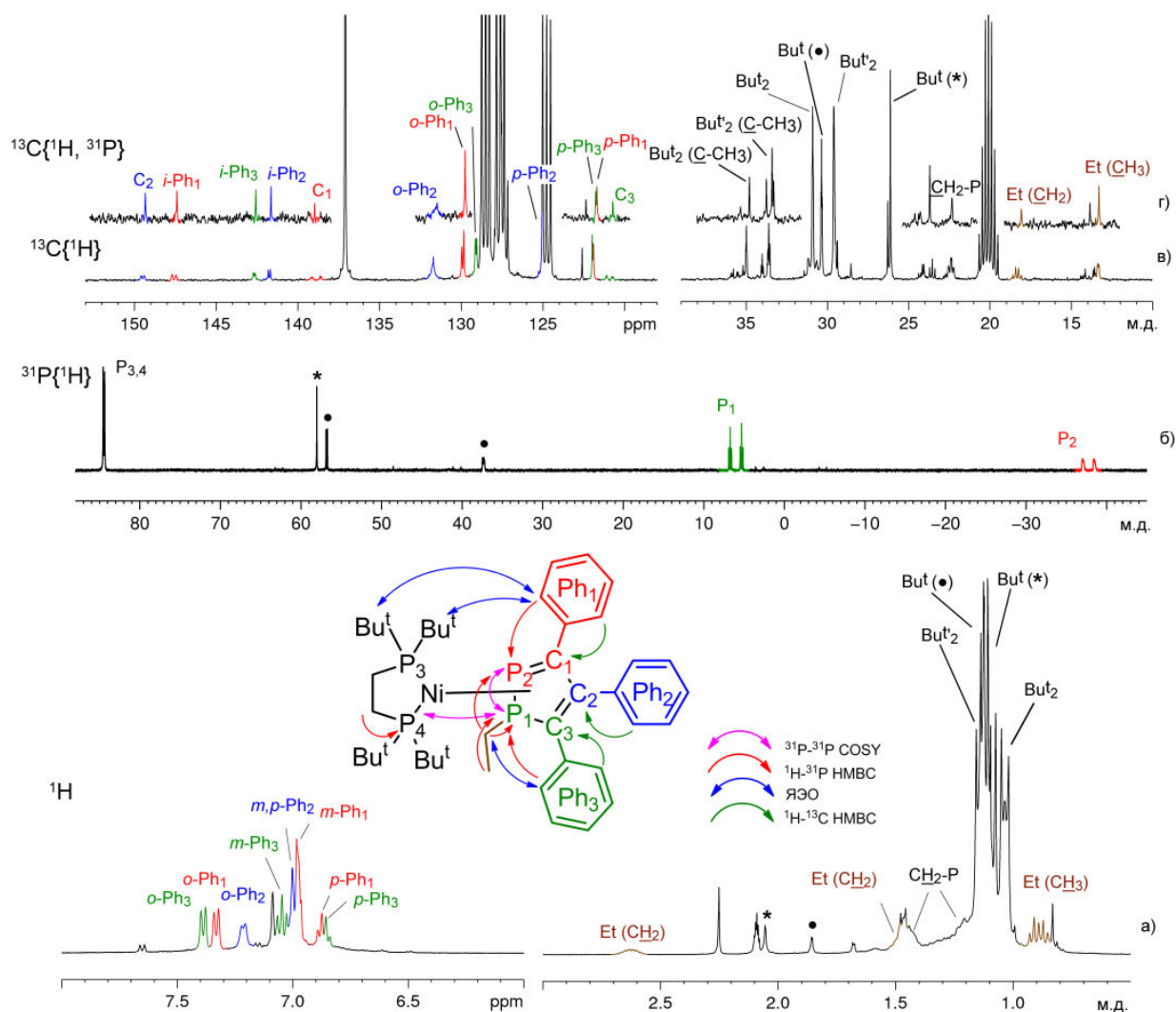


Рисунок 32. - Структура комплекса **219** с основными ЯМР-корреляциями и фрагменты спектров ЯМР а) ^1H , б) $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$, в) $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ и г) $^{13}\text{C}\{^1\text{H}, ^{31}\text{P}\}$ в толуоле- d_8 при $T=303$ К (сигналы примесей помечены как: • - $^t\text{Bu}_2\text{P}(\text{O})-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{P}^t\text{Bu}_2$, * - $^t\text{Bu}_2\text{P}(\text{O})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{P}(\text{O})^t\text{Bu}_2$).

Установить структуру 1-алкил-1,2-дифосфольного фрагмента можно, начав с интенсивных кросс-пиков в $^1\text{H}-^{31}\text{P}$ НМВС спектре (Рисунок 33) от атома фосфора с δ_{P} 5.9 м.д. к ряду сигналов в спектре ЯМР ^1H в высокопольной области (δ_{H} 2.66, 1.58-1.42, 0.93 м.д.), которые позволяют однозначно идентифицировать резонансы CH_2CH_3 группы и атома P_1 .

Далее, с учетом большой КССВ от соседнего атома фосфора P_1 (342 Гц) дублет в спектре ЯМР ^{31}P с δ_P -37.8 м.д. можно уверенно приписать атому P_2 .

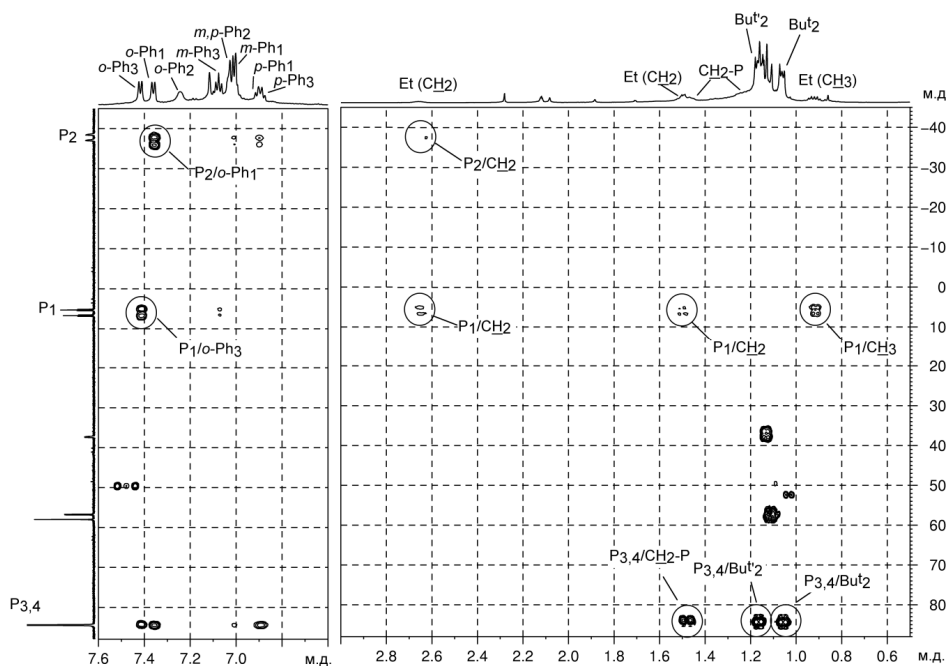


Рисунок 33. - Фрагменты ^1H - ^{31}P НМВС спектра **219** в толуоле- d_8 при $T=303$ К.

Далее видно, что в спектре ЯМР ^1H в низкопольной области имеется ряд перекрывающихся сигналов, которые, исходя из их мультиплетной структуры, можно отнести к *o*-Ph протонам. Различить сигналы этих трех очень похожих ароматических систем Ph-групп удалось с помощью экспериментов по ядерному эффекту Оверхаузера (ЯЭО, 1D DPFNOE, Рисунок П24). Во-первых, ЯЭО наблюдается между сигналами протонов CH_2 этильной группы и одним из пространственно близко расположенных *орто*-протонов (δ_{H} 7.42 м.д.), что позволяет различить спиновую систему Ph-3 группы. Во-вторых, при возбуждении *o*-Ph-протона с δ_{H} 7.37 м.д. наблюдается ЯЭО на соответственно пространственно близко расположенных атомах ^1H *трет*-бутильной группы (δ_{H} 1.03 м.д.), что идентифицирует его как протон Ph-1-группы. Кроме того, это находится в согласии с данными ^1H - ^{31}P НМВС эксперимента. Так, имеется кросс-пик от атома P_1 к *орто*-протонам Ph-3 группы (дублет с δ_{H} 7.42 м.д.), а также от атома P_2 к *орто*-протонам Ph-1 группы (дублет δ_{H} 7.37 м.д.). Третий дублет (δ_{H} 7.26 м.д.) в этой области можно методом исключения приписать *o*-Ph-2-протонам. Затем, с помощью ^1H - ^1H COSY (Рисунок П14) эксперимента можно установить остальные сигналы в рамках этих спиновых систем трех Ph-групп.

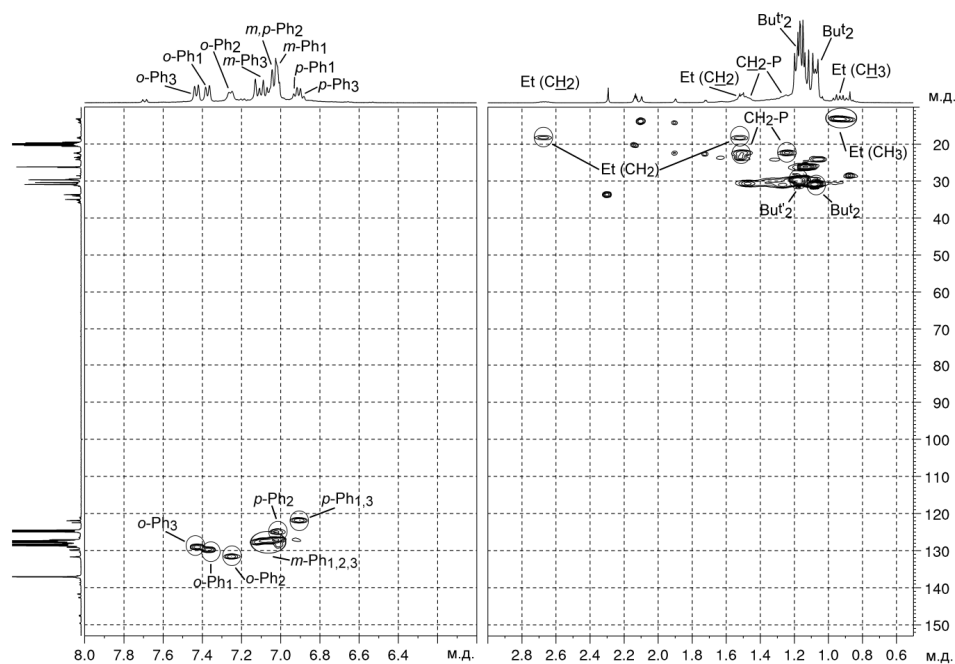


Рисунок 34. - Фрагменты ^1H - ^{13}C HSQC спектра **219** в толуоле- d_8 при $T=303\text{ K}$.

Идентификация сигналов *орто*-протонов всех трех Ph групп открывает возможность точного отнесения сигналов атомов углерода самого дифосфольного цикла. А именно, кросс-пики в ^1H - ^{13}C HMBC спектре между соответствующими *о*-Ph-протонами и оставшимися атомами углерода в спектре ЯМР ^{13}C в низкопольной области (δ_{C} 140.1, 150.7 и 122.1 м.д.) принадлежат C_1 , C_2 и C_3 углеродам, соответственно. К сожалению, в одномерном спектре ЯМР $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (Рисунок 32в) сигналы этих атомов углерода плохо видны из-за низкого отношения сигнал/шум вследствие расщеплений из-за спин-спинового взаимодействия (ССВ) связей с атомами ^{31}P . Поэтому дополнительно были проведены эксперименты с тройным резонансом, с одновременной развязкой от ^1H и ^{31}P , на котором четко видны сигналы циклических атомов углерода (Рисунок 32г).

После того как все протоны были точно приписаны, сигналы всех атомов углерода, непосредственно связанных с ними, можно легко установить благодаря ^1H - ^{13}C HSQC спектру (Рисунок 34): $\text{P}_1\text{-CH}_2\text{CH}_3$, $\text{CH}_2\text{-P}_{3,4}$, *о*-, *т*- и *р*-Ph атомы ^{13}C (хотя некоторые Ph атомы ^{13}C в спектре ЯМР ^{13}C частично перекрыты сигналами растворителя, в спектре ^{13}C DEPT (Рисунок П13) они хорошо видны). Следующим шагом, все *і*-Ph атомы ^{13}C можно определить благодаря наличию корреляций от *т*-Ph протонов в ^1H - ^{13}C HMBC спектре.

Далее связь между (dtbpe)Ni и 1-алкил-1,2-дифосфольным фрагментами была доказана с помощью соответствующих ^{31}P - ^{31}P COSY корреляций, позволив соединить эти два фрагмента в единое целое (Рисунок 35). Таким образом, была установлена структура комплекса **219** и сделано точное приписание всех сигналов в растворе. Аналогичным образом был проведен анализ структур комплексов **220-222**.

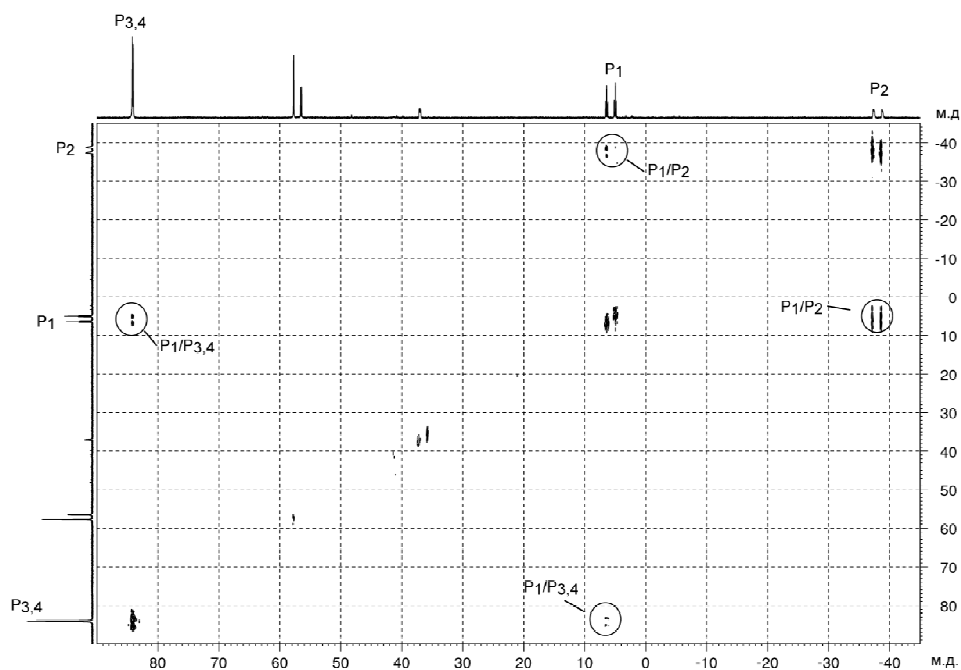


Рисунок 35. - ^{31}P - ^{31}P COSY спектр **219** в толуоле- d_8 при $T=303\text{ K}$.

В целом, значения большинства ХС ЯМР ^1H , ^{13}C и ^{31}P находятся в ожидаемых областях. 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 ^{13}P соединения **219** показан на Рисунке 36б и для сравнения спектр свободного лиганда **215** приведен на Рисунке 36а). Эти отклонения еще более выражены для комплексов **220-222** (Таблица 4).

Обращает на себя внимание тот факт, что при комнатной температуре сигналы 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 фрагмента dtbpe. Например, ширина линии $\text{P}_{3,4}$ ($\Delta\nu_{1/2} = 12\text{ Гц}$) примерно в 2 раза больше, чем у P_1 ($\Delta\nu_{1/2} = 6\text{ Гц}$). 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.

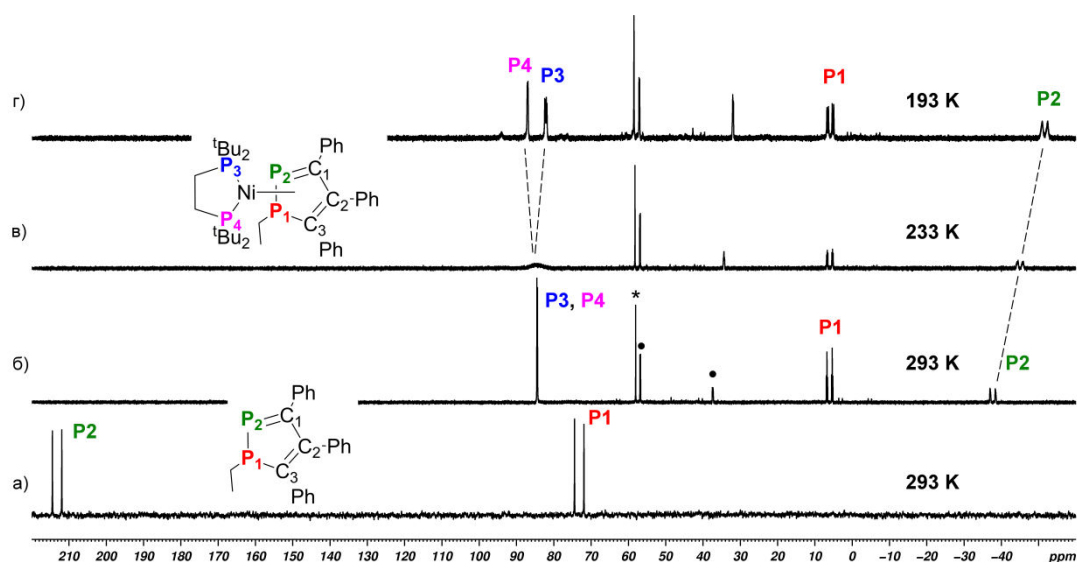


Рисунок 36. – Спектры ЯМР ^{31}P а) 1-этил-1,2-дифосола **215** и б-г) комплекса **219** в толуоле- d_8 при различных температурах (сигналы примесей помечены как: • - $^t\text{Bu}_2\text{P}(\text{O})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{P}'\text{Bu}_2$, * - $^t\text{Bu}_2\text{P}(\text{O})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{P}(\text{O})^t\text{Bu}_2$).

Для того чтобы получить представление о возможном обменном процессе, были проведены ЯМР-эксперименты с вариацией температуры [190]. Так, наиболее заметные изменения наблюдались в спектрах ^{31}P и, в меньшей степени, в спектрах ^{13}C для гетероциклических атомов углерода. Во-первых, при понижении температуры сигнал атома P_2 смещается в сильное поле (например, для **219** на Рисунке 36в). Кроме того, для сигнала атомов фосфора $\text{P}_{3,4}$ примерно при 233 К наблюдается коалесценция (Рисунке 36в), и при дальнейшем понижении температуры для этих атомов фосфора наблюдались два сигнала с отличной от изначальной мультиплетности. Важно, что изменяется и мультиплетность сигнала атома P_1 . Эти изменения в спектрах свидетельствуют о том, что один процесс, включающий обмен атомов $\text{P}_{3,4}$, замедлился и что эти атомы фосфора стали неэквивалентны и имеют разные КССВ с атомами P_1 и P_2 . Дальнейшее понижение температуры (до 193 К) приводит только к сильнополюному сдвигу P_2 , в то время как другие сигналы атомов фосфора существенно не изменяются (Рисунке 36г). Эти особенности еще более выражены для соединений, с ^iPr группой при атоме P_1 (**220-222**) (Таблица 4). В то же время *para*-замещение оказывает незначительное влияние на ^{31}P спектры и их температурные изменения (Таблица 4).

Важно, что сигналы атомов углерода 1-алкил-1,2-дифосола также заметно изменяются с температурой, указывая на то, что динамические процессы влияют и на их ХС. Понижение температуры отражается по-разному на эти изменения: если ХС атома углерода C_2 практически не изменился, то сигналы атомов C_1 и C_3 сдвинулись примерно на 2-4 м.д. в высокополюную область (Таблица 4).

Таблица 4. Основные экспериментальные и расчетные (для разных изомеров с соответствующими энергиями, выделены серым) значения ХС ЯМР ^{13}C и ^{31}P (м.д.) для **215-222**.

Комплекс	Изомер	T, K	$E^a)$	C_1	C_2	C_3	P_1	P_2	P_3	P_4	
215^{b)}		303		191.9	150.3	164.1	73.2	213.2	-	-	
216^{b)}		303		197.9	151.9	167.5	91.8	205.4	-	-	
217^{b)}		303		190.7	149.9	162.4	92.4	205.6	-	-	
218^{b)}		303		189.6	149.4	162.0	96.0	210.0	-	-	
219^{e)}		293		140.1	150.7	122.1	5.9	-37.8	84.4	84.4	
		273		139.8	150.5	121.6	5.9	-39.7	84.4	84.4	
		253		139.5	150.3	121.1	5.9	-42.2	84.4	84.4	
		233		139.1	150.0	120.4	5.9	-45.0	-	-	
		213		138.8	149.8	119.7	5.9	-48.1	82.1	86.9	
		193		-	149.6	118.9	5.8	-51.5	82.1	86.9	
		183					5.8	-53.2	82.1	87.0	
	<i>SP-1^{c)}</i>			1.2	123.2	156.8	111.0	8.7	-126.5	68.0	78.5
	<i>DT</i>			0.0	152.0	153.3	133.2	11.4	13.2	70.5	74.3
	<i>SP-2</i>			5.0	85.6	165.1	140.4	14.8	5.8	68.9	79.8
	<i>TP-1</i>			8.7	158.1	158.0	145.5	32.5	220.4	69.2	72.6
	<i>SP-3</i>			24.5	181.3	140.3	93.4	48.8	89.9	63.7	30.6
	<i>SP-4</i>			34.2	229.1	86.3	88.3	17.7	205.5	47.8	62.8
	<i>SP-1^{жс)}</i>			0.5							
	<i>DT^{жс)}</i>			0.0							
	<i>SP-1^{з)}</i>			0.0							
	<i>DT^{з)}</i>			0.04							

Продолжение Таблицы 4.

Комплекс	Изомер	T, K	E ^{a)}	C ₁	C ₂	C ₃	P ₁	P ₂	P ₃	P ₄
220^{b)}		293		131.1	151.1	117.9	18.3	-54.6	81.8	81.8
		193		120.2	151.0	109.2	25.8	-105.6	74.1	84.5
	DT		0.2	147.2	154.2	129.7	1.8	26.5	73.9	73.6
	SP-1		0.0	121.3	156.9	112.5	25.7	-130.7	65.5	75.5
220^{d)}		293					18.2	-62.2	82.3	82.3
		193					24.6	-105.2	75.5	85.5
220^{e)}		293					16.4	-35.3	82.1	82.1
		193					19.4	-55.2	77.5	84.1
221^{b)}		293		128.4	149.6	115.1	17.9	-57.3	81.9	81.9
		183		118.5	149.3	106.8	26.2	-112.3	73.7	84.9
	DT		0.0	144.2	153.1	126.5	2.4	15.9	74.3	74.2
	SP-1		0.1	120.1	155.3	110.5	24.9	-133.3	65.8	75.9
222^{b)}		293		125.5	149.4	112.9	20.2	-70.6	81.9	81.9
		193		120.5	149.2	108.6	26.9	-117.7	73.7	85.6
	DT		0.1	141.8	152.9	125.2	3.0	8.5	75.4	75.7
	SP-1		0.0	120.9	154.9	110.7	24.9	-132.3	67.7	78.1

^{a)} относительная расчетная энергия (ккал/моль) изомеров; ^{b)} в CHCl₃; ^{c)} в толуоле-*d*₈; ^{d)} обозначения на Рисунке 37; ^{e)} в ТГФ-*d*₈; ^{ж)} в гексане-*d*₁₄; ^{з)} расчет с учетом растворителя (PCM, CHCl₃); ^{и)} расчет с учетом растворителя (PCM, ДМСО).

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. Более того, эти признаки несколько сильнее выражены для ¹Pr-содержащих соединений (220-222). 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.

4.2. Результаты DFT-расчетов

В целом, для таких комплексов из-за различных способов координирования 1-алкил-1,2-дифосфольным кольцом (dtbpe)Ni фрагмента может реализоваться целый ряд изомерных форм (Рисунок 37). Первые пять форм представляют собой η^2 -тип координации с плоско-квадратной геометрией (*SP-1*, *SP-2*, *SP-3*, *SP-4*, *SP-5*) и следующие две – с η^1 -типом координации и плоско-тригональной геометрией (*TP-1* и *TP-2*). Также дополнительное конформационное разнообразие может возникать из-за поворота заместителя вокруг P₁-R связи.

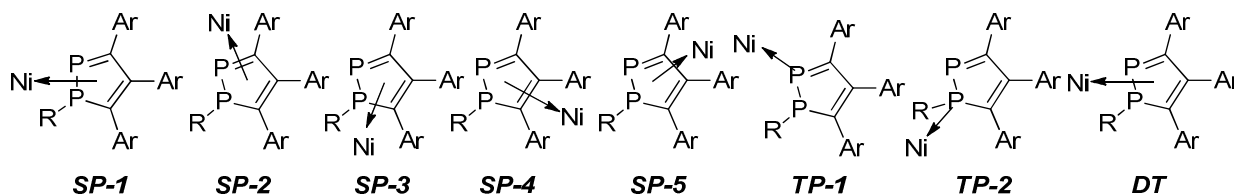


Рисунок 37. - Способы координирования (dtbpe)Ni с 1-алкил-1,2-дифосфольным кольцом.

Согласно расчетам, некоторые из этих форм соответствуют минимуму на поверхности потенциальной энергии (ППЭ) (Таблица 4). Интересно, что для η^2 -изомера с координацией по связи P₁-P₂, имеется две стабильные формы с плоско-квадратной (*SP-1*) и искаженно-тетрагональной (*DT*) геометрией (например, для **219** Рисунок 38а-б), с небольшой разницей в энергии между ними ($\Delta E < 1.2$ ккал/моль, Таблица 1). Согласно расчетам изомеры с η^1 -типом координации *TP-1* и η^2 -типом координации *SP-2* выше по энергии ($\Delta E > 5$ ккал/моль, Таблица 4). Комплексы с η^2 -координацией по P₁-C₃ (*SP-3*) и C₂-C₃ (*SP-4*) связям существенно выше по энергии ($\Delta E > 24$ ккал/моль, Таблица 4). В то время как комплексы с η^2 -координированной C₁-C₂ связью (*SP-5*) и η^1 -координированным атомом фосфора P₁ (*TP-2*) не соответствуют энергетическим минимумам. Что касается ориентации заместителя P₁-R, то более предпочтительной является та, в которой он более объемной частью направлен внутрь к 1,2-дифосфольному кольцу (Таблица П22).

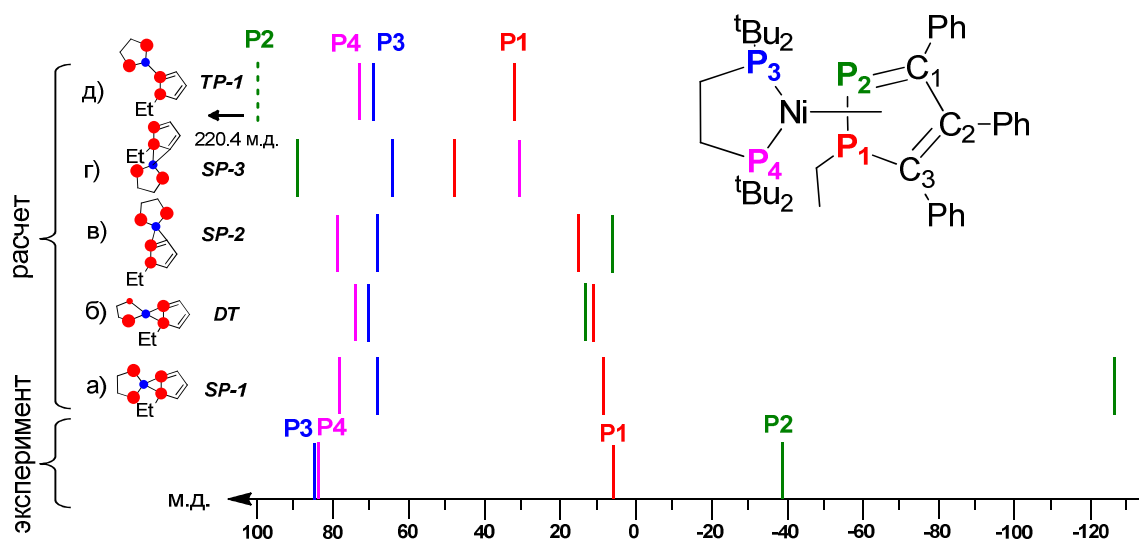


Рисунок 38. - Схематическое изображение основных изомеров комплекса **219** (*SP-1*, *DT*, *SP-2*, *SP-3*, *TP-1*) с соответствующими расчетными ХС ЯМР ^{31}P . Ниже схематично приведен экспериментальный спектр ЯМР ^{31}P для **219**.

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 ^{13}C и ^{31}P сильно варьируются в зависимости от изомера (Таблица 4; например, для **219** Рисунок 38-39). Особенно сильное различие расчет предсказывает для атома P_2 : его ХС варьируется от 220 м.д. для изомера *TP-1* до -127 м.д. для изомера *SP-1* (Рисунок 38). Кроме того, рассчитанные ХС атомов углерода $\text{C}_1=\text{C}_3$ в этих формах также существенно различаются (Таблица 1, Рисунок 39).

В целом, анализ рассчитанных ХС свидетельствует, что экспериментальные параметры ЯМР, в особенности ХС атома P_2 , не могут быть интерпретированы в рамках только одной из форм. Если основное внимание уделить атому P_2 , то все изомеры можно разделить на три группы в соответствии с рассчитанными для него ХС: (1) изомер *TP-1* с его значением, находящимся в очень низких полях и близким к значению в свободном лиганде (около 220 м.д.; Рисунок 38), (2) изомеры *DT*, *SP-2* и *SP-3*, в которых атом P_2 резонирует в умеренно низких полях (5-90 м.д.) и наконец (3) изомер *SP-1*, в котором ХС атома P_2 должен резонировать в сильном поле (около -127 м.д.; Рисунок 38). Поэтому только наличие изомера *SP-1*, с присущим ему большим сильнополюсным сдвигом атома P_2 , может объяснить сдвиг экспериментального сигнала P_2 в сильные поля. Таким образом, одним изомером в обмене является *SP-1*, а второй должен иметь такие ХС (^{31}P и ^{13}C), чтобы при их усреднении со значениями для изомера *SP-1* они были бы близки к экспериментальным значениям.

Из всех возможных форм (Рисунок 38) изомер *TP-1* с очень сильным низкополюсным сдвигом для P_2 (220.4 м.д.) можно исключить, так как его большое отклонение от

экспериментального значения не может быть компенсировано (при усреднении) значением для изомера *SP-1*. Некоторые изомеры могут быть исключены из рассмотрения на основании рассчитанных ХС ЯМР ^{13}C (Рисунок 39). Например, для *SP-2* и *SP-3* форм ожидаются большие высокопольные сдвиги для атомов углерода C_3 или C_1 (до 85.7 м.д.; Таблица 4), которые существенно выше экспериментальных и эта разница не может быть объяснена даже при наличии равновесия с другим изомером, в котором сигналы для этих углеродов должны быть в слабых полях. И наконец несмотря на то, что ХС ЯМР ^{13}C в изомерах *SP-1* и *DT* заметно отличаются от экспериментальных, согласие теории с экспериментом будет наблюдаться, если допустить, что эти формы близки по заселенности и они в быстром взаимном обмен в шкале времени ЯМР. В этом случае обменно-усредненные значения ХС ЯМР ^{13}C находятся в разумном согласии с экспериментальными данными.

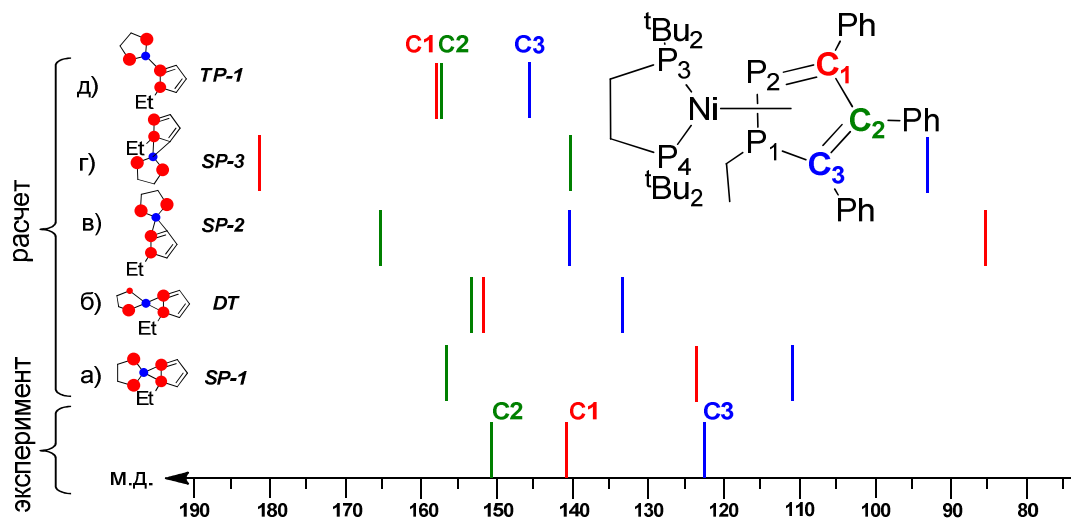


Рисунок 39. - Схематическое изображение основных изомеров комплекса **219** (*SP-1*, *DT*, *SP-2*, *SP-3*, *TP-1*) с соответствующими расчетными ХС ЯМР ^{13}C для дифосфольного фрагмента. Ниже экспериментальный спектр ЯМР ^{13}C этого фрагмента для **219** схематично приведен отдельно.

Таким образом, совместный анализ рассчитанных ХС ЯМР ^{13}C и ^{31}P позволил прийти к выводу, что экспериментальные ХС для этих комплексов никеля можно объяснить только равновесием двух форм с η^2 -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 P_2 имеет промежуточное значение. Понижение температуры смещает равновесие в сторону изомера *SP-1*, в результате сигнал атома P_2 сдвигается в более высокое поле (Таблица 4). Таким же образом можно объяснить значения ХС ЯМР ^{13}C и их эволюцию с температурой (Таблица 4).

Согласно расчетам, изомер *DT* несколько ниже по энергии, чем *SP-1*. Незначительное различие в изомерной предпочтительности между экспериментом и расчетом может быть

связано с влиянием растворителя. Для проверки этой гипотезы были проведены расчеты с учетом эффектов среды в рамках РСМ модели. Действительно, разница энергий уменьшается при расчете для CHCl_3 (0.5 ккал/моль) и практически сводится к нулю для ДМСО. Таким образом, растворитель может смещать равновесие в пользу более полярного плоско-квадратного изомера *SP-1*. Дополнительные ЯМР-эксперименты в растворителях с более низкой (гексан) и более высокой (ТГФ) полярностью также подтверждают это. А именно, в то время как в этих растворителях атомы фосфора P_1 , P_3 и P_4 в спектрах ЯМР ^{31}P соединения **220** резонируют примерно там же, что и в толуоле (Таблица 4), то сигнал P_2 смещается в высокие (8 м.д.) и низкие (20–25 м.д.) поля в ТГФ и гексане соответственно (Таблица 4).

Еще одним аргументом в пользу вышеизложенной гипотезы служат результаты анализа ППЭ при вращении фрагмента $(\text{dtbpe})\text{Ni}$, которое приводит к переходу одного изомера в другой и далее к превращению в структуру, в которой $(\text{dtbpe})\text{Ni}$ инвертируется (Рисунок 40). 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 P_3 и P_4 , который удалось замедлить в эксперименте. Примечательно, что расчетная величина барьера близка к найденной экспериментально из анализа полной формы линии ($\Delta G^*_{233} = 9.8$ ккал/моль, Рисунок П12).

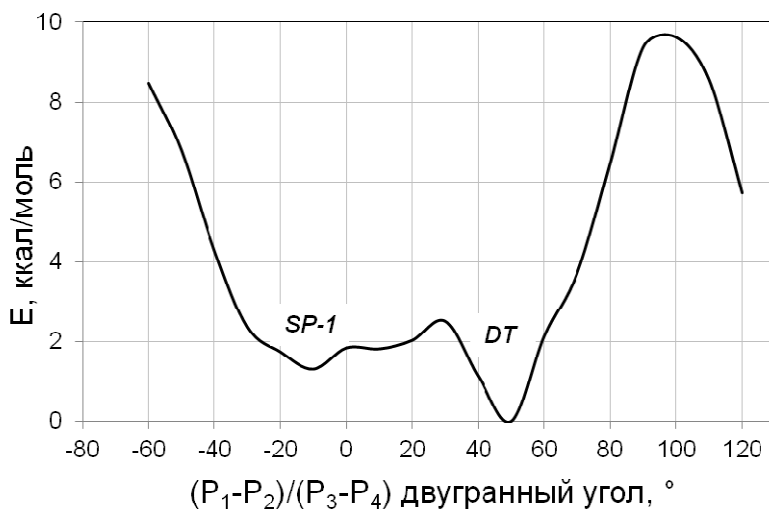


Рисунок 40. - ППЭ (PBE0/6-31G(d)) для вращения фрагмента $(\text{dtbpe})\text{Ni}$ в комплексе $[\text{Ni}(1\text{-этил-3,4,5-трифенил-1,2-дифосфол})(\text{dtbpe})]$ (**219**).

Таким образом, эти комплексы в растворе находятся в равновесии двух изомерных форм. Обе формы формально представляют собой структуры, в которых P_1 - P_2 связь 1-алкил-1,2-дифосфола координирована с никелем по η^2 -типу. При этом взаимная ориентация дифосфольного цикла и плоскости dtbpe фрагмента в этих изомерах различна: в *SP-1*

двугранный угол $(P_1-P_2)/(P_3-P_4)$ составляет около 0° , а во второй форме (*DT*) этот межплоскостной угол составляет около $50-55^\circ$ (Рисунок 41).

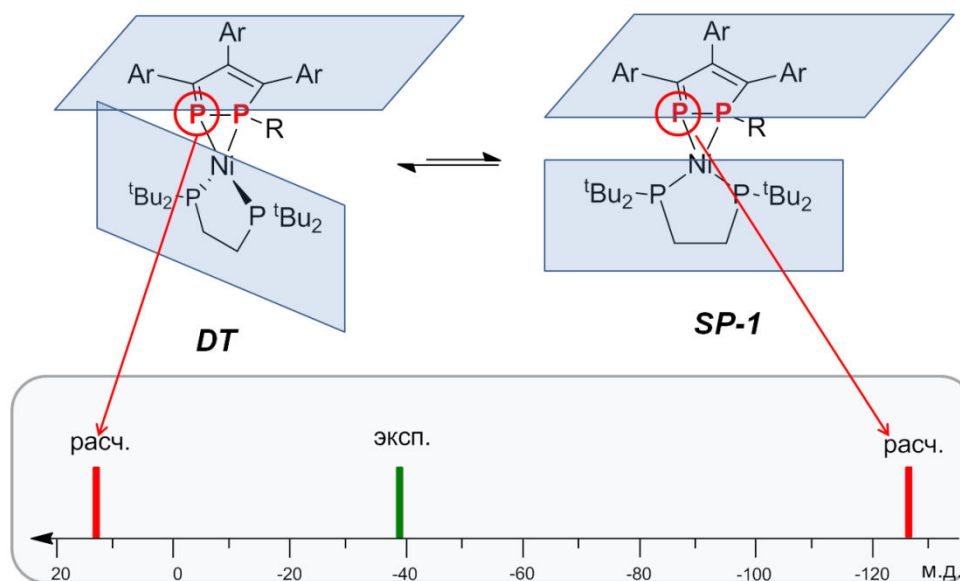


Рисунок 41. - Равновесие двух изомерных форм (*DT* и *SP-1*) комплексов **219-222** и схематическое изображение экспериментального и расчетных для обоих изомеров спектров ЯМР ^{31}P для атома P_2 .

На первый взгляд большой разницы в строении этих форм нет. Единственное отличие заключается только в ориентации плоскости $(\text{dtbpe})\text{Ni}$, 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 столь сильное влияние, например на ХС атома фосфора P_2 ? 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).

4.3. 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 NBO анализ. Расчеты проводились на упрощенной модели: $t\text{Bu}$ -группы в $[\text{Ni}(\text{dtbpe})]$ фрагменте и Ph в 1-этил-1,2-дифосфольном фрагменте были заменены на метильные группы. Для начала была рассмотрена упрощенная модель свободного 1-этил-1,2-дифосфола. Расчеты показали, что в цикле реализуется практически идеальная структура Льюиса с двумя двойными связями и с НЭП на обоих атомах фосфора (Рисунок 42а). Следует отметить, что анализ выявил две локализованные электронные пары между атомами $\text{P}_2=\text{C}_1$, что соответствует двойной связи. Так, на примере

свободного лиганда видно, что выводы NBO анализа согласуются с общепринятыми представлениями о типах связи в 1-алкил-1,2-дифосфоле.

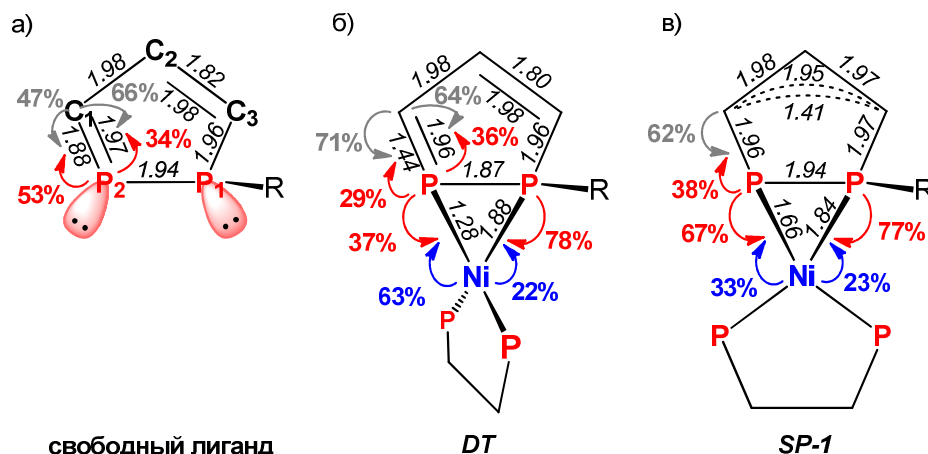


Рисунок 42. - Основные результаты NBO анализа для а) модели свободного лиганда и двух изомеров б) *DT* и в) *SP-1* модели комплекса (dmpe)Ni с 1-этил-1,2-дифосфолом. Приведены заселенности некоторых локализованных орбиталей и вклад от каждого из атомов в некоторые из них (в %).

Затем были проанализированы два основных изомера (*SP-1* и *DT*) для модельного комплекса. В случае изомера с искаженной тетрагональной геометрией (*DT*) анализ выявил локализованные электронные пары между атомами фосфора лиганда и атомом Ni, однако связь P₂-Ni имеет заметно более низкую электронную плотность (1.28e, Рисунок 42б). 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 высокой электронной плотностью (~1.7-1.8e, Рисунок 42в). 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 переходит 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. Так как в модели Дьюара-Чатта-Дункансона (Dewar-Chatt-Duncanson, DCD модель) для объяснения взаимодействия ПМ с ненасыщенными системами рассматриваются две последние заселенные МО, основное внимание было сосредоточено на них (ВЗМО и ВЗМО-1) [179-180]. Для сравнения также были проанализированы орбитали комплекса (dmpe)Ni (dmpe = 1,2-бис(диметилфосфино)этан) с

C_6H_6 , который представляет собой классический пример координационной связи металла с ароматической системой. Расчет для комплекса $[Ni(\eta^2-C_6H_6)(dmpre)]$ воспроизвел хорошо известную структуру π -комплекса (Рисунок 43а). Визуализация граничных орбиталей показывает, что предпоследняя орбиталь ВЗМО-1 является комбинацией сопряженной p -орбитали лиганда с σ симметрией с d -орбиталью Ni. В то же время, ВЗМО ответственна за обратное донирование электронной плотности с d -орбитали Ni с π симметрией на p -орбиталь лиганда.

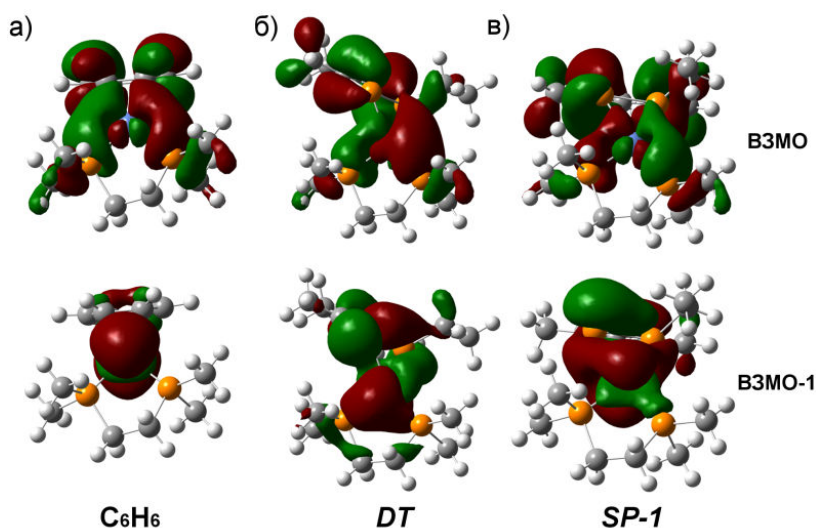


Рисунок 43. - ВЗМО и ВЗМО-1 а) модельного комплекса $[Ni(\eta^2-C_6H_6)(dmpre)]$ и двух изомеров б) *DT* и в) *SP-1* модели комплекса $(dmpre)Ni$ с 1-этил-1,2-дифосфолом.

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 43б). Кроме того, в отличие от комплекса $(dmpre)Ni$ с C_6H_6 , в этом случае ВЗМО несколько делокализована. Таким образом, основным взаимодействием является σ координация Ni с обеими НЭП двух атомов фосфора 1-этил-1,2-дифосфола, выступающего в роли хелатирующего лиганда.

В случае модели комплекса $(dmpre)Ni$ с 1-этил-1,2-дифосфолом ситуация интереснее. В изомере *SP-1* ВЗМО и ВЗМО-1 (Рисунок 43в) очень похожи (в области связывания) на наблюдаемые орбитали для комплекса $(dmpre)Ni$ с C_6H_6 . Стоит отметить, что в образовавшейся ВЗМО-1 наблюдается очень сильное перекрытие орбиталей если сравнить с аналогичным комплексом с C_6H_6 , предположительно из-за делокализации электронной плотности π -системы двойной связи $R_2=C_1$ лиганда. Таким образом, это косвенно подтверждает образование π -комплекса в случае *SP-1* изомера.

σ - π -перегруппировка 1-алкил-1,2-дифосфольного лиганда. В большинстве случаев в литературе, касающейся комплексов переходных металлов, описана координацией к НЭП гетероатома (η^1 -тип) или к π -системе (η^2 , η^3 , η^4 -типы и т.д.) гетероцикла [58, 191-195]. Когда в

одной ненасыщенной связи представлены оба типа связывания, как например в фрагменте $X=C$ (где $X=N, P$), существует равновесие между обоими типами координации, которое может быть смещено в сторону одного из них, в зависимости от лигандов [59, 61, 196-198]. В некоторых случаях координация по η^2 -типу может приводить к образованию металацикла с образованием двух ковалентных связей с атомами лиганда за счет делокализации электронов двойной связи между ними [199-201]. При наличии нескольких π -систем в лиганде может происходить обмен между комплексами с координацией по разным π -системам [191, 193, 201-204].

В 1-алкил-1,2-дифосолах все эти потенциальные варианты координации представлены, поэтому можно ожидать множество структурных форм и равновесие между ними. Ситуация становится более сложной из-за наличия в лиганде двух НЭП, принадлежащих к напрямую связанным атомам фосфора.

Анализ граничных орбиталей свободного 1-алкил-1,2-дифосфольного лиганда (модели) показывает, что его π -система в основном представляет собой ВЗМО (Рисунок 44а). Следовательно, π -связи цикла ($P_2=C_1, C_2=C_3$) должны быть склонны к донированию электронов и, соответственно, к связыванию с ПМ. Однако подходы к этим π -связям цикла стерически затруднены из-за объемных заместителей лиганда (ароматические кольца и группа P_1-R ; Рисунок 44г). Поэтому для координации 1-алкил-1,2-дифосфол относительно легко доступен только со стороны P_1-P_2 связи (Рисунок 44г), с которой в координации могут участвовать две НЭП атомов фосфора.

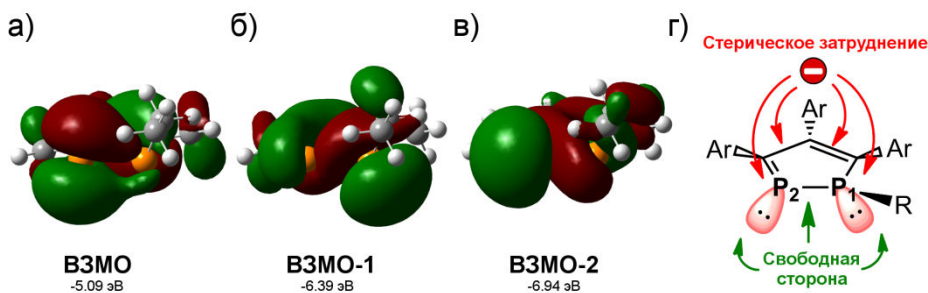


Рисунок 44. - а-в) ВЗМО модельного лиганда 1-алкил-1,2-дифосола с энергиями для лиганда и г) схематическое изображение возможных сторон реакции.

Эти НЭП принадлежат ВЗМО-1 и ВЗМО-2, которые лишь немного ниже по энергии, чем ВЗМО (Рисунок 44б-в). Следовательно, когда π -системы связей $P_2=C_1$ и $C_2=C_3$ недоступны, d -орбиталь ПМ соответствующей симметрии может эффективно взаимодействовать с обеими НЭП лиганда (А, Рисунок 45а). Таким образом, между металлом и лигандом осуществляется два донорно-акцепторных взаимодействия. Хотя формально этот изомер 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. Следует отметить, что такая тетрагональная геометрия характерна для комплексов $Ni(0)$, образующихся

при связывании металла с НЭП атомов фосфора. Искажение идеальной тетрагональной геометрии может быть связано со стерическими затруднениями или со специфическими ориентациями НЭП в таком лиганде, как 1-алкил-1,2-дифосфол.

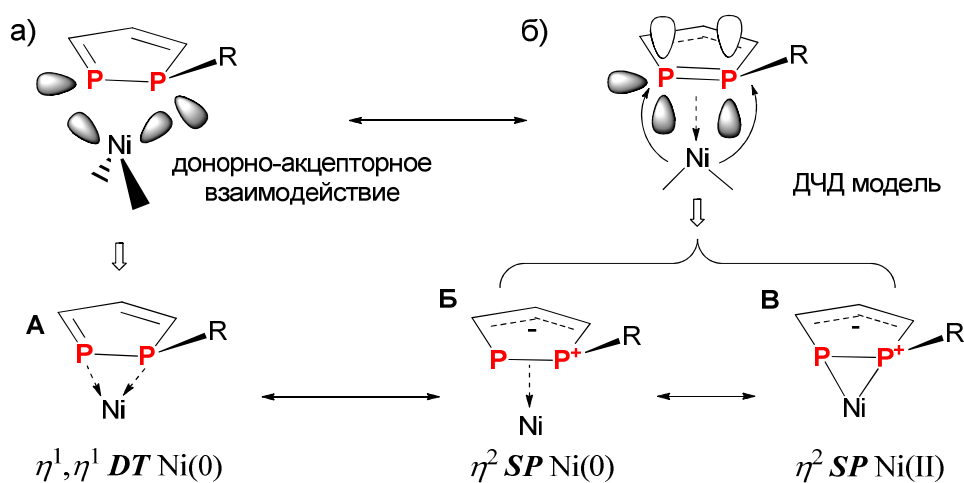


Рисунок 45. - Схематическое изображение доминирующих взаимодействий в комплексах η^1, η^1 -типа (а) и комплексов π -типа (б).

Ситуация с типом связывания в изомере *SP-1* очень неожиданна. Хотя в свободном лиганде нет хорошо определенной π -системы, которую можно ассоциировать с P_1-P_2 связью, в комплексе, по-видимому, она активизируется и работает как посредник для передачи электронной плотности от $P_2=C_1$ связи на вакантную d -орбиталь ПМ (Рисунок 45б, вверху). Затем, по аналогии с "классическими" комплексами с ароматическими лигандами, может происходить обратное донирование с d -орбитали металла к π^* -системе P_1-P_2 связи. Поэтому, в этом случае появляется возможность координирования по π -типу к P_1-P_2 связи (Б, Рисунок 45б). 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 высокопольный 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 Ni может быть определена как Ni(II) (В, Рисунок 45б).

Глава 5. Экспериментальная часть

5.1. Квантово-химические расчеты

Оптимизация геометрии и расчет ХС были выполнены в рамках DFT метода с помощью программного пакета Gaussian 03 (revision B.04) и Gaussian 16 (revision A.03) используя

функционалы (GGA-типа: BP86, BLYP, OPBE и гибридного типа: PBE0, B3PW91, B3LYP, B97-2) и ряд БН (Попла, Даннинга, Алриха, Дженсена, IGLO).

БН def2-TZVP, IGLO-III, pc-2 и pcS-2 были загружены из библиотеки БН (Basis Set Exchange).

Для учета эффектов среды расчеты проводились в рамках РСМ модели. Для расчета использовался тот же растворитель, что и в ЯМР-эксперименте.

Чтобы принять во внимание скалярные релятивистские эффекты при расчете для атома никеля использовался Штутгарт/Дрезденский квази-релятивистский псевдопотенциал (SDD) с соответствующим валентным БН [6s5p3d1f], при этом для других атомов использовались полно электронные (ПЭ) базисы.

ППЭ были получены сканированием поверхности потенциальной энергии при изменении двугранного угла с шагом 10° на уровне теории PBE0/6-31G(d).

NBO анализ проведен с использованием программы NBO 3.1, реализованной в пакете Gaussian 03, на уровне PBE0/6-31G(d).

Оптимизация геометрии молекул. Везде, где это было возможно, оптимизация геометрии начиналась с экспериментальной рентгеновской структуры. Для большинства комплексов расчеты проводились для ряда возможных структурных конформеров/изомеров (в том числе за счет различных способов координации с противоионами и/или растворителем) и в корреляционном анализе использовались только результаты для самых низкоэнергетических форм.

Энергии триплетных состояний были определены с помощью отдельных расчетов на уровне UPBE0/6-31G(d) и UPBE0/6-31+G(d).

Расчет константы магнитного экранирования. Все ХС ЯМР были рассчитаны в рамках GIAO метода. Все ХС ^{13}C и ^{31}P реферировались относительно ТМС и H_3PO_4 , соответственно, рассчитанных с теми же параметрами.

Расчеты в рамках полностью релятивистского четырех-компонентного матричного формализма Дирака-Кона-Шэма (fully relativistic four-component matrix Dirac-Kohn-Sham, 4c-mDKS) были проведены в программе ReSpect-MAG с использованием PBE0 функционала. Для легких атомов использовались БН IGLO-III, для атома никеля базис Дьялла (dyall-vdz).

Расчеты в программе Gaussian 03 были проведены на ПК с IntelCorei7-3970X ЦП, 3.5 ГГц. Расчеты в программе Gaussian 16 и ReSpect были проведены на расчетном кластере 20 ЦП, IntelXeonES-2650 2.20 ГГц.

5.2. ЯМР-эксперименты

Соединения. Исследованные в работе комплексы никеля на основе 1-алкил-1,2-дифосфолов были синтезированы в технологической лаборатории ИОФХ им. А. Е. Арбузова КазНЦ РАН к.х.н. Ганушевич Ю.С. под руководством д.х.н. Милюкова В.А.

Синтез комплексов проводился непосредственно в ЯМР ампулах (5 мм) в атмосфере аргона. После добавления дейтерированных растворителей ампулы запаивались.

Оборудование. Все эксперименты были проведены в лаборатории радиоспектроскопии ИОФХ им. А. Е. Арбузова КазНЦ РАН на импульсных спектрометрах ЯМР высокого разрешения AVANCE-600, AVANCE-500 и AVANCE-400 фирмы BRUKER (600, 500 и 400 МГц для ЯМР ^1H ; 150, 125 и 100 МГц для ЯМР ^{13}C ; 243, 202 и 162 МГц для ЯМР ^{31}P). Величина индукции магнитного поля 14.1 Т, 11.8 Т и 9.4 Т. Спектрометр оснащен 5 мм двухканальным инверсным широкополосным датчиком, градиентной катушкой и блоком, способным создавать импульсные градиенты магнитного поля в z-направлении с напряженностью 53.5 Г/см.

ЯМР-эксперименты при комнатной температуре (303 К) проводились при стандартных условиях при потоке обдувающего образец газа 135л/ч.

Химические сдвиги измерялись относительно сигналов стандартов: ТМС для ^1H и ^{13}C , H_3PO_4 для ^{31}P .

Эксперименты ДЯМР. Эксперименты с вариацией температуры были проведены с использованием температурного блока Bruker BVT3000 (с приставкой BTO2000). Температура образцов варьировалась в диапазоне от 303 К до 183 К, при каждой температуре образец выдерживался в течении 15 минут для установления равновесия.

Подбор релаксационных параметров. Для обеспечения условий для релаксации спиновых систем в эксперименте между сканами устанавливалась задержка в 3-5 раз больше времени продольной релаксации (T_1), которое оценивалось с помощью стандартного метода «инверсия-восстановление».

Параметры корреляционных ЯМР-экспериментов. Использовались следующие гомо- и гетерокорреляционные эксперименты, оптимизированные на соответствующие КССВ: ^1H - ^1H COSY, ^{31}P - ^{31}P COSY, ^1H - ^{13}C HSQC ($^1J_{\text{CH}} = 145$ Гц), ^1H - ^{13}C HMBSC ($^nJ_{\text{CH}} = 8$ Гц, $^1J_{\text{CH}} = 145$ Гц), ^1H - ^{31}P HMBSC ($^nJ_{\text{PH}} = 10$ Гц, $^1J_{\text{PH}} = 145$ Гц).

Параметры экспериментов по измерению ЯЭО. Для измерения ЯЭО использовался 1D DPFNOE эксперимент со временем смешивания $\tau_m = 0.4$ - 0.6 с. Для селективных РЧ импульсов использовалась эрмитова форма импульса, мощность и длительность которых подбирались индивидуально для каждого эксперимента.

Анализ полной формы линии. Анализ формы линий сигналов, уширенных за счет химического обмена, проводился с помощью модуля DNMR программного пакета BrukerTopSpin 2.1. Параметры активации рассчитывали по уравнению Эйринга.

Активационные параметры рассчитывались согласно уравнению Винн-Джонса:

$$-\Delta G^\ddagger = RT \ln(kh/k_B T),$$

где k_B – постоянная Больцмана, h - постоянная Планка, R - универсальная газовая постоянная.

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) ($RMSE(\delta^{31}\text{P}) = 6.3$ 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)//PBE0/6-31+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.) 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. Доминирующий, плоско-квадратный изомер, в котором реализуется 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 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 P_2 , которая изменяется с $\sigma^2\lambda^3$ на $\sigma^3\lambda^3$, что приводит к сильному высокопольному сдвигу его сигнала в спектре ЯМР ^{31}P .

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 ^{31}P и ^{13}C , 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.

Список сокращений

- АО - атомная орбиталь
- БН - базисный набор
- БФ - базисная функция
- ВЗМО - высшая занятая молекулярная орбиталь
- ДМСО – диметилсульфоксид
- ДЯМР – динамический ядерный магнитный резонанс
- КССВ – константа спин-спинового взаимодействия
- м.д. – миллионная доля (единица измерения химического сдвига)
- МО - молекулярная орбиталь
- МО ЛКАО - молекулярная орбиталь линейная комбинация атомных орбиталей
- НСМО - низшая свободная молекулярная орбиталь
- НЭП – неподеленная электронная пара
- ПМ - переходной металл
- ППЭ – поверхность потенциальной энергии
- ПЭ – полно электронный
- РСА - рентгеноструктурный анализ
- ССВ - спин-спиновое взаимодействие
- ТГФ - тетрагидрофуран
- ТМС - тетраметилсилан
- ХС – химический сдвиг
- ЯМР – ядерный магнитный резонанс
- ЯЭО – ядерный эффект Оверхаузера
- COSY – Correlation Spectroscopy (корреляционная спектроскопия)
- DCD - Dewar–Chatt–Duncanson (модель Дьюара, Чатта и Дункансона)
- DEPT – Distortionless Enhancement by Polarization Transfer (эксперимент, в котором сигналы низкочувствительных ядер усилены за счет переноса поляризации с более чувствительных ядер, и позволяющий получать спектр без искажений)
- DFT – Density Functional Theory (теория функционала плотности)
- DPFGNOE NOE – double PFG Nuclear Overhauser Effect (импульсная последовательность для измерения ЯЭО)
- ECP -- effective core potential (псевдопотенциал, эффективный остоновый потенциал)
- GGA – generalized gradient approximation (обобщенное градиентное приближение)
- GIAO – gauge including atomic orbital method или gauge invariant atomic orbital method (метод градиентно-инвариантных атомных орбиталей)

- GTO – Gaussian type orbitals (орбитали гауссова типа)
- HF – Hartree-Fock (теория Хартри-Фока)
- HMBC - Heteronuclear Multiple Bond Correlation (гетероядерная корреляция через несколько связей)
- HSQC - Heteronuclear Single Quantum Correlation (гетероядерный корреляционный метод, основанный на одноквантовых переходах)
- KS - Kohn–Sham (приближение Кона-Шэма)
- LDA – local density approximation (приближение локальной плотности)
- MP2, MP3 - теория возмущений Меллера-Плессета первого и второго порядков
- MSTD – Multi-STanDardreferences (реферирование по нескольким стандартам)
- NBO - Natural Bond Orbital (метод анализа заселенностей естественных орбиталей)
- PCM – Polarizable Continuum Model (модель поляризуемого континуума)
- R^2 – коэффициент линейной корреляции
- RMSE - root-mean-square error (среднеквадратичное отклонение)
- SDD - Штутгарт/Дрезденский квази-релятивистский псевдопотенциал
- STO - Slater-type orbitals (орбитали слэтеровского типа)
- 1D, 2D, 3D – одномерный, двумерный (об экспериментах), трехмерный (о структуре)
- 4c-mDKS - fully relativistic four-component matrix Dirac-Kohn-Sham (полностью релятивистский четырех-компонентный матричный формализм Дирака-Кона-Шэма)

Список литературы

1. Malinowski J. Application of coordination compounds with transition metal ions in the chemical industry — A review / J. Malinowski, D. Zych, D. Jacewicz, B. Gawdzik, J. Drzeżdżon // *International Journal of Molecular Sciences*. – V. 21 (15). – 2020. – P. 5443.
2. Steinborn D. *Fundamentals of organometallic catalysis*. – John Wiley & Sons, 2011.
3. Bertini, I., Gray, H. B., Lippard, S. J., & Valentine, J. S. *Bioinorganic Chemistry*, Mill Valley, California, 1994.
4. Wang X. Targeting and delivery of platinum-based anticancer drugs / X. Wang, Z. Guo // *Chemical Society Reviews*. – V. 42 (1). – 2013. – P. 202–224.
5. Tasker S. Z. Recent advances in homogeneous nickel catalysis / S. Z. Tasker, E. A. Standley, T. F. Jamison // *Nature*. – V. 509 (7500). – 2014. – P. 299–309.
6. Zhu C. Nickel-catalyzed C-heteroatom cross-coupling reactions under mild conditions via facilitated reductive elimination / C. Zhu, H. Yue, J. Jia, M. Rueping // *Angewandte Chemie*. – V. 133 (33). – 2021. – P. 17954–17975.
7. Marchese A. D. Recent strategies for carbon – halogen bond formation using nickel / A. D. Marchese, T. Adrianov, M. Lautens // *Angewandte Chemie*. – V. 133 (31). – 2021. – P. 16888–16900.
8. Ogoshi S. *Nickel Catalysis in Organic Synthesis*. Wiley-VCH, Weinheim, 2020.
9. Tsuji J. (ed.). *Palladium in organic synthesis*. – Springer Science & Business Media, 2005. – V. 14.
10. Clarke M. L. Recent advances in homogeneous catalysis using platinum complexes / M. L. Clarke // *Polyhedron*. – V. 20 (3–4). – 2001. – P. 151–164.
11. Khan M. S. Recent advances in the application of group-10 transition metal based catalysts in C–H activation and functionalization / M. S. Khan, A. Haque, M. K. Al-Suti, P. R. Raithby // *Journal of Organometallic Chemistry*. – V. 793. – 2015. – P. 114–133.
12. Hughes A. E. Platinum group metals: A review of resources, production and usage with a focus on catalysts / A. E. Hughes, N. Haque, S. A. Northey, S. Giddey, // *Resources*. – V. 10 (9). – 2021. – P. 93.
13. Эльшенбройх К. *Металлоорганическая химия* // М.: Бином. Лаборатория знаний. – 2011.
14. Kasera A. Transition metal pincer complexes: A series of potential catalysts in CH activation reactions / A. Kasera, J. P. Biswas, A. A. Alshehri, S. A. Al-Thabaiti, M. Mokhtar, D. Maiti // *Coordination Chemistry Reviews*. – V. 475. – 2023. – P. 214915.
15. Pamies O. Recent advances in enantioselective Pd-catalyzed allylic substitution: from design to applications / O. Pamies, J. Margalef, S. Canellas, J. James, E. Judge, P. J. Guiry, C. Moberg, J. -E.

Bäckvall, A. Pfaltz, M. A. Pericàs, M. Dieguez // *Chemical reviews*. – V. 121 (8). – 2021. – P. 4373–4505.

16. McCarthy S. Strategies for sustainable palladium catalysis / S. McCarthy, D. C. Braddock, J. D. E. T. Wilton-Ely // *Coordination Chemistry Reviews*. – V. 442. – 2021. – P. 213925.

17. Zhou T. Palladium-catalyzed cross-couplings by C–O bond activation / T. Zhou, M. Szostak // *Catalysis science & technology*. – V. 10 (17). – 2020. – P. 5702–5739.

18. Jadhav B. D. Synthesis and catalytic application of Pd complex catalysts: Atom-efficient cross-coupling of triarylbismuthines with haloarenes and acid chlorides under mild conditions / B. D. Jadhav, S. K. Pardeshi // *Applied Organometallic Chemistry*. – V. 31 (4). – 2017. – e3591.

19. Scattolin T. Synthesis and catalytic activity of palladium complexes bearing N-heterocyclic carbenes (NHCs) and 1,4,7-triaza-9-phosphatricyclo[5.3.2.1]tridecane (CAP) ligands / T. Scattolin, V. A. Voloshkin, E. Martynova, S. M. V. Broeck, M. Beliš, C. S. Cazin, S. P. Nolan // *Dalton Transactions*. – V. 50 (27). – 2021. – P. 9491–9499.

20. Miyaura N. Palladium-catalyzed cross-coupling reactions of organoboron compounds / N. Miyaura, A. Suzuki // *Chemical reviews*. – V. 95 (7). – 1995. – P. 2457–2483.

21. Ren X. Current progress and performance improvement of Pt/C catalysts for fuel cells / X. Ren, Y. Wang, A. Liu, Z. Zhang, Q. Lv, B. Liu // *Journal of Materials Chemistry A*. – V. 8 (46). – 2020. – P. 24284–24306.

22. Bonnington K. J. Activation of Anisole by Organoplatinum (II) Complexes: Evidence for Rate-Determining C–H Activation / K. J. Bonnington, F. Zhang, M. M. A. R. Moustafa, B. F. Cooper, M. C. Jennings, R. J. Puddephatt // *Organometallics*. – V. 31 (1). – 2012. – P. 306–317.

23. Konnick M. M. A mechanistic change results in 100 times faster CH functionalization for ethane versus methane by a homogeneous Pt catalyst / M. M. Konnick, S. M. Bischof, M. Yousufuddin, B. G. Hashiguchi, D. H. Ess, R. A. Periana // *Journal of the American Chemical Society*. – V. 136 (28). – 2014. – P. 10085–10094.

24. Keyes L. Pt mediated C–H activation: Formation of a six membered platinacycle via Csp³-H activation / L. Keyes, T. Wang, B. O. Patrick, J. A. Love // *Inorganica Chimica Acta*. – V. 380. – 2012. – P. 284–290.

25. Clevenger A. L. Trends in the usage of bidentate phosphines as ligands in nickel catalysis / A. L. Clevenger, R. M. Stolley, J. Aderibigbe, J. Louie // *Chemical Reviews*. – V. 120 (13). – 2020. – P. 6124–6196.

26. Nishiyama H. Structural and electronic noninnocence of α -Diimine ligands on niobium for reductive C–Cl bond activation and catalytic radical addition reactions / H. Nishiyama, H. Ikeda, T. Saito, B. Kriegel, H. Tsurugi, J. Arnold, K. Mashima // *Journal of the American Chemical Society*. – V. 139 (18). – 2017. – P. 6494–6505.

27. Lejkowski M. L. The first catalytic synthesis of an acrylate from CO₂ and an alkene—a rational approach / M. L. Lejkowski, R. Lindner, T. Kageyama, G. É. Bódizs, P. N. Plessow, I. B. Müller, A. Schäfer, F. Rominger, P. Hofmann, C. Futter, S. A. Schunk, M. Limbach // *Chemistry—A European Journal*. – V. 18 (44). – 2012. – P. 14017–14025.
28. Stieber S. C. E. Acrylate formation from CO₂ and ethylene: catalysis with palladium and mechanistic insight / S. C. E. Stieber, N. Huguet, T. Kageyama, I. Jevtovikj, P. Ariyananda, A. Gordillo, S. A. Schunk, F. Rominger, P. Hofmann, M. Limbach // *Chemical communications*. – V. 51 (54). – 2015. – P. 10907–10909.
29. Desnoyer A. N. The Importance of Ligand-Induced Backdonation in the Stabilization of Square Planar d¹⁰ Nickel π -Complexes / A. N. Desnoyer, W. He, S. Behyan, W. Chiu, J. A. Love, P. Kennepohl // *Chemistry—A European Journal*. – V. 25 (20). – 2019. – P. 5259–5268.
30. Kita Y. Asymmetric Allylic Alkylation of β -Ketoesters with Allylic Alcohols by a Nickel/Diphosphine Catalyst. / Y. Kita, R. D. Kavthe, H. Oda, K. Mashima // *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* – V. 55 (3). – 2016. – P. 1098–1101.
31. Kita Y. Pentacoordinated Carboxylate π -Allyl Nickel Complexes as Key Intermediates for the Ni-Catalyzed Direct Amination of Allylic Alcohols / Y. Kita, H. Sakaguchi, Y. Hoshimoto, D. Nakauchi, Y. Nakahara, J. F. Carpentier, S. Ogoshi, K. Mashima // *Chemistry—A European Journal*. – V. 21 (41). – 2015. – P. 14571–14578.
32. Azizi M. S. Nickel (0)-Catalyzed N-Allylation of Amides and p-Toluenesulfonamide with Allylic Alcohols under Neat and Neutral Conditions / M. S. Azizi, Y. Edder, A. Karim, M. Sauthier // *European Journal of Organic Chemistry*. – V. 2016 (22). – 2016. – P. 3796–3803.
33. Nielsen D. K. Nickel-Catalyzed Cross-Coupling of Styrenyl Epoxides with Boronic Acids / D. K. Nielsen, A. G. Doyle // *Angewandte Chemie International Edition*. – V. 50 (27). – 2011. – P. 6056–6059.
34. Muto K. Decarbonylative organoboron cross-coupling of esters by nickel catalysis / K. Muto, J. Yamaguchi, D. G. Musaev, K. Itami // *Nature communications*. – V. 6 (1). – 2015. – P. 7508.
35. Gafurov Z. N. The role of organonickel reagents in organophosphorus chemistry / Z. N. Gafurov, A. A. Kagilev, A. O. Kantyukov, O. G. Sinyashin, D. G. Yakhvarov // *Coordination Chemistry Reviews*. – V. 438. – 2021. – P. 213889.
36. Kadirov M. 1,5-Diaza-3,7-Diphosphacyclooctane Bis-Ligand Nickel (II) Complexes as Oxygen Reduction Catalysts for Proton-Exchange Membrane Fuel Cells / M. Kadirov, A. Karasik, I. Nizameev, Y. Spiridonova, M. Khrizanforov, D. Kadirov, G. Nizameeva, V. Khrizanforova, D. Mukhametzyanova, Y. Budnikova, O. Sinyashin // *Energy Technology*. – V. 7 (7). – 2019. – P. 1900020.

37. Ananikov V. P. Nickel: the «spirited horse» of transition metal catalysis / V. P. Ananikov // *Acs Catalysis*. – V. 5 (3). – 2015. – P. 1964–1971.
38. Niemeyer Z. L. Parameterization of phosphine ligands reveals mechanistic pathways and predicts reaction outcomes / Z. L. Niemeyer, A. Milo, D. P. Hickey, M. S. Sigman // *Nature Chemistry*. – V. 8 (6). – 2016. – P. 610–617.
39. Rajeev A. Rational design of first-row transition metal complexes as the catalysts for oxidation of arenes: a homogeneous approach / A. Rajeev, M. Balamurugan, M. Sankaralingam // *ACS Catalysis*. – V. 12 (16). – 2022. – P. 9953–9982.
40. Chu M. Rational design of chemical catalysis for plastic recycling / M. Chu, Y. Liu, X. Lou, Q. Zhang, J. Chen // *Acs Catalysis*. – V. 12 (8). – 2022. – P. 4659–4679.
41. Stradiotto M., Lundgren R. J. *Ligand Design in Metal Chemistry*. – Ltd : John Wiley & Sons, 2016.
42. del Mar Conejo M. P atom as ligand in transition metal chemistry: Structural aspects / M. del Mar Conejo, A. Pastor, F. Montilla, A. Galindo // *Coordination Chemistry Reviews*. – V. 434. – 2021. – P. 213730.
43. Nixon J. F. Coordination chemistry of compounds containing phosphorus-carbon multiple bonds / J. F. Nixon // *Chemical Reviews*. – V. 88 (7). – 1988. – P. 1327–1362.
44. Hierso J. C. Structural diversity in coordination chemistry of tridentate and tetradentate polyphosphines of Group 6 to 10 transition metal complexes / J. C. Hierso, R. Amardeil, E. Bentabet, R. Broussier, B. Gautheron, P. Meunier, P. Kalck // *Coordination chemistry reviews*. – V. 236 (1–2). – 2003. – P. 143–206.
45. Mathey F. *Phospha-organic chemistry: panorama and perspectives* / F. Mathey // *Angewandte Chemie International Edition*. – V. 42 (14). – 2003. – P. 1578–1604.
46. Benedek Z. Can low-valent silicon compounds be better transition metal ligands than phosphines and NHCs? / Z. Benedek, T. Szilvási // *RSC Advances*. – V. 5 (7). – 2015. – P. 5077–5086.
47. Kuchkaev A. M. PNP Ligands in Cobalt-Mediated Activation and Functionalization of White Phosphorus / A. M. Kuchkaev, A. M. Kuchkaev, K. R. Khayarov, E. M. Zueva, A. B. Dobrynin, D. R. Islamov, D. G. Yakhvarov // *Angewandte Chemie*. – V. 134 (47). – 2022. – e202210973.
48. Belkova N. V. Influence of phosphine (pincer) ligands on the transition metal hydrides reactivity / N. V. Belkova, O. A. Filippov, E. S. Osipova, S. V. Safronov, L. M. Epstein, E. S. Shubina // *Coordination Chemistry Reviews*. – V. 438. – 2021. – P. 213799.
49. Tanase T. Fine tunable metal assemblies constrained by multidentate phosphine ligands / T. Tanase, K. Nakamae, Y. Ura, T. Nakajima // *Coordination Chemistry Reviews*. – V. 466. – 2022. – P. 214581.

50. Hartwig J. F., Collman J. P. *Organotransition metal chemistry: from bonding to catalysis*. – Sausalito, CA: University Science Books, 2010.

51. Cabré A. P-Stereogenic amino-phosphines as chiral ligands: From privileged intermediates to asymmetric catalysis / A. Cabré, A. Riera, X. Verdager // *Accounts of Chemical Research*. – V. 53 (3). – 2020. – P. 676–689.

52. Wang H. Chiral tridentate ligands in transition metal-catalyzed asymmetric hydrogenation / H. Wang, J. Wen, X. Zhang // *Chemical Reviews*. – V. 121 (13). – 2021. – P. 7530–7567.

53. Kamer P. C. J., van Leeuwen P. W. N. M. (ed.). *Phosphorus (III) ligands in homogeneous catalysis: design and synthesis*. – John Wiley & Sons, 2012.

54. Birkholz M. N. Bite angle effects of diphosphines in C–C and C–X bond forming cross coupling reactions / M. N. Birkholz, Z. Freixa, P. W. N. M. van Leeuwen // *Chemical Society Reviews*. – V. 38 (4). – 2009. – P. 1099–1118.

55. Merz L. S. Phosphines and N-Heterocycles Joining Forces: an Emerging Structural Motif in PNP-Pincer Chemistry / L. S. Merz, J. Ballmann, L. H. Gade // *European Journal of Inorganic Chemistry*. – V. 2020 (21). – 2020. – P. 2023–2042.

56. Alig L. First-row transition metal (de)hydrogenation catalysis based on functional pincer ligands / L. Alig, M. Fritz, S. Schneider // *Chemical reviews*. – V. 119 (4). – 2018. – P. 2681–2751.

57. Schäfer H. Chelate-Stabilized Diphosphene and Diphosphorus Complexes of Nickel / H. Schäfer, D. Binder, D. Fenske // *Angewandte Chemie International Edition in English*. – V. 24 (6). – 1985. – P. 522–524.

58. Chatt J. The nature of the co-ordinate link. Part 11. Synthesis and phosphorus-31 nuclear magnetic resonance spectroscopy of platinum and palladium complexes containing side-bonded (E)-diphenyldiphosphene. X-Ray crystal and molecular structures of $[\text{Pd}\{(\text{E})\text{-PhP=PPh}\}(\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2)]$ and $[\text{Pd}\{[(\text{E})\text{-PhP=PPh}][\text{W}(\text{CO})_5]_2\}(\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2)]$ / J. Chatt, P. B. Hitchcock, A. Pidcock, C. P. Warrens, K. R. Dixon // *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions*. – V. 10. – 1984. – P. 2237–2244.

59. Scherer O. J. Chelate Ligand-Controlled $\eta^1\text{-}\eta^2$ Change of Coordination in Amino (imino) phosphane Ligands and Their Conversion into a Nickelaazadiphosphetidine / O. J. Scherer, R. Walter, W. S. Sheldrick // *Angewandte Chemie International Edition in English*. – V. 24 (6). – 1985. – P. 525–526.

60. Scherer O. J. Elementorganische Amin/Imin-Verbindungen, $\text{XXX}^1\eta^2$ -Koordinierte σ^3 -Phosphazene / O. J. Scherer, R. Walter, P. Bell // *Chemische Berichte*. – V. 120 (11). – 1987. – P. 1885–1890.

61. Kraaijkamp J. G. Influence of steric factors on the coordination mode (η^1 or η^2) of phosphalkenes to zerovalent Pt^0L_2 centers. X-ray structure of bis(triphenylphosphine)[(2,6-

dimethylphenyl)-9-fluorenylidene phosphine] platinum (0) - toluene / J. G. Kraaijkamp, G. van Koten, T. A. van der Knaap, F. Bickelhaupt, C. H. Stam // *Organometallics*. – V. 5 (10). – 1986. – P. 2014–2020.

62. Sillett G. Insertion of transition metals into the phosphorus-phosphorus bond of 1,2-dihydro-1,2-diphosphetes: toward the phosphorus analogs of metal dithiolene complexes / G. Sillett, L. Ricard, C. Patois, F. Mathey // *Journal of the American Chemical Society*. – V. 114 (24). – 1992. – P. 9453–9457.

63. Le Floch P. Phosphaalkene, phospholyl and phosphinine ligands: New tools in coordination chemistry and catalysis / P. Le Floch // *Coordination Chemistry Reviews*. – V. 250 (5–6). – 2006. – P. 627–681.

64. Kollár L. P-heterocycles as ligands in homogeneous catalytic reactions / L. Kollár, G. Keglevich // *Chemical Reviews*. – V. 110 (7). – 2010. – P. 4257–4302.

65. Fourmy K. Phosphole-based ligands in catalysis / K. Fourmy, D. H. Nguyen, O. Dechy-Cabaret, M. Gouygou // *Catalysis Science & Technology*. – V. 5 (9). – 2015. – P. 4289–4323.

66. Mathey F. Applications of Phosphorus Heterocycles in Homogeneous Catalysis // *Phosphorus-Carbon Heterocyclic Chemistry*. – Elsevier Science Ltd, 2001. – P. 753–772.

67. Peresykina E. Organometallic polyphosphorus complexes as diversified building blocks in coordination chemistry / E. Peresykina, A. Virovets, M. Scheer // *Coordination Chemistry Reviews*. – V. 446. – 2021. – P. 213995.

68. Coles N. T. Phosphinine-based ligands: Recent developments in coordination chemistry and applications / N. T. Coles, A. S. Abels, J. Leidl, R. Wolf, H. Grützmacher, C. Müller // *Coordination Chemistry Reviews*. – V. 433. – 2021. – P. 213729.

69. Gendy C. Haptotropism in a Nickel Complex with a Neutral, π -Bridging cyclo-P4 Ligand Analogous to Cyclobutadiene / C. Gendy, J. Valjus, H. M. Tuononen, R. Roesler // *Angewandte Chemie International Edition*. – V. 61 (18). – 2022. – e202115692.

70. Zagidullin A. A. Phospholes—development and recent advances / A. A. Zagidullin, I. A. Bezkishko, V. A. Miluykov, O. G. Sinyashin // *Mendeleev Communications*. – V. 23 (3). – 2013. – P. 117–130.

71. Bacci M. Complexing modes of the phosphole moiety / M. Bacci, J. Fischer, M. H. Gubelmann, B. Koreň, F. Mathey, M. Melník, J. H. Nelson, P. Sivý, F. Valach, A. F. Williams // *Transition Metal Complexes Structures and Spectra*. – Springer Berlin Heidelberg. – 1983. – P. 153–201.

72. Mathey F. Phosphorus Heterocycles / F. Mathey // *Modern Heterocyclic Chemistry*. – 2011. – P. 2071–2116.

73. Mercier F. Synthesis and chemical reactivity of tungsten P-substituted phospholes / F. Mercier, L. Ricard, F. Mathey // *Organometallics*. – V. 12 (1). – 1993. – P. 98–103.
74. Santini C. C. Synthèse et réactivité d'un complexe diène-fertricarbylène dérivé du phényl-1-diméthyl-3, 4-phosphole / C. C. Santini, F. Mathey // *Journal of organometallic chemistry*. – V. 266 (3). – 1984. – P. 285–293.
75. Holand S. Preparation of 3,3',4,4'-tetraméthyl-1,1'-biphospholyl and its réactions with iron and cobalt carbonyls. Synthèse et x-ray crystal structure of a phospholyl complex with a chain of four cobalt atoms / S. Holand, F. Mathey, J. Fischer, A. Mitschler // *Organometallics*. – V. 2 (9). – 1983. – P. 1234–1238.
76. Brunet L. The Reactivity of Phosphacymantrènes towards Palladium (II) and Palladium (0) Compounds: Synthèse, Structure, and Chemistry of Pd₂Mn₂ and Pd₃Mn₄ Arrays / L. Brunet, F. Mercier, L. Ricard, F. Mathey // *Angewandte Chemie International Edition in English*. – V. 33 (7). – 1994. – P. 742–745.
77. Nief F. Heterocyclopentadiényl Complexes of Group-3 Metals / F. Nief // *European Journal of Inorganic Chemistry*. – V. 2001 (4). – 2001. – P. 891–904.
78. Feher R. Octaméthyl-1,1'-diphosphachromocène: Its Spin Distribution and Oxidation / R. Feher, F. H. Köhler, F. Nief, L. Ricard, S. Rossmayer // *Organometallics*. – V. 16 (21). – 1997. – P. 4606–4610.
79. Sava X. Synthèse et X-ray structure of a phosphaférocène / X. Sava, L. Ricard, F. Mathey, P. Le Floch // *Inorganica chimica acta*. – V. 350. – 2003. – P. 182–186.
80. Burney C. Synthèse and Properties of [CoCp*(2,5-PC₄^tBu₂H₂)]: The First Monophosphacobaltocène / C. Burney, D. Carmichael, K. Forissier, J. C. Green, F. Mathey, L. Ricard // *Chemistry—A European Journal*. – V. 9 (11). – 2003. – P. 2567–2573.
81. Burney C. Synthèse and Properties of [NiCp*(2,5-^tBu₂PC₄H₂)], a 20-Valence-Electron Phosphanickelocène / C. Burney, D. Carmichael, K. Forissier, J. C. Green, F. Mathey, L. Ricard // *Chemistry—A European Journal*. – V. 11 (18). – 2005. – P. 5381–5390.
82. Caliman V. Préparation and ligating properties of the first example of a 1,2,4-triphosphole, P₃C₂Bu^t₂R [R=CH(SiMe₃)₂]: crystal and molecular structures of P₃C₂Bu^t₂CH(SiMe₃)₂, trans-[PtCl₂(PEt₃){P₃Bu^t₂CH(SiMe₃)₂}] and [Fe₂(CO)₆{μ-P₃C₂Bu^t₂CH(SiMe₃)₂}] / V. Caliman, P. B. Hitchcock, J. F. Nixon // *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*. – V. 16. – 1995. – P. 1661–1662.
83. Hitchcock P. B. Novel intramoléculaire hydrogen-atom transfer in an η⁴-ligated cycloocta-1,5-diene η-1,2,4-triphosphole ruthénium (0) complex. Synthèse, crystal and molecular structures of [Ru(η⁴-C₈H₁₂){η-P₃C₂Bu^t₂[CH(SiMe₃)₂]}] and [Ru(η⁵-C₈H₁₁){η-P₃C₂Bu^t₂H[CH(SiMe₃)₂]}] / P. B. Hitchcock, J. F. Nixon, N. Sakarya // *Chemical Communications*. – V. 24. – 1996. – P. 2751–2752.

84. Caliman V. The wide synthetic versatility of five membered rings containing phosphorus / V. Caliman // *Quimica Nova*. – V. 23. – 2000. – P. 346–356.
85. Mathey F. The chemistry of phospho- and polyphosphacyclopentadienide anions / F. Mathey // *Coordination Chemistry Reviews*. – V. 137. – 1994. – P. 1–52.
86. Caliman V. Triphospholes as 2e and 4e donors: Synthesis and structural characterization of the 1,2,4-triphosphole complexes η^1 -trans-[PtCl₂(PET₃)(P₃C₂BuCH(SiMe₃)₂)] and η^1 - η^1 -trans-[PtCl₂(PET₃)₂]₂(μ -P₃C₂BuCH(SiMe₃)₂) / V. Caliman, P. B. Hitchcock, J. F. Nixon // *Heteroatom Chemistry*. – V. 9 (1). – 1998. – P. 1–8.
87. Bartsch R. Synthesis, crystal and molecular structure of the «slipped» sandwich complex [Ni(η^5 -P₃C₂R₂)(η^3 -P₂C₃R₃)] (R=Bu^t) / R. Bartsch, P. B. Hitchcock, J. F. Nixon // *Journal of Organometallic Chemistry*. – V. 373 (2). – 1989. – P. C17–C20.
88. Heinemann F. W. 1,2,4-Triphospholyl Nickel Complexes: Evidence for a Dimerization Equilibrium That Includes a σ - π Rearrangement of the Triphospholyl Ligand / F. W. Heinemann, H. Pritzkow, M. Zeller, U. Zenneck // *Organometallics*. – V. 19 (21). – 2000. – P. 4283–4288.
89. Bezkishko I. Binuclear 3,4,5-tris (para-chlorophenyl)-1,2-diphosphacyclopentadienyl nitrosyl nickel complex: Synthesis, molecular structure, and behavior in solution / I. Bezkishko, V. Miluykov, O. Sinyashin, P. Lönnecke, E. Hey-Hawkins // *Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements*. – V. 191 (4). – 2016. – P. 665–667.
90. Mathey F. Transient 2H-phospholes as powerful synthetic intermediates in organophosphorus chemistry / F. Mathey // *Accounts of chemical research*. – V. 37 (12). – 2004. – P. 954–960.
91. Quin L. D. The continuing development of the chemistry of phospholes / L. D. Quin // *Current Organic Chemistry*. – V. 10 (1). – 2006. – P. 43–78.
92. Miluykov V. Cycloaddition Reactions of 1-Alkyl-3, 4, 5-triphenyl-1, 2-diphosphacyclopenta-2, 4-dienes / V. Miluykov, I. Bezkishko, A. Zagidullin, O. Sinyashin, P. Lönnecke, E. Hey-Hawkins // *European Journal of Organic Chemistry* – V. 2009. – 2009. – P. 1269–1274.
93. Miluykov V. Binuclear 1,2-Diphosphacyclopentadienyl Manganese (I) Complexes: Synthesis, Structure and Magnetic Properties / V. Miluykov, I. Y. Bezkishko, D. Krivolapov, O. Kataeva, O. Sinyashin, E. Hey-Hawkins, A. Parameswaran, Y. Krupskaya, V. Kataev, R. Klingeler, B. Büchner // *Organometallics*. – V. 29 (6). – 2010. – P. 1339–1342.
94. Miluykov V. A. Synthesis and magnetic properties of manganese carbonyl complexes with different coordination modes of 3,4,5-triaryl-1,2-diphospholide ligands / V. A. Miluykov, I. A. Bezkishko, L. R. Kochetkova, O. N. Kataeva, T. P. Gerasimova, S. A. Katsyuba, O. G. Sinyashin, P.

Lönnecke, E. Hey-Hawkins, A. Parameswaran, Y. Krupskaya, V. Kataev, B. Büchner // Dalton Transactions. – V. 44 (22). – 2015. – P. 10259–10266.

95. Miluykov V. A. 3,4,5-Triphenyl-1,2-diphosphacyclopentadienyl copper (I) complexes: synthesis and molecular structure / V. A. Miluykov, I. A. Bezkishko, O. G. Sinyashin, P. Lönnecke, E. Hey-Hawkins // Mendeleev Communications. – V. 4 (20). – 2010. – P. 195–196.

96. Bühl M. The DFT route to NMR chemical shifts / M. Bühl, M. Kaupp, O. L. Malkina, V. G. Malkin // Journal of computational chemistry. – V. 20 (1). – 1999. – P. 91–105.

97. Kaupp M. The calculation of ^{17}O chemical shielding in transition metal oxo complexes. I. Comparison of DFT and ab initio approaches, and mechanisms of relativity-induced shielding / M. Kaupp, O. L. Malkina, V. G. Malkin // The Journal of chemical physics. – V. 106 (22). – 1997. – P. 9201–9212.

98. Kaupp M. Interpretation of ^{31}P -NMR Coordination Shifts for Phosphane Ligands. Ab Initio ECP/DFT Study of Chemical Shift Tensors in $\text{M}(\text{CO})_5\text{L}$ [$\text{M}=\text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}, \text{L}=\text{PH}_3, \text{P}(\text{CH}_3)_3, \text{PF}_3, \text{PCl}_3$] / M. Kaupp // Chemische Berichte. – V. 129 (5). – 1996. – P. 535–544.

99. Kaupp M. Calculation of ligand NMR chemical shifts in transition-metal complexes using ab initio effective-core potentials and density functional theory / M. Kaupp, V. G. Malkin, O. L. Malkina, D. R. Salahub // Chemical physics letters. – V. 235 (3–4). – 1995. – P. 382–388.

100. Ramsey N. F. Magnetic Shielding of Nuclei in Molecules / N. F. Ramsey // Phys. Rev. – V. 78 (6). – 1950. – P. 699–703.

101. Mulder F. A. A. NMR chemical shift data and ab initio shielding calculations: emerging tools for protein structure determination / F. A. A. Mulder, M. Filatov // Chemical Society Reviews. – V. 39 (2). – 2010. – P. 578–590.

102. Kaupp M. Relativistic effects on NMR chemical shifts / M. Kaupp // Theoretical and Computational Chemistry. – Elsevier, 2004. – V. 14. – P. 552–597.

103. Helgaker T. Ab initio methods for the calculation of NMR shielding and indirect spin-spin coupling constants / T. Helgaker, M. Jaszunski, K. Ruud // Chemical Reviews. – V. 99. – 1999. – P. 293–352.

104. Paidarova I. Correlated calculations for the nuclear magnetic shieldings of CO and HCN / I. Paidarova, J. Komasa, J. Oddershede // Molecular physics. – V. 72 (3). – 1991. – P. 559–573.

105. Jensen F. Introduction to computational chemistry. – John Wiley & Sons, 2017.

106. Kaupp M., Bühl M., Malkin V. G. (ed.). Calculation of NMR and EPR Parameters. – Weinheim : Wiley, 2004.

107. Levine, I. N. Quantum chemistry / Ira N. Levine, Chemistry Department, Brooklyn College, University of New York. (Seventh edition.). PHI Learning Private Limited, 2014.

108. Sousa S. F. General performance of density functionals / S. F. Sousa, P. A. Fernandes, M. J. Ramos // *The Journal of Physical Chemistry A*. – V. 111 (42). – 2007. – P. 10439–10452.
109. Koch W., Holthausen M. C. *A chemist's guide to density functional theory*. – John Wiley & Sons, 2015.
110. Schreckenbach G. Density functional calculations of NMR chemical shifts and ESR g-tensors / G. Schreckenbach, T. Ziegler // *Theoretical Chemistry Accounts*. – V. 99. – 1998. – P. 71–82.
111. Facelli J. C. Calculations of chemical shieldings: Theory and applications / J. C. Facelli // *Concepts in Magnetic Resonance Part A: An Educational Journal*. – V. 20 (1). – 2004. – P. 42–69.
112. Wilson P. J. Density functional theory and its application to nuclear magnetic resonance shielding constants / P. J. Wilson // *Annual Reports on NMR Spectroscopy*. – V. 49. – 2003. – P. 117–168.
113. Wilson P. J. Density functional predictions for magnetizabilities and nuclear shielding constants / P. J. Wilson, R. D. Amos, N. C. Handy // *Molecular Physics*. – V. 97 (6). – 1999. – P. 757–768.
114. Helgaker T. Nuclear shielding constants by density functional theory with gauge including atomic orbitals / T. Helgaker, P. J. Wilson, R. D. Amos, N. C. Handy // *The Journal of Chemical Physics*. – V. 113 (8). – 2000. – P. 2983–2989.
115. Malkin V. G. Nuclear magnetic resonance shielding tensors calculated with a sum-over-states density functional perturbation theory / V. G. Malkin, O. L. Malkina, M. E. Casida, D. R. Salahub // *Journal of the American Chemical Society*. – V. 116 (13). – 1994. – P. 5898–5908.
116. Zhang Y. OPBE: A promising density functional for the calculation of nuclear shielding constants / Y. Zhang, A. Wu, X. Xu, Y. Yan // *Chemical Physics Letters*. – V. 421 (4–6). – 2006. – P. 383–388.
117. Keal T. W. The exchange-correlation potential in Kohn–Sham nuclear magnetic resonance shielding calculations / T. W. Keal, D. J. Tozer // *The Journal of chemical physics*. – V. 119 (6). – 2003. – P. 3015–3024.
118. Keal T. W. GIAO shielding constants and indirect spin–spin coupling constants: performance of density functional methods / T. W. Keal, D. J. Tozer, T. Helgaker // *Chemical physics letters*. – V. 391 (4–6). – 2004. – P. 374–379.
119. Wilson P. J. Hybrid exchange-correlation functional determined from thermochemical data and ab initio potentials / P. J. Wilson, T. J. Bradley, D. J. Tozer // *The Journal of Chemical Physics*. – V. 115 (20). – 2001. – P. 9233–9242.
120. Wilson P. J. NMR shielding constants from ab initio and Kohn–Sham electron densities / P. J. Wilson, D. J. Tozer // *Chemical physics letters*. – V. 337 (4–6). – 2001. – P. 341–348.

121. Flaig D. Benchmarking hydrogen and carbon NMR chemical shifts at HF, DFT, and MP2 levels / D. Flaig, M. Maurer, M. Hanni, K. Braunger, L. Kick, M. Thubauville, C. Ochsenfeld // *Journal of Chemical Theory and Computation*. – V. 10 (2). – 2014. – P. 572–578.
122. Ditchfield R. Self-consistent molecular-orbital methods. IX. An extended Gaussian-type basis for molecular-orbital studies of organic molecules / R. Ditchfield, W. J. Hehre, J. A. Pople // *The Journal of Chemical Physics*. – V. 54 (2). – 1971. – P. 724–728.
123. Rassolov V. A. 6-31G* basis set for atoms K through Zn / V. A. Rassolov, J. A. Pople, M. A. Ratner, T. L. Windus // *The Journal of chemical physics*. – V. 109 (4). – 1998. – P. 1223–1229.
124. Schäfer A. Fully optimized contracted Gaussian basis sets for atoms Li to Kr / A. Schäfer, H. Horn, R. Ahlrichs // *The Journal of chemical physics*. – V. 97 (4). – 1992. – P. 2571–2577.
125. Weigend F. Gaussian basis sets of quadruple zeta valence quality for atoms H–Kr / F. Weigend, F. Furche, R. Ahlrichs // *The Journal of chemical physics*. – V. 119 (24). – 2003. – P. 12753–12762.
126. Weigend F. Balanced basis sets of split valence, triple zeta valence and quadruple zeta valence quality for H to Rn: Design and assessment of accuracy / F. Weigend, R. Ahlrichs // *Physical Chemistry Chemical Physics*. – V. 7 (18). – 2005. – P. 3297–3305.
127. Dunning Jr T. H. Gaussian basis sets for use in correlated molecular calculations. I. The atoms boron through neon and hydrogen / T. H. Dunning Jr // *The Journal of chemical physics*. – V. 90 (2). – 1989. – P. 1007–1023.
128. Jensen F. Polarization consistent basis sets: Principles / F. Jensen // *The Journal of Chemical Physics*. – V. 115 (20). – 2001. – P. 9113–9125.
129. Jensen F. Basis set convergence of nuclear magnetic shielding constants calculated by density functional methods / F. Jensen // *Journal of chemical theory and computation*. – V. 4 (5). – 2008. – P. 719–727.
130. Jensen F. The basis set convergence of spin– spin coupling constants calculated by density functional methods / F. Jensen // *Journal of Chemical Theory and Computation*. – V. 2 (5). – 2006. – P. 1360–1369.
131. Kutzelnigg W. The IGLO-method: ab initio calculation and interpretation of NMR chemical shifts and magnetic susceptibilities / W. Kutzelnigg, U. Fleischer, M. Schindler // *NMR basic principles and progress*. – V. 23. – 1990. – P. 165–262.
132. Kaltsoyannis N. The calculation of NMR parameters in transition metal complexes / N. Kaltsoyannis, J. E. McGrady, J. Autschbach // *Principles and Applications of Density Functional Theory in Inorganic Chemistry I*. – 2004. – P. 1–48.
133. Kaupp M., Bühl M. Nuclear magnetic resonance (NMR) parameters of transition metal complexes: methods and applications// *Encyclopedia of Inorganic and Bioinorganic Chemistry*, 2011.

134. Vícha J. Relativistic heavy-neighbor-atom effects on NMR shifts: Concepts and trends across the periodic table / J. Vícha, J. Novotny, S. Komorovsky, M. Straka, M. Kaupp, R. Marek // *Chemical reviews*. – V. 120 (15). – 2020. – P. 7065–7103.
135. Malkin V. G. Spin-orbit correction to NMR shielding constants from density functional theory / V. G. Malkin, O. L. Malkina, D. R. Salahub // *Chemical physics letters*. – V. 261 (3). – 1996. – P. 335–345.
136. Ziegler T. Relativistic effects on bonding / T. Ziegler, J. G. Snijders, E. J. Baerends // *The Journal of Chemical Physics*. – V. 74 (2). – 1981. – P. 1271–1284.
137. Krivdin L. B. Computational protocols for calculating ^{13}C NMR chemical shifts / L. B. Krivdin // *Progress in nuclear magnetic resonance spectroscopy*. – V. 112. – 2019. – P. 103–156.
138. Schreckenbach G. Calculation of NMR shielding tensors based on density functional theory and a scalar relativistic Pauli-type Hamiltonian. The application to transition metal complexes / G. Schreckenbach, T. Ziegler // *International Journal of Quantum Chemistry*. – V. 61 (6). – 1997. – P. 899–918.
139. Bagno A. Toward the complete prediction of the ^1H and ^{13}C NMR spectra of complex organic molecules by DFT methods: application to natural substances / A. Bagno, F. Rastrelli, G. Saielli // *Chemistry–A European Journal*. – V. 12 (21). – 2006. – P. 5514–5525.
140. Lin H. QM/MM: what have we learned, where are we, and where do we go from here? / H. Lin, D. G. Truhlar // *Theoretical Chemistry Accounts*. – V. 117. – 2007. – P. 185–199.
141. Onsager L. Electric moments of molecules in liquids / L. Onsager // *Journal of the American Chemical Society*. – V. 58 (8). – 1936. – P. 1486–1493.
142. Miertus S. Approximate evaluations of the electrostatic free energy and internal energy changes in solution processes / S. Miertus, J. Tomasi // *Chemical physics*. – V. 65 (2). – 1982. – P. 239–245.
143. Miertuš S. Electrostatic interaction of a solute with a continuum. A direct utilization of AB initio molecular potentials for the prevision of solvent effects / S. Miertuš, E. Scrocco, J. Tomasi // *Chemical Physics*. – V. 55 (1). – 1981. – P. 117–129.
144. Klamt A. COSMO: a new approach to dielectric screening in solvents with explicit expressions for the screening energy and its gradient / A. Klamt, G. Schüürmann // *Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 2*. – V. 5. – 1993. – P. 799–805.
145. Klamt A. Conductor-like screening model for real solvents: a new approach to the quantitative calculation of solvation phenomena / A. Klamt // *The Journal of Physical Chemistry*. – V. 99 (7). – 1995. – P. 2224–2235.
146. Svensson M. ONIOM: a multilayered integrated MO+ MM method for geometry optimizations and single point energy predictions. A test for Diels–Alder reactions and Pt(P(t-

Bu)₃)₂+H₂ oxidative addition / M. Svensson, S. Humbel, R. D. Froese, T. Matsubara, S. Sieber, K. Morokuma // *The Journal of Physical Chemistry*. – V. 100 (50). – 1996. – P. 19357–19363.

147. Pye C. C. An implementation of the conductor-like screening model of solvation within the Amsterdam density functional package / C. C. Pye, T. Ziegler // *Theoretical Chemistry Accounts*. – V. 101. – 1999. – P. 396–408.

148. Lodewyk M. W. Computational prediction of ¹H and ¹³C chemical shifts: a useful tool for natural product, mechanistic, and synthetic organic chemistry / M. W. Lodewyk, M. R. Siebert, D. J. Tantillo // *Chemical Reviews*. – V. 112 (3). – 2012. – P. 1839–1862.

149. Sarotti A. M. A multi-standard approach for GIAO ¹³C NMR calculations / A. M. Sarotti, S. C. Pellegrinet // *The Journal of organic chemistry*. – V. 74 (19). – 2009. – P. 7254–7260.

150. Konstantinov I. A. Regression formulas for density functional theory calculated ¹H and ¹³C NMR chemical shifts in toluene-d₈ / I. A. Konstantinov, L. J. Broadbelt // *The Journal of Physical Chemistry A*. – V. 115 (44). – 2011. – P. 12364–12372.

151. Pierens G. K. ¹H and ¹³C NMR scaling factors for the calculation of chemical shifts in commonly used solvents using density functional theory / G. K. Pierens // *Journal of computational chemistry*. – V. 35 (18). – 2014. – P. 1388–1394.

152. Bagno A. Prediction of the ¹H and ¹³C NMR spectra of α-D-glucose in water by DFT methods and MD simulations. / A. Bagno, F. Rastrelli, G. Saielli, // *J. Org. Chem.* – 72 (19). – 2007. – P. 7373–7381.

153. Rosselli S. Two New Flavonoids from Bonanniagraeca: a DFT-NMR Combined Approach in Solving Structures. / S. Rosselli, M. Bruno, A. Maggio, G. Bellone, C. Formisano, C. A. Mattia, S. Di Micco, G. Bifulco // *Eur. J. Org. Chem.* – V. 2007. – 2007. – P. 2504–2510.

154. Bifulco G. Quantum Mechanical Calculations of Conformationally Relevant ¹H and ¹³C NMR Chemical Shifts of N-, O-, and S-Substituted Calixarene Systems. / G. Bifulco, R. Riccio, C. Gaeta, P. Neri // *Chem. - Eur. J.* – V. 13 (25). – 2007. – P. 7185–7194.

155. Balandina A. Structure – NMR chemical shift relationships for novel functionalized derivatives of quinoxalines. / A. Balandina, A. Kalinin, V. Mamedov, B. Figadère, S. Latypov // *Magn. Reson. Chem.* – V. 43 (10). – 2005. – P. 816–828.

156. Claramunt R. M. The use of NMR spectroscopy to study tautomerism. / R. M. Claramunt, C. López, M. D. Santa Marna, D. Sanz, J. Elguero // *Prog. Nucl. Magn. Reson. Spectrosc.* – V. 49 (3–4). – 2006. – P. 169–206.

157. Latypov S. Structure Determination of Regioisomeric Fused Heterocycles by the Combined Use of 2D NMR Experiments and GIAO DFT ¹³C Chemical Shifts. / S. Latypov, A. Balandina, M. Bocalini, A. Matteucci, K. Usachev, S. Chimichi // *Eur. J. Org. Chem.* – V. 2008. – 2008. – P. 4640–4646.

158. Lodewyk M. W. Computational prediction of ^1H and ^{13}C chemical shifts: A useful tool for natural product, mechanistic, and synthetic organic chemistry. / M. W. Lodewyk, M. R. Siebert, D. J. Tantillo, // *Chem. Rev.* – V. 112 (3). – 2012. – P. 1839–1862.
159. Bifulco G. Determination of relative configuration in organic compounds by NMR spectroscopy and computational methods. / G. Bifulco, P. Dambrosio, L. Gomez-Paloma, R. Riccio // *Chem. Rev.* – V. 107 (9). – 2007. – P. 3744–3779.
160. Di Micco S. Quantum mechanical calculation of NMR parameters in the stereostructural determination of natural products. / S. Di Micco, M. G. Chini, R. Riccio, G. Bifulco // *Eur. J. Org. Chem.* – V. 2010. – P. 1411–1434.
161. Chimichi S. GIAO DFT $^{13}\text{C}/^{15}\text{N}$ chemical shifts in regioisomeric structure determination of fused pyrazoles. / S. Chimichi, M. Boccalini, A. Matteucci, S. V. Kharlamov, S. K. Latypov, O. G. Sinyashin // *Magn. Reson. Chem.* – V. 48 (8). – 2010. – P. 607–613.
162. Buhl M. NMR of transition metal compounds / M. Buhl // *Calculation of NMR and EPR Parameters: Theory and Applications.* – 2004. – P. 421–431.
163. Kaupp M. Ab Initio ECP/DFT Calculation and Interpretation of Carbon and Oxygen NMR Chemical Shift Tensors in Transition-Metal Carbonyl Complexes / M. Kaupp, V. G. Malkin, O. L. Malkina, D. R. Salahub // *Chemistry—A European Journal.* – V. 2 (1). – 1996. – P. 24–30.
164. Kaupp M. NMR Chemical-Shift Anomaly and Bonding in Piano-Stool Carbonyl and Related Complexes—an Ab Initio ECP/DFT Study / M. Kaupp // *Chemistry—A European Journal.* – V. 2 (3). – 1996. – P. 348–358.
165. Kaupp M. Analysis of ^{13}C and ^{17}O Chemical Shift Tensors and an ELF View of Bonding in $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ and $\text{Rh}_6(\text{CO})_{16}$ / M. Kaupp // *Chemische Berichte.* – V. 129 (5). – 1996. – P. 527–533.
166. Salzmann R. Solid-state nuclear magnetic resonance spectroscopic and quantum chemical investigation of ^{13}C and ^{17}O chemical shift tensors, ^{17}O nuclear quadrupole coupling tensors, and bonding in transition-metal carbonyl complexes and clusters / R. Salzmann, M. Kaupp, M. T. McMahon, E. Oldfield // *Journal of the American Chemical Society.* – V. 120 (19). – 1998. – P. 4771–4783.
167. Ruiz-Morales Y. Theoretical study of ^{13}C and ^{17}O NMR shielding tensors in transition metal carbonyls based on density functional theory and gauge-including atomic orbitals / Y. Ruiz-Morales, G. Schreckenbach, T. Ziegler // *The Journal of Physical Chemistry.* – V. 100 (9). – 1996. – P. 3359–3367.
168. Ehlers A. W. Dissociation energies, vibrational frequencies, and ^{13}C NMR chemical shifts of the 18-electron species $[\text{M}(\text{CO})_6]^n$ ($\text{M}=\text{Hf}-\text{Ir}, \text{Mo}, \text{Tc}, \text{Ru}, \text{Cr}, \text{Mn}, \text{Fe}$). a density functional study / A. W. Ehlers, Y. Ruiz-Morales, E. J. Baerends, T. Ziegler // *Inorganic Chemistry.* – V. 36 (22). – 1997. – P. 5031–5036.

169. Wilson P. J. Density functional predictions for metal and ligand nuclear shielding constants in diamagnetic closed-shell first-row transition-metal complexes / P. J. Wilson, R. D. Amos, N. C. Handy // *Physical Chemistry Chemical Physics*. – V. 2 (2). – 2000. – P. 187–194.
170. Ruiz-Morales Y. A theoretical study of ^{31}P and ^{95}Mo NMR chemical shifts in $\text{M}(\text{CO})_5\text{PR}_3$ ($\text{M}=\text{Cr}, \text{Mo}$, $\text{R}=\text{H}, \text{CH}_3, \text{C}_6\text{H}_5, \text{F}$, and Cl) based on density functional theory and gauge-including atomic orbitals / Y. Ruiz-Morales, T. Ziegler // *The Journal of Physical Chemistry A*. – V. 102 (22). – 1998. – P. 3970–3976.
171. Wagener T. Theoretical Study of Transition Metal Compounds with Molybdenum- and Tungsten- Phosphorus Triple Bonds1 / T. Wagener, G. Frenking // *Inorganic Chemistry*. – V. 37 (8). – 1998. – P. 1805–1811.
172. Feindel K. W. Phosphorus magnetic shielding tensors for transition-metal compounds containing phosphine, phosphido, and phosphinidene ligands: Insights from computational chemistry / K. W. Feindel, R. E. Wasylishen // *Canadian journal of chemistry*. – V. 82 (1). – 2004. – P. 27–44.
173. Couzijn E. P. A. Fused Tricyclic Phosphiranes — Analysis of Phosphorus Chemical Shieldings / E. P. A. Couzijn, A. W. Ehlers, J. C. Slootweg, M. Schakel, S. Krill, M. Lutz, A. L. Spek, K. Lammertsma // *Chemistry—A European Journal*. – V. 14 (5). – 2008. – P. 1499–1507.
174. Latypov S. K. Quantum chemical calculations of ^{31}P NMR chemical shifts: scopes and limitations. / S. K. Latypov, F. M. Polyancev, D. G. Yakhvarov, O. G. Sinyashin // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – V. 17. – 2015. – P. 6976–6987.
175. 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*. – V. 39. – 2020. – P. 1413–1422.
176. Frenking G. The nature of the bonding in transition-metal compounds. / G. Frenking, N. Fröhlich // *Chem. Rev.* – V. 100 (2). – 2000. – P. 717–774.
177. Uddin J. Nature of the Metal– Alkene Bond in Platinum Complexes of Strained Olefins. / J. Uddin, S. Dapprich, G. Frenking, B. F. Yates // *Organometallics* – V. 18 (4). – 1999. – P. 457–465.
178. Garcia J. J. Reversible Cleavage of Carbon–Carbon Bonds in Benzonitrile Using Nickel (0). / J. J. Garcia, W. D. Jones // *Organometallics* – V. 19 (26). – 2000. – P. 5544–5545.
179. Atesin T. A. Experimental and Theoretical Examination of C– CN and C– H Bond Activations of Acetonitrile Using Zerovalent Nickel. / T. A. Atesin, T. Li, S. Lachaize, W. W. Brennessel, J. J. Garcia, W. D. Jones // *J. Am. Chem. Soc.* – V. 129 (24). – 2007. – P. 7562–7569.
180. Dewar J. S. A review of the pi-complex theory. / J. S. Dewar // *Bull. Soc. Chim. Fr.* – V. 18 (3–4). – 1951. – P. 71–79.

181. Chatt J. 586. Olefin co-ordination compounds. Part III. Infra-red spectra and structure: attempted preparation of acetylene complexes. / J. Chatt, L. A. Duncanson // *J. Chem. Soc.* – 1953. – P. 2939–2947.
182. Xu X. Accuracy of effective core potentials and basis sets for density functional calculations, including relativistic effects, as illustrated by calculations on arsenic compounds / X. Xu, D. G. Truhlar // *Journal of chemical theory and computation.* – V. 7 (9). – 2011. – P. 2766–2779.
183. Ferrari B. C. A comparison of medium-sized basis sets for the prediction of geometries, vibrational frequencies, infrared intensities and raman activities for water / B. C. Ferrari, C. J. Bennett // *Journal of Physics: Conference Series.* – IOP Publishing. – V. 1290 (1). – 2019. – P. 012013.
184. Nixon J. F. The Coordination Chemistry of Compounds Containing Phosphorus-Carbon Multiple Bonds. / J. F. Nixon // *Chem. Rev.* – V. 88 (7). – 1988. – P. 1327–1362.
185. Balaban A. T. Aromaticity as a cornerstone of heterocyclic chemistry / A. T. Balaban, D. C. Oniciu, A. R. Katritzky // *Chemical reviews.* – V. 104 (5). – 2004. – P. 2777–2812.
186. Mamedov V. A. Acid-Catalyzed Multicomponent Rearrangements via 2-((Quinoxalin-3(4H) on-2-yl)(aryl)methylene)malononitriles, Generated In Situ, for Divergent Synthesis of Pyrroles with Different Substitution Patterns. / V. A. Mamedov, E. A. Khafizova, N. E. Algaeva, S. K. Latypov, O. G. Sinyashin // *J. Org. Chem.* – V. 85. – 2020. – P. 9887–9904.
187. 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.* – V. 40. – 2021. – P. 1614–1625.
188. Browning J. Reactions of low-valent metal complexes with fluorocarbons. Part XVI. Hexakis (trifluoromethyl) benzene–nickel complexes / J. Browning, C. S. Cundy, M. Green, F. G. A. Stone // *Journal of the Chemical Society A: Inorganic, Physical, Theoretical.* – 1971. – P. 448–452.
189. 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. Милюков, Ш. К. Латыпов // *Известия Академии наук. Серия химическая.* – Т. 2. – 2019. – С. 374–379.
190. 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* – V. 37. – 2018. – P. 2348–2357.
191. Konze W. V. Nickel Complexes Containing New Carbon–Phosphorus Unsaturated Ligands: First Examples of Phosphavinylidene–Phosphorane $[\text{R}_3\text{PCPR}']$ and Phosphavinyl Phosphonium $[\text{C}(\text{H})(\text{PR}_3)\text{P}(\text{R}')^+]$ Ligands. / W. V. Konze, V. G. Young, R. J. Angelici // *Organometallics* – V. 17 (8). – 1998. – P. 1569–1581.

192. Schäfer H. Chelate Stabilized Diphosphene and Diphosphorus Complexes of Nickel. / H. Schäfer, D. Binder, D. Fenske // *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* – V. 24 (6). – 1985. – P. 522–524.
193. Vijay D. A Computational Study on π and σ Modes of Metal Ion Binding to Heteroaromatics $(\text{CH})_5\text{-mXm}$ and $(\text{CH})_6\text{-mXm}$ ($\text{X} = \text{N}$ and P): Contrasting Preferences Between Nitrogen-and Phosphorous-Substituted Rings. / D. Vijay, G. N. Sastry // *J. Phys. Chem. A* – V. 110 (33). – 2006. – P. 10148–10154.
194. Mathey F. Aromatic phosphorus-carbon heterocycles as π - ligands in transition metal chemistry. / F. Mathey // *New J. Chem.* – V.11 (8–9). – 1987. – P. 585–593.
195. Appel, R. In *Multiple Bonds and Low Coordination in Phosphorus Chemistry*; Regitz, M., Scherer, O. J., Eds.; Thieme: Stuttgart, 1990; P. 195–199.
196. Van der Knaap T. A. The η^1 - and η^2 - coordination in a (phosphaalkene) platinum(0) complex. / T. A. Van der Knaap, F. Bickelhaupt, J. G. Kraaykamp, G. Van Koten, J. P. C. Bernards, H. T. Edzes, W. S. Veeman, E. De Boer, E. J. Baerends // *Organometallics* – V. 3 (12). – 1984. – P. 1804–1811.
197. Cowley A. H. Synthesis and structure of an η^2 -phosphaalkene nickel complex / A. H. Cowley, R. A. Jones, C. A. Stewart, A. L. Stuart, J. L. Atwood, W. E. Hunter, H. M. Zhang // *J. Am. Chem. Soc.* – V. 105 (11). – 1983. – P. 3737–3738.
198. Kroto H. W. η^1 - and η^2 - coordination in phosphaalkeneplatinum (0) complexes. High resolution solid state ^{31}P NMR spectrum of mesityl(diphenylmethylene)phosphinebis (triphenylphosphine)platinum(0). / H. W. Kroto, S. L. Klein, M. F. Meidine, J. F. Nixon, R. K. Harris, K. J. Packer, P. Reams // *J. Organomet. Chem.* – V. 280 (2). – 1985.–P. 281–287.
199. Garcia J. J. Cleavage of carbon–carbon bonds in aromatic nitriles using nickel (0). / J. J. Garcia, N. M. Brunkan, W. D. Jones // *J. Am. Chem. Soc.* – V. 124 (32). – 2002. –P. 9547–9555.
200. Bach I. Novel Ni (0)-COT Complexes, Displaying Semiaromatic Planar COT Ligands with Alternating C– C and CC Bonds. / I. Bach, K.-R. Pörschke, B. Proft, R. Goddard, C. Kopiske, C. Krüger, A. Ruffínska, K. Seevogel, // *J. Am. Chem. Soc.* – V. 119 (16). – 1997.– P. 3773–3781.
201. Atesin T. A. Experimental and Theoretical Examination of C– CN Bond Activation of Benzonitrile Using Zerovalent Nickel / T. A. Atesin, T. Li, S. Lachaize, J. J. Garcia, W. D. Jones // *Organometallics*. – V. 27 (15). – 2008.– P. 3811–3817.
202. Reinhold M. A Comparison of C– F and C– H Bond Activation by Zerovalent Ni and Pt: A Density Functional Study / M. Reinhold, J. E. McGrady, R. N. Perutz // *Journal of the American Chemical Society*.– V. 126 (16). – 2004. – P. 5268-5276.
203. Bach I. Synthesis, Structure, and Properties of $\{(\text{}^t\text{Bu}_2\text{PC}_2\text{H}_4\text{P}^t\text{Bu}_2)\text{Ni}\}_2(\mu\text{-}\eta^2\text{:}\eta^2\text{-C}_6\text{H}_6)$ and $(\text{}^t\text{Bu}_2\text{PC}_2\text{H}_4\text{P}^t\text{Bu}_2)\text{Ni}(\eta^2\text{-C}_6\text{F}_6)$ / I. Bach, K. R. Pörschke, R. Goddard, C. Kopiske, C. Krüger, A. Ruffínska, K. Seevogel // *Organometallics*. – V. 15 (23). – 1996. – P. 4959–4966.

204. Schager F., Haack K. J., Mynott R., Ruffńska A., Pörschke K. R. Novel $(R_2PC_2H_4PR_2)$ M0-COT Complexes (M= Pd, Pt) Having Semiaromatic η^2 -COT or Dianionic η^2 (1,4)-COT Ligands //Organometallics.– V. 17 (5). – 1998. – P. 807–814.

Приложение

Таблица П1. Результаты расчета и экспериментальные ХС ЯМР ^{31}P (м.д.) для комплексов на основе σ -донирующих лигандов (1-16).

Комплекс	Атом	$E_T - E_S^d$, ккал/моль	Экспериментальные	Рассчитанные							Растворитель, T (K)	Ссылка
				PBE0/6-311G(2d,2p)// PBE0/6-31+G(d)	PBE0/6-311G(2d,2p) (PCM)// PBE0/6-31+G(d) (PCM)	B3PW91/6-311G(2d,2p)// B3PW91/6-31+G(d)	B97-2/6-311G(2d,2p)// PBE0/6-31+G(d)	B97-2/6-311G(2d,2p)// B97-2/6-31+G(d)	PBE0/cc-pVTZ// PBE0/6-31+G(d)	PBE0/cc-pVTZ// PBE0/cc-pVDZ		
1		43.8	15.0	10.3	9.7	10.3	10.3	9.5	8.0	2.9	толуол, 303	П1
2		^{-d)}	40.5	29.6	29.5	29.9	29.4	28.5	23.3	19.2	толуол, 303	П1
3		^{-d)}	-19.9	-20.6	-20.4	-20.1	-20.2	-21.0	-21.1	-25.5	толуол, 303	П1
4	P _A	41.7	33.4	40.4	37.9	40.1	39.8	39.5	38.0	33.3	ТГФ, 311	П2
	P _B		16.5	5.9	7.5	7.7	6.3	5.2	1.3	-2.8		
5	P _A	27.5	30.8	44.8	48.8	47.3	46.1	48.7	39.2	36.5	CH ₂ Cl ₂ , 303	П3
	P _B		40.0	49.4	52.1	51.2	50.6	52.3	40.0	35.4		
	P _C		28.8	34.1	35.5	34.3	35.2	35.3	25.4	21.1		
6	P _A	41.7	37.8	44.2	43.4	42.4	43.4	41.7	38.2	36.9	C ₆ H ₆ , 293	П4
	P _B		37.5	36.4	36.1	35.2	36.1	34.5	31.6	27.2		
	P _C		46.7	47.6	48.4	45.9	46.8	43.7	40.1	36.2		
7	P _A	39.6	49.5	41.1	41.0	40.3	40.8	39.8	39.6	36.4	C ₆ H ₆ , -	П5
	P _B		69.1	62.4	62.3	60.9	61.7	59.9	55.8	53.2		
8		45.4	1.8	-6.0	-7.4	-5.4	-5.6	-6.4	-7.1	-11.8	ТГФ+C ₅ H ₅ P, 300	П6

9		^{b)}	-2.1	-2.2	-6.0	-1.6	-2.3	-2.4	-2.1	-5.4	ТГФ, -	П7
10		48.4	213.3	210.2	207.1	204.2	205.8	203.7	213.4	211.6	CH ₃ CN, 293	П8
11		31.7	194.3	198.3	189.9	194.6	194.5	192.2	201.0	203.5	CH ₃ CN, 293	П9
12		29.4	262.4	251.0	258.9	248.4	245.6	251.1	253.7	270.8	C ₆ H ₆ , 293	П10
13	P_A	22.2	-59.8	-53.0	-55.1	-49.1	-47.7	-50.5	-49.2	-54.0	C ₆ D ₅ CD ₃ , 203	П11
	P_B		96.9	96.3	98.3	96.3	96.4	94.2	90.6	84.8		
	P_C		84.3	80.3	81.5	80.5	81.4	79.3	72.2	67.2		
14	P_A	24.1	-49.8	-40.8	-43.5	-34.2	-35.2	-35.3	-37.8	-38.5	C ₇ D ₈ , 193	П12
	P_B		99.0	95.7	97.6	96.9	95.7	94.5	90.1	87.5		
	P_C		81.1	78.8	79.6	83.2	79.6	80.6	76.9	73.3		
15		48.8	110.0	120.8	123.8	123.1	121.5	121.7	116.7	113.7	C ₆ H ₆ , -	П13
16		40.5	177.3	175.3	179.4	184.2	176.5	177.7	173.5	176.8	C ₆ H ₆ , -	П13
			RMSE	7.0	7.2	8.3	8.2	8.4	8.4	10.6		
			R²	0.992	0.991	0.989	0.990	0.989	0.990	0.987		

^{a)} разница энергий между триплетным и синглетным состояниями;

^{b)} триплетное состояние не соответствует энергетическому минимуму.

Таблица П2. Результаты расчета и экспериментальные ХС ЯМР ^{31}P (м.д.) для "лабильных" комплексов (17-28) (17-25 - комплексы с противоионами, имеющими более слабую координирующую способность (PF_6^- и BF_4^-), 26-28 - комплексы с противоионами, имеющими более сильную координирующую способность (Cl^-)).

Комплекс	Атом	$E_T - E_S^{a)}$, ккал/моль	^{31}P ХС, м.д.				Эксп.	Растворитель/противоион, T (K)	Ссылка
			без противоиона		с противоионом				
			расч.	расч. (ЕСР)	расч.	расч. (ЕСР)			
17		26.0	51.4	53.6	53.4	55.5	41.8	$\text{CD}_3\text{NO}_2/(\text{BF}_4^-)$, 303	П1
18		27.4	54.2	69.0	71.9	72.8	63.3	$\text{CD}_3\text{NO}_2/(\text{BF}_4^-)$, 303	П1
19		23.8	65.1	65.5	69.2	70.1	54.7	$\text{CD}_3\text{NO}_2/(\text{BF}_4^-)$, 303	П1
20		28.3	25.6	29.7	27.1	31.2	24.6	$\text{CD}_3\text{CN}/(\text{PF}_6^-)$, 303	П1
21		26.3	47.0	48.0	45.2	47.0	46.2	$\text{CD}_3\text{NO}_2/(\text{PF}_6^-)$, 303	П1
22		23.3	49.5	51.0	53.7	49.0	42.5	$\text{CD}_2\text{Cl}_2/(\text{PF}_6^-)$, 303	П1
23		17.9	2.7	5.6	6.2	9.2	-13.6	$\text{CD}_3\text{NO}_2/(\text{BF}_4^-)$, 303	П1
24		26.4	-8.1	-4.9	-2.8	-2.0	-15.7	$\text{CD}_3\text{NO}_2/(\text{PF}_6^-)$, 303	П1
25		18.3	48.4	48.4	47.3	60.1	32.3	$\text{CD}_3\text{CN}/(\text{BF}_4^-)$, 298	П14
26	P_A	22.4	38.1	39.6	40.6	41.6	22.6	$\text{CD}_2\text{Cl}_2/(\text{Cl}^-)$, 303	П15
	P_B		9.8	11.6	0.4	3.1	-14.1		
27	P_A	20.7	32.9	33.7	40.4	40.9	34.2	$\text{CD}_2\text{Cl}_2/(\text{Cl}^-)$, 303	П15
	P_B		10.6	12.2	-7.5	-6.3	-22.1		
28	P_A	18.4	33.6	35.5	44.5	49.5	36.8	$\text{CD}_2\text{Cl}_2/(\text{Cl}^-)$, 303	П15
	P_B		0.4	2.0	-14.0	-6.8	-21.7		
		<i>RMSE</i>	14.8	16.0	12.2	13.9			
		R^2	0.888	0.913	0.965	0.968			
		<i>RMSE^{b)}</i>	11.0	12.8					
		$R^{2b)}$	0.947	0.975					

^{a)} разница энергий между триплетным и синглетным состояниями;

^{b)} в комплексах с противоионом с *сильной* координирующей способностью с включением противоиона и в комплексах с противоионом со *слабой* координирующей способностью без включения противоиона.

Таблица ПЗ. Результаты расчета и экспериментальные ХС ЯМР ^{31}P (м.д.) для комплексов с остаточным парамагнетизмом (29-36).

Комплекс	Примечание	Энергия, ккал/моль	ХС ЯМР ^{31}P , м.д.			Растворитель, Т (К)	Ссылка
			Р _{ax}	Р _{eq}	Р		
29	экспериментальные		0.9	-32.7		CHClF ₂ , 113	П16
	рассчитанные	без противоиона	0.0	22.0	-26.3		
		с BF ₄ ⁻		25.5	-26.1		
		(ДМСО)/(ДМСО) ^{б)}		24.0	-23.9		
		триплетное состояние	2.3 ^{а)}	-36.8	-37.0		
		ЕСР		25.3	-21.1		
		ЕСР с BF ₄		27.7	-22.3		
30	экспериментальные		1.0	-28.8		CHClF ₂ , 115	П16
	рассчитанные	без противоиона	0.0	27.8	-27.0		
		с BF ₄ ⁻		22.6	-29.5		
		(ДМСО)/(ДМСО) ^{б)}		30.7	-20.9		
		триплетное состояние	-2.6 ^{а)}	-36.8	-19.9		
		ЕСР		30.3	-22.6		
		ЕСР с BF ₄		31.2	-23.0		
31	экспериментальные		-1.8	-27.8		CHClF ₂ , 115	П16
	рассчитанные	без противоиона	0.0	24.8	-25.0		
		с BF ₄ ⁻		27.1	-9.8		
		(ДМСО)/(ДМСО) ^{б)}		27.8	-15.8		
		триплетное состояние	-1.3 ^{а)}	-38.9	-19.6		
		ЕСР		27.8	-21.2		
		ЕСР с BF ₄		29.6	-6.4		
32	экспериментальные		-0.3	-35.0		CH ₂ Cl ₂ , 165	П16
	рассчитанные	без противоиона		10.3	24.0		
		с Cl	0.0	40.4	-31.9		
		(ДМСО)/(ДМСО) ^{б)}		34.7	4.1		
		триплетное состояние	8.6 ^{а)}	-28.8	-0.7		
		ЕСР		41.8	-29.5		
33	экспериментальные		-3.7	-30.4		CH ₂ Cl ₂ , 165	П16
	чи та	без противоиона		10.3	23.9		

		с Br	0.0	36.3	-37.8			
		(ДМСО)//(ДМСО) ^{б)}		34.9	-9.4			
		триплетное состояние	6.4 ^{а)}	-32.9	-0.1			
		ЕСР		37.5	-26.7			
34		экспериментальные				4.3	CH ₂ Cl ₂ , 193	П17
	рассчитанные	без противоиона				31.1		
		с Br	0.0			83.9		
		(ДМСО)//(ДМСО) ^{б)}				47.7		
		триплетное состояние	2.3 ^{а)}			-0.7		
		ЕСР				46.0		
35		экспериментальные				57.3	CD ₂ Cl ₂ , 293	П18
	рассчитанные	без противоиона				108.3		
		с Cl	0.0			87.6		
		(ДМСО)//(ДМСО) ^{б)}				97.8		
		триплетное состояние	-6.4 ^{а)}			25.9		
		ЕСР				80.4		
36		экспериментальные				65.2	CD ₂ Cl ₂ , 293	П18
	рассчитанные	без противоиона				106.7		
		с Br	0.0			83.1		
		(ДМСО)//(ДМСО) ^{б)}				91.3		
		триплетное состояние	-6.3 ^{а)}			30.4		
		ЕСР				80.6		

^{а)} энергия относительно синглетного состояния;

^{б)} расчет с учетом растворителя (PCM).

Расчеты парамагнитных химических сдвигов

Химический сдвиг был рассчитан по формуле

$$\delta_{para} = \delta_{orb} + \delta_{FC} + \delta_{PC} = (\sigma_{ref} - \sigma_{orb}) - \sigma_{FC} - \sigma_{PC} \quad (1)$$

где σ_{orb} - орбитальное экранирование (аналогично диамагнитному вкладу); σ_{ref} - константа экранирования для референса; σ_{FC} и σ_{PC} - Ферми контактное и псевдоконтактное экранирование, соответственно [П19-П20]

σ_{FC} было рассчитано согласно формуле

$$\sigma_{FC} = \frac{2\pi \mu_B S(S+1)}{\gamma_I 3kT} g_e A \quad (2)$$

где γ_I - гиромагнитное отношение ядра I , g_e - g-фактор электрона, μ_B - магнетон Бора, A - константа сверхтонкого взаимодействия, и kT - тепловая энергия [П19].

σ_{PC} было рассчитано согласно формуле [П21]:

$$\delta_{PC} = \frac{1}{4\pi r^3} \left[(\chi_{zz} - \bar{\chi}) \frac{2z^2 - x^2 - y^2}{2r^2} + (\chi_{xx} - \chi_{yy}) \frac{x^2 - y^2}{2r^2} + \chi_{xy} \frac{2xy}{r^2} + \chi_{xz} \frac{2xz}{r^2} + \chi_{yz} \frac{2yz}{r^2} \right] \quad (3)$$

Таблица П4. Расчитанные магнитные параметры^{a)} и экспериментальные ХС ЯМР ^{31}P (м.д.) для комплексов **29-30**.

		σ_{orb}	δ_{orb}	A , MHz	σ_{FC}	δ_{para}	δ_{para} (scaled)	Эксп.
29	P _{ax}	352.7	-53.9	230.1	105955.4	105901.5	98710.1	0.9
	P _{eq}	352.9	-54.1	146.0	67227.0	67172.9	62616.3	-32.7
30	P _{ax}	352.7	-53.9	232.9	105349.5	105295.7	98145.4	1.0
	P _{eq}	334.5	-35.7	179.0	80977.9	80942.2	75448.8	-28.8

^{a)} Псевдоконтактный вклад не учитывался из-за его малой величины по сравнению с Ферми контактным вкладом (см. выше);

Таблица П5. Результаты расчета и экспериментальные ХС ЯМР ^{31}P (м.д.) для комплексов на основе π -донирующих лигандов (40-57).

Комплекс	Атом	$E_T-E_S^a$, ккал/моль	Эксперимент	Рассчитанные							Растворитель, T (K)	Ссылка
				PBE0/6-311G(2d,2p)// PBE0/6-31+G(d)	PBE0/6-311G(2d,2p) (PCM)// PBE0/6-31+G(d) (PCM)	B3PW91/6-311G(2d,2p)// B3PW91/6-31+G(d)	B97-2/6-311G(2d,2p)// PBE0/6-31+G(d)	B97-2/6-311G(2d,2p)// B97-2/6-31+G(d)	PBE0/cc-pVTZ// PBE0/6-31+G(d)	PBE0/cc-pVTZ// PBE0/cc-pVDZ		
40	P _A	^o	-71.5	-82.4	-110.4	-56.4	-54.8	-62.0	-73.4	-71.3	ТГФ, 303	П22
	P _B		-15.5	-9.3	-6.4	-8.6	4.2	-8.6	-17.5	-20.3		
41	P _A	30.7	3.9	0.0	-0.6	27.2	26.6	24.6	6.8	12.7	C ₆ H ₆ , 298	П23
	P _B		14.9	14.6	15.1	14.7	28.0	15.2	4.7	2.4		
42	P _A	^o	-20.8	-27.2	-33.6	3.3	3.5	-0.1	-18.7	-23.0		П24
	P _B		53.4	66.7	65.9	77.0	81.4	75.5	61.5	62.9		
	P _C		13.4	13.2	14.0	12.5	26.7	13.8	1.3	1.2		
43	P _A	27.0	23.4	21.0	12.4	40.8	46.3	45.9	35.3	29.6	Et ₂ O, -	П25
	P _B		-19.7	-20.6	-18.8	-19.2	-6.8	-18.9	-24.5	-27.7		
	P _C		-18.2	-24.0	-22.6	-23.3	-10.2	-23.1	-28.2	-32.5		
44	P _A	19.9	75.2	74.5	74.8	82.1	88.3	75.5	69.6	71.6	C ₆ H ₆ , -	П24
	P _B		12.2	1.6	-22.5	32.5	33.3	23.9	17.5	23.9		
	P _C		25.3	24.3	25.0	25.2	38.4	26.2	14.7	12.5		
	P _D		16.1	17.6	19.1	15.6	30.0	16.2	7.8	4.5		
45	P _A	24.4	56.6	52.0	49.0	78.4	75.7	65.9	57.2	64.2	C ₆ H ₆ , 298	П26
	P _B		128.0	137.6	136.4	152.2	150.8	141.0	132.4	138.1		
	P _C		98.0	105.0	105.7	121.3	120.2	106.5	101.8	108.1		
	P _D		13.5	15.1	16.4	16.0	28.5	16.6	4.9	2.4		
46	P _A	35.0	12.2	3.1	-0.7	33.2	34.6	30.3	13.9	14.0	C ₆ H ₆ , 298	П23

	P_B		14.9	7.9	4.0	-1.7	17.2	-0.7	-3.9	-6.0		
47	P_A	33.0	55.0	51.2	41.4	72.1	77.7	67.8	62.2	63.2	толуол, 293	П27
	P_B		53.0	55.2	52.7	51.6	63.8	51.0	37.4	34.1		
48	P_A	24.0	-19.0	-27.6	-38.7	-9.4	-4.0	-13.0	-20.6	-21.6	толуол, 293	П27
	P_B		58.0	62.1	63.7	62.0	74.7	61.0	53.3	49.3		
49	P_A	26.5	-101.0	-106.7	-122.3	-79.9	-79.4	-84.2	-99.0	-96.4	толуол, 293	П27
	P_B		58.0	55.5	57.1	56.3	68.0	55.4	49.4	20.3		
50	P_A	^{o)}	-34.0	-43.2	-41.4	-16.7	-19.3	-19.9	-33.9	-33.8	толуол, 293	П27
	P_B		75.0	77.9	78.5	76.6	90.7	77.7	67.1	63.3		
51	P_A	^{o)}	-103.0	-105.3	-116.8	-83.6	-78.9	-85.7	-100.0	-98.9	толуол, 293	П27
	P_B		76.0	76.3	77.8	76.0	89.2	76.8	62.5	59.0		
52	P_A	26.9	-120.0	-128.1	-142.1	-112.1	-102.5	-115.5	-111.9	-113.6	толуол, 298	П28
	P_B		41.0	40.1	27.7	56.0	62.9	52.0	47.0	49.6		
	P_C		70.0	71.8	73.1	71.2	84.5	71.8	59.0	55.9		
	P_D		76.0	75.0	76.7	74.9	87.9	74.6	59.3	56.1		
53	P_A	^{o)}	133.0	135.9	111.7	159.2	159.9	148.0	155.0	155.7	толуол, 293	П27
	P_B		55.0	57.0	58.2	55.0	69.5	55.2	47.9	44.3		
54	P_A	^{o)}	161.0	151.0	133.4	176.0	177.7	172.3	171.6	174.3	толуол, 293	П27
	P_B		48.0	46.2	47.7	45.6	58.8	45.7	39.0	35.7		
55	P_A	^{o)}	65.8	60.3	56.2	67.6	81.6	71.9	64.3	73.3	C ₆ H ₆ , 293	П27
	P_B		51.6	55.4	58.2	55.1	67.4	57.2	43.9	39.0		
	P_C		42.3	40.8	42.4	40.9	53.9	40.9	34.0	29.7		
56	P_A	33.7	36.5	44.7	45.5	43.9	57.3	44.1	41.1	40.2	толуол, -	П29
	P_B		-4.9	-15.1	-26.7	1.2	10.5	-2.0	-5.9	-11.2		
57a	P_A	34.4	45	43.8	34.9	58.3	67.6	55.1	48.2	51.5	C ₆ H ₆ , 293	П30
	P_B		53.6	57.7	57.2	58.4	70.0	54.0	54.3	55.4		
	P_C		29.2	39.1	38.5	49.5	53.5	40.5	31.8	35.9		
			RMSE	5.9	13.1	13.6	6.7	10.4	8.5	12.0		
			R²	0.992	0.967	0.968	0.991	0.980	0.979	0.960		

^{a)} разница энергий между триплетным и синглетным состояниями;

^{o)} триплетное состояние не соответствует энергетическому минимуму.

Таблица Пб. Результаты расчета и экспериментальные ХС ЯМР ^{31}P (м.д.) для трехкоординированных комплексов (37-39).

Комплекс	Примечание	Энергия, ккал/моль	ХС ЯМР ^{31}P , м.д.		Растворитель, Т (К)	Ссылка
			P_A	P_B		
37	экспериментальные (dtbpe) \parallel {P(dmp)} (dtbpe) \perp {P(dmp)} (C ₆ H ₆)/(C ₆ H ₆) ^{a)} (ДМСО)/(ДМСО) ^{a)} ЕСР триплетное состояние	0.0 7.9 3.1 ^{b)}	969.6	107.5	C ₆ D ₆ , 295	П31
			1248.6	104.5		
			2012.8	150.4		
			1187.3	114.3		
			1008.1	120.8		
			1313.5	101.9		
38	экспериментальные без противоиона с PF ₆ ⁻ (CH ₂ Cl ₂)/(CH ₂ Cl ₂) ^{a)} (ДМСО)/(ДМСО) ^{a)} ЕСР триплетное состояние	0.0 1.6 ^{b)}	125.0	114.0	CH ₂ Cl ₂ , 295	П31
			137.8	118.0		
			157.9	116.3		
			101.5	125.3		
			91.4	126.9		
			148.5	116.2		
39	экспериментальные без противоиона с PF ₆ ⁻ (CH ₂ Cl ₂)/(CH ₂ Cl ₂) ^{a)} (ДМСО)/(ДМСО) ^{a)} ЕСР триплетное состояние	0.0 7.6 ^{b)}	348.0	105.0	CD ₂ Cl ₂ , 295	П31
			378.5	111.5		
			436.6	103.0		
			353.0	112.2		
			345.7	115.4		
			380.1	108.9		
	250.6	49.9				

^{a)} расчет с учетом растворителя (РСМ);^{b)} энергия относительно синглетного состояния.

Таблица П7. Экспериментальные и рассчитанные ХС ЯМР ^{31}P (м.д.) для различных структурных гипотез для комплекса **57**.

	$\delta(\text{P}_1)$, м.д.	$\delta(\text{P}_2)$, м.д.	$\delta(\text{P}_3)$, м.д.	Энергия ^{a)} , ккал/моль
экспериментальные	45.0	53.6	29.2	
$\text{P}_1=\text{P}_1 \parallel \text{Ni}(t\text{-BuP})_4$	411.2	166.0	-2.2	0.0
$\text{P}_1=\text{P}_1 \perp \text{Ni}(t\text{-BuP})_4$	461.3	104.1	-23.5	2.1
Li на P_1	-68.8	83.6	-2.2	36.0
Li на Ni	-51.2	64.9	70.0	2.6
Li на P_2	33.7	-0.6	21.6	0.0
H на P_1	-93.6	105.5	26.4	29.9
H на P_2	43.8	57.7	39.1	0.0
H на Ni	95.3	104.1	-23.5	25.0
H на P_3	41.2	42.3	55.5	49.9

^{a)} относительная энергия;

Таблица П8. Коэффициенты для процедуры эмпирической линейной коррекции для фосфорорганических молекул.^{a)}

	PBE0/6-311G(2d,2p)// PBE0/6-31+G(d)	B3PW91/6-311G(2d,2p)// B3PW91/6-31+G(d)	B97-2/6-311G(2d,2p)// PBE0/6-31+G(d)	B97-2/6-311G(2d,2p)// B97-2/6-31+G(d)	PBE0/cc-pVTZ// PBE0/6-31+G(d)	PBE0/cc-pVTZ// PBE0/cc-pVDZ	PBE0/IGLO-III// PBE0/6-31+G(d)	PBE0/6-311G(2d,2p)// PBE0/def2-TZVP	PBE0/cc-pVTZ// PBE0/def2-TZVP	PBE0/pcS-2// PBE0/def2-TZVP	B97-2/pcS-2// PBE0/def2-TZVP
<i>a</i>	1.073	1.092	1.064	1.069	1.051	1.058	1.088	1.075	1.037	1.071	1.038
<i>b</i>	-14.4	-11.7	-12.2	-6.5	-18.1	-22.3	-12.6	-7.9	-12.3	-10.7	-2.7

^{a)} структуры 2, 3, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19, 20, 25, 29, 31, 33 из [П32] (нумерация сохранена).

Таблица П9. Экспериментальные и рассчитанные ХС ЯМР ^{31}P (м.д.) для комплексов на основе σ -донирующих лигандов (1-16) с ECP SDD на атоме Ni.

Комплекс	Атом	Экспериментальные	Рассчитанные						
			PBE0/6-311G(2d,2p) (SDD)// PBE0/6-31+G(d) (SDD)	PBE0/6-311G(2d,2p) (SDD)(PCM)// PBE0/6-31+G(d) (SDD)(PCM)	PBE0/IGLO-III (SDD)// PBE0/6-31+G(d) (SDD)	PBE0/6-311G(2d,2p) (SDD)// PBE0/def2-TZVP (SDD)	PBE0/cc-pVTZ (SDD)// PBE0/def2-TZVP (SDD)	PBE0/pcS-2 (SDD)// PBE0/def2-TZVP (SDD)	B97-2/pcS-2 (SDD)// PBE0/def2-TZVP (SDD)
1		15.0	14.8	14.0	19.5	16.2	13.7	20.2	20.7
3		-19.9	-16.2	-15.9	-10.6	-14.4	-15.8	-10.8	-10.5
2		40.5	29.4	29.3	34.1	30.3	25.9	35.1	35.8
4	P_A	33.4	41.2	39.0	42.5	42.4	39.6	45.6	46.1
	P_B	16.5	8.3	10.2	14.4	11.0	8.4	15.4	16.0
5	P_A	30.8	45.0	49.3	46.3	46.5	41.8	48.6	51.5
	P_B	40.0	50.9	53.5	54.9	53.6	42.9	56.7	59.5
	P_C	28.8	34.4	36.3	38.5	37.7	28.0	40.7	43.0
6	P_A	37.8	41.5	43.2	42.1	47.3	40.7	52.2	52.9
	P_B	37.5	32.2	36.3	34.5	38.5	35.5	41.7	42.3
	P_C	46.7	37.7	47.6	40.5	47.3	42.3	51.8	52.3
7	P_A	49.5	41.4	41.3	42.5	43.8	42.8	48.2	49.1
	P_B	69.1	62.7	62.6	65.1	65.3	62.2	69.6	70.4
8		1.8	-5.1	-6.1	-1.5	-3.7	-4.2	-0.3	-2.2
9		-2.1	-2.2	-4.5	2.7	0.8	2.9	3.9	4.2
10		213.3	215.6	212.1	209.4	217.5	221.2	220.2	220.5

11		194.3	204.1	195.8	197.2	209.0	211.0	211.1	211.5
12		262.4	254.6	263.4	243.7	254.7	262.7	256.4	256.3
13	P_A	-59.8	-50.8	-52.3	-48.1	-46.4	-45.7	-48.8	-43.6
	P_B	96.9	95.7	97.6	97.2	96.1	89.4	99.3	101.9
	P_C	84.3	79.8	81.0	80.1	80.0	73.9	83.0	86.2
14	P_A	-49.8	-36.8	-40.4	-34.0	-35.2	-34.9	-37.4	-31.7
	P_B	99.0	95.3	97.0	96.4	95.3	92.5	97.8	100.1
	P_C	81.1	78.7	78.8	79.3	79.0	79.9	81.5	84.4
15		110.0	123.6	126.7	123.0	119.0	113.9	119.3	122.5
16		177.3	176.9	180.9	173.7	168.7	169.3	169.7	174.5
		RMSE	7.7	7.5	8.6	8.3	8.1	9.0	10.4
		R²	0.990	0.991	0.991	0.990	0.989	0.991	0.990

Таблица П10. Экспериментальные и рассчитанные ХС ЯМР ^{31}P (м.д.) для комплексов на основе π -донирующих лигандов (40-57) с ECP SDD на атоме Ni.

Комплекс	Атом	Экспериментальные	Рассчитанные							Растворитель, T (K)
			PBE0/6-311G(2d,2p) (SDD)// PBE0/6-31+G(d) (SDD)	PBE0/6-311G(2d,2p) (SDD)(PCM)// PBE0/6-31+G(d) (SDD)(PCM)	PBE0/IGLO-III (SDD)// PBE0/6-31+G(d) (SDD)	PBE0/6-311G(2d,2p) (SDD)// PBE0/def2-TZVP (SDD)	PBE0/cc-pVTZ (SDD)// PBE0/def2-TZVP (SDD)	PBE0/pcS-2 (SDD)// PBE0/def2-TZVP (SDD)	B97-2/pcS-2 (SDD)// PBE0/def2-TZVP (SDD)	
40	P_A	-71.5	-72.8	-100.2	-73.6	-74.6	-75.0	-79.6	-65.0	ТГФ, 303
	P_B	-15.5	-6.3	-4.2	-0.3	-4.3	-11.7	-1.5	-1.0	
41	P_A	3.9	11.8	1.7	10.0	8.5	9.1	7.1	22.4	C ₆ H ₆ , 298
	P_B	14.9	14.6	16.7	19.4	17.5	10.9	21.5	22.5	
42	P_A	-20.8	-22.0	-27.1	-23.3	-27.2	-25.5	-30.4	-11.7	
	P_B	53.4	66.2	65.7	62.5	69.1	68.7	68.2	71.6	
	P_C	13.4	15.0	15.1	19.7	14.3	7.0	18.2	19.3	
43	P_A	23.4	26.0	17.4	25.9	30.5	40.2	28.2	42.2	Et ₂ O, - ^c
	P_B	-19.7	-20.6	-15.8	-12.8	-15.5	-18.1	-13.6	-13.3	
	P_C	-18.2	-17.4	-19.4	-15.5	-19.0	-24.8	-15.9	-15.6	
44	P_A	75.2	74.7	75.2	73.6	75.1	70.0	75.4	78.6	C ₆ H ₆ , - ^c
	P_B	12.2	10.8	-13.2	5.1	-2.6	7.7	-9.5	10.5	
	P_C	25.3	26.4	26.7	30.9	25.9	18.2	29.7	31.8	
	P_D	16.1	19.5	20.5	24.0	21.4	14.5	25.9	26.0	
45	P_A	56.6	61.1	54.6	57.7	51.9	51.2	46.0	59.2	C ₆ H ₆ , 298
	P_B	128.0	139.2	137.6	134.1	131.5	129.0	127.2	130.8	

	P_C	98.0	106.2	106.4	104.6	96.6	96.9	93.5	98.5	
	P_D	13.5	17.1	17.5	22.4	18.2	7.9	22.7	23.7	
46	P_A	12.2	13.8	4.8	12.1	10.2	9.5	9.4	25.2	C ₆ H ₆ , 298
	P_B	14.9	6.1	6.4	10.1	7.7	1.1	11.1	11.8	
47	P_A	55.0	51.6	48.9	60.5	62.2	62.5	61.5	73.6	толуол, 293
	P_B	53.0	63.2	53.3	56.4	52.6	41.0	57.8	59.0	
48	P_A	-19.0	-23.6	-33.7	-23.8	-21.2	-22.5	-20.9	-9.6	толуол, 293
	P_B	58.0	63.3	64.8	66.4	63.8	56.8	66.9	67.9	
49	P_A	-101.0	-95.1	-111.8	-93.2	-93.6	-98.1	-96.8	-83.1	толуол, 293
	P_B	58.0	57.0	58.1	59.5	58.6	52.6	61.6	62.8	
50	P_A	-34.0	-43.0	-52.9	-41.5	-42.6	-40.2	-44.3	-33.0	толуол, 293
	P_B	75.0	86.3	87.4	88.8	87.0	74.8	90.7	92.4	
51	P_A	-103.0	-97.6	-52.9	-97.0	-99.0	-103.5	-103.7	-90.8	толуол, 293
	P_B	76.0	76.7	87.4	79.1	77.3	67.2	81.4	83.2	
52	P_A	-120.0	-120.6	-135.0	-117.5	-121.5	-115.0	-124.6	-113.6	толуол, 298
	P_B	41.0	47.5	34.7	46.0	45.9	47.1	45.1	57.4	
	P_C	70.0	72.1	73.4	74.4	72.7	64.3	77.0	78.7	
	P_D	76.0	75.4	77.1	78.1	75.3	63.9	79.8	81.5	
53	P_A	133.0	152.7	129.8	148.4	147.5	148.5	147.9	164.2	толуол, 293
	P_B	55.0	58.3	59.3	63.8	58.9	51.2	63.1	64.2	
54	P_A	161.0	162.3	145.8	157.4	159.4	164.6	160.7	180.2	толуол, 293
	P_B	48.0	46.6	47.9	47.5	48.7	42.6	52.9	53.8	
55	P_A	65.8	68.2	65.1	66.8	66.0	67.5	66.6	76.6	C ₆ H ₆ , 293
	P_B	51.6	53.6	54.7	55.0	54.0	46.1	58.1	58.7	
	P_C	42.3	39.9	40.6	41.7	41.2	36.4	45.0	46.3	
56	P_A	36.5	44.9	45.0	45.2	44.7	43.3	49.7	50.5	толуол, - ^c
	P_B	-4.9	-7.5	-19.7	-7.2	6.1	4.7	-10.9	2.6	
57a	P_A	45	48.5	39.6	44.3	48.1	47.0	47.0	60.2	C ₆ H ₆ , 293
	P_B	53.6	57.2	56.8	56.1	58.4	57.1	58.7	59.9	
	P_C	29.2	36.3	35.9	36.3	32.4	28.4	29.3	32.1	
		RMSE	5.3	9.4	6.3	6.2	6.9	7.8	11.4	
		R²	0.993	0.982	0.992	0.990	0.986	0.986	0.987	

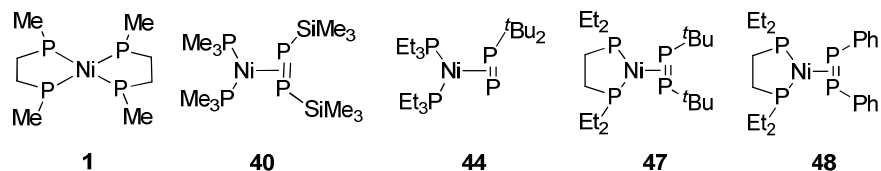


Таблица П11. Экспериментальные и рассчитанные ХС ЯМР ^{31}P (м.д.) для ряда наименьших по размеру σ - и π -комплексов в рамках KS и 4c-mDKS приближений.

Приближение	комплекс	^{31}P ХС, м.д.											R^2	
		1	40		44				47		48			
		атом	$P_A^{b)}$	$P_B^{b)}$	P_A	P_B	P_C	P_D	P_A	P_B	P_A	P_B		
		Экспериментальные	15.0	-71.5	-15.5	75.2	12.2	25.3	16.1	55.0	53.0	-19.0		58.0
	расчет экранрования, уровень теории	оптимизация геометрии, уровень теории												
KS	PBE0/6-311G(2d,2p) (SDD) ^{c)}	PBE0/6-31+G(d) (SDD)	1.5	-92.5	-21.2	65.8	-2.8	13.9	6.5	41.0	53.4	-39.7	53.5	0.988
KS	B97-2/6-311G(2d,2p) (SDD) ^{c)}	PBE0/6-31+G(d) (SDD)	-1.2	-84.8	-21.8	67.9	9.2	14.7	5.7	56.6	41.8	-30.6	53.4	0.990
KS	B3LYP/6-311G(2d,2p) (SDD) ^{c)}	PBE0/6-31+G(d) (SDD)	17.4	-60.4	-6.8	85.7	36.2	30.1	20.3	80.6	56.6	-11.3	68.9	0.969
KS	BP86/6-311G(2d,2p) (SDD) ^{c)}	PBE0/6-31+G(d) (SDD)	9.0	-17.1	-18.1	98.2	70.6	23.1	11.5	102.3	48.4	9.3	60.7	0.669
KS	PBEPBE/6-311G(2d,2p) (SDD) ^{c)}	PBE0/6-31+G(d) (SDD)	5.6	-27.4	-22.4	92.1	56.7	17.9	6.9	93.6	43.8	4.3	56.4	0.728
KS	BLYP/6-311G(2d,2p) (SDD) ^{c)}	PBE0/6-31+G(d) (SDD)	22.1	-7.9	-6.2	107.1	86.2	35.4	22.1	113.7	59.7	22.9	72.0	0.662
KS	KT2/IGLO-III (dyall-vdz) ^{e)}	PBE0/def2-TZVP (SDD)	10.8	-47.5	-19.8	81.4	43.4	17.2	9.7	84.8	42.3	-2.5	54.1	0.859
KS	PBE0/IGLO-III (dyall-vdz) ^{e)}	PBE0/def2-TZVP (SDD)	10.1	-	-14.9	64.6	-10.3	19.5	12.9	57.2	45.8	-34.0	59.1	0.971
4c-mDKS	PBE0/IGLO-III (dyall-vdz) ^{e)}	PBE0/def2-TZVP (SDD)	19.4	-92.2	-17.7	50.7	-7.0	6.2	15.8	55.1	49.9	-34.3	63.6	0.946

^{a)} без проведения процедуры эмпирической линейной коррекции; ^{b)} красный и черный шрифт – для σ - и π - донирующих атома, соответственно;

^{c)} ReSpect; ^{d)} Gaussian

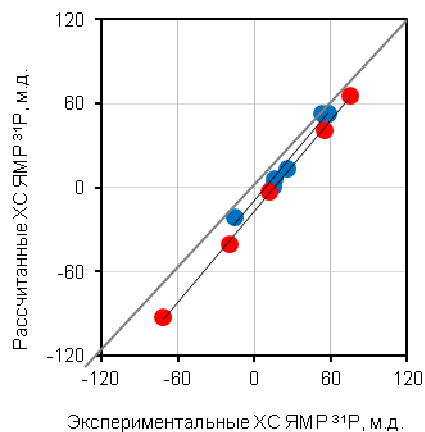


Рисунок П1. Уровень KS PBE0/6-311G(2d,2p) (SDD)//PBE0/6-31+G(d) (SDD) (Gaussian)

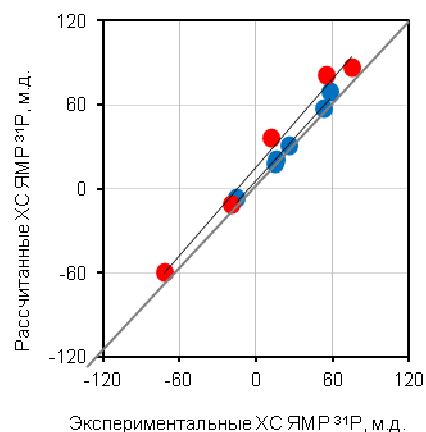


Рисунок П2. Уровень KS B97-2/6-311G(2d,2p) (SDD)//PBE0/6-31+G(d) (SDD) (Gaussian)

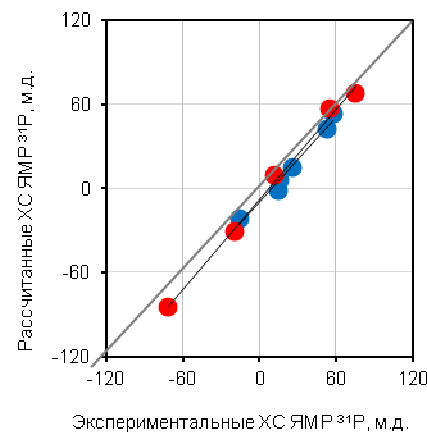


Рисунок П3. Уровень KS B3LYP/6-311G(2d,2p) (SDD)//PBE0/6-31+G(d) (SDD) (Gaussian)

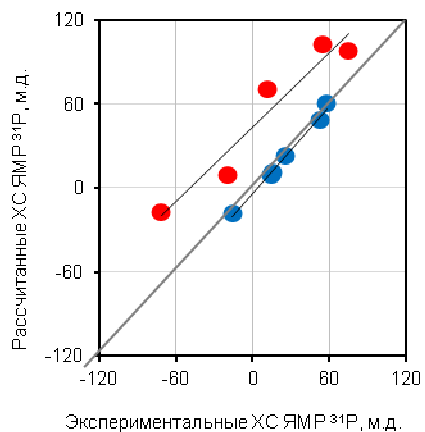


Рисунок П4. Уровень KS BP86/6-311G(2d,2p) (SDD)//PBE0/6-31+G(d) (SDD) (Gaussian)

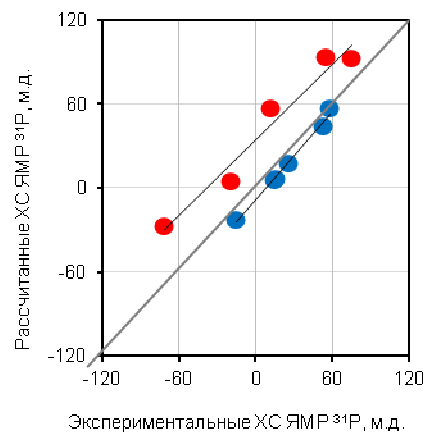


Рисунок П5. Уровень KS PBE0/6-311G(2d,2p) (SDD)//PBE0/6-31+G(d) (SDD) (Gaussian)

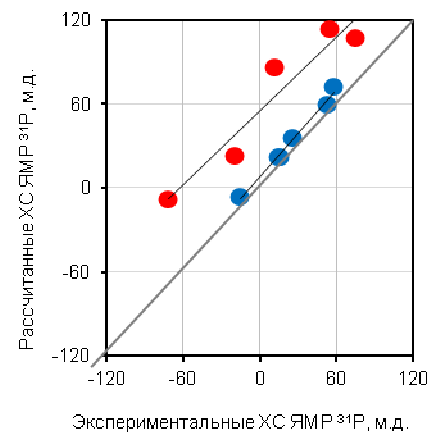


Рисунок П6. Уровень KS BLYP/6-311G(2d,2p) (SDD)//PBE0/6-31+G(d) (SDD) (Gaussian)

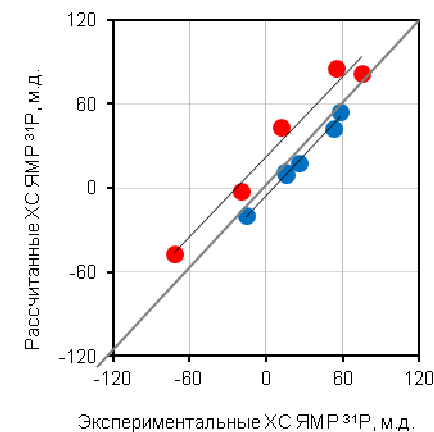


Рисунок П7. Уровень KS KT2/IGLO-III (dyall-vdz)//PBE0/def2-TZVP (SDD) (ReSpect)

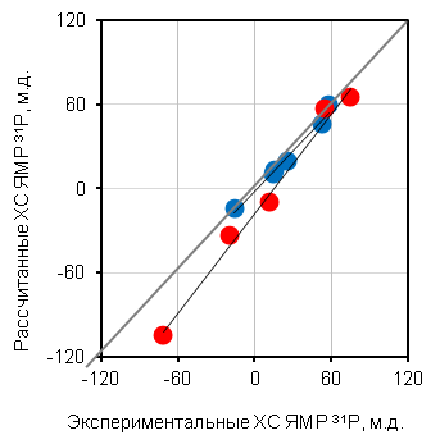


Рисунок П8. Уровень KS
PBE0/IGLO-III (SDD)//PBE0/def2-
TZVP (SDD) (Gaussian)

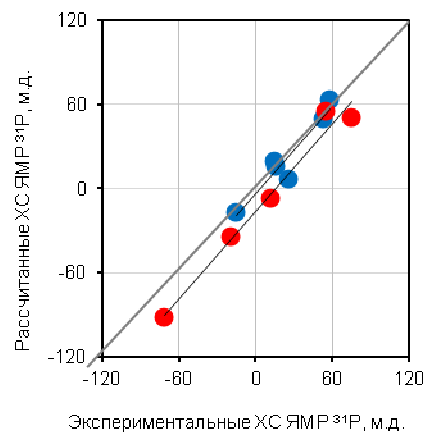


Рисунок П9. Уровень 4c-mDKS
PBE0/IGLO-III (dyall-
vdz)//PBE0/def2-TZVP (SDD)
(ReSpect)

Таблица П12. Экспериментальные и рассчитанные ХС ЯМР ^{13}C (м.д.) для всех модельных комплексов никеля за исключением "лабильных".

Комплекс	Экспериментальные	Рассчитанные									Ссылки	
		PBE0/6-31G(d)// PBE0/6-31G(d)	PBE0/6-31G(d)// PBE0/6-31G(d) ^{a)}	PBE0/6-311G(2d,2p)// PBE0/6-31+G(d)	PBE0/6-311G(2d,2p)// PBE0/6-31+G(d) ^{b)}	PBE0/6-311G(2d,2p)// PBE0/6-31+G(d) ^{a)}	PBE0/6-311G(2d,2p) (PCM)// PBE0/6-31+G(d) (PCM)	PBE0/6-311G(2d,2p)// PBE0/6-311+G(2d)	PBE0/TZV// PBE0/TZV	PBE0/TZV// PBE0/TZV ^{b)}		PBE0/TZV// PBE0/TZV ^{a)}
58	121.9	135.0	132.7	137.9	132.3	127.7			142.0	136.1	126.4	П33
	203.9	199.3	193.2	214.6	205.6	197.9			226.0	215.4	200.5	
59	138.5	148.8	145.7	155.3	148.9	143.7			159.1	152.2	141.5	П33
	204.2	200.5	194.3	216.0	206.9	199.2			227.3	216.6	201.7	
60	139.4	148.8	145.7	155.2	148.8	143.6			159.3	152.4	141.7	П33
	203.6	199.0	192.9	214.6	205.6	197.9			225.8	215.2	200.4	
61	139.3	150.3	147.1	157.3	150.8	145.5			163.9	156.7	145.7	П34
	201.5	196.9	190.9	212.2	203.3	195.7			218.8	208.6	194.2	
62	81.1	136.3	133.9	140.3	134.6	129.9			142.4	136.4	126.7	П35
63	130.2	143.7	140.9	147.4	141.4	136.4			150.4	144.0	133.8	П36
64	122.5	133.0	130.8	133.1	127.7	123.3			134.4	128.9	119.7	П37
65	120.1	129.4	127.5	132.6	127.2	122.9			134.9	129.3	120.1	П37
66	136.2	149.9	146.7	151.6	145.4	140.3			152.8	146.3	135.9	П37
67	111.4	123.6	122.0	121.1	116.2	112.4			123.2	118.3	109.8	П37
	131.3	140.6	138.0	141.8	136.0	131.3			143.2	137.2	127.4	
68	120.0	136.0	133.7	128.8	123.6	119.4			131.4	126.0	117.0	П37

	138.4	147.8	144.8	150.7	144.5	139.4			151.8	145.3	135.0	
69	130.2	144.9	142.0	140.6	134.9	130.2			143.9	137.8	128.1	П37
	127.7	140.2	137.6	140.1	134.4	129.7			141.3	135.4	125.8	
70	122.8	134.9	132.6	149.0	142.9	137.9			135.6	130.0	120.7	П38
	128.5	145.6	142.7	134.6	129.1	124.7			153.0	146.4	136.1	
71	130.6	142.8	140.1	144.6	138.7	133.9			145.8	139.6	129.7	П38
	126.0	137.8	135.4	139.4	133.7	129.1			142.9	136.9	127.2	
72	134.9	144.2	141.4	147.2	141.2	136.2			148.4	142.1	132.0	П38
	127.2	138.2	135.7	140.1	134.4	129.7			142.7	136.7	127.0	
73	139.2	154.1	150.7	159.1	152.5	147.1			161.4	154.4	143.5	П38
	127.0	142.8	140.1	143.5	137.6	132.9			145.7	139.5	129.7	
74	143.2	152.4	149.1	159.9	153.3	147.9			163.9	156.7	145.7	П38
	128.1	138.9	136.4	144.9	139.0	134.1			149.2	142.9	132.7	
75	124.2	147.9	144.8	151.7	145.5	140.4			154.3	147.7	137.2	П38
76	157.1	167.8	163.6	172.5	165.4	159.4			172.3	164.7	153.1	П38
	128.8	140.1	137.5	141.9	136.1	131.4			145.5	139.4	129.5	
77	162.3	170.8	166.4	174.3	167.1	161.0			176.9	169.0	157.2	П38
	122.9	137.7	135.3	140.9	135.1	130.5			144.5	138.4	128.6	
78	151.8	162.2	158.3	166.3	159.4	153.7			165.8	158.5	147.4	П38
	119.9	129.5	127.6	129.9	124.6	120.4			132.8	127.4	118.3	
79	138.6	150.7	147.5	155.0	148.6	143.4			158.2	151.4	140.7	П39
	117.1	127.0	125.2	131.1	125.8	121.5			134.7	129.2	119.9	
80	145.8	158.4	154.7	164.9	158.1	152.4			169.8	162.3	150.9	П39
	108.1	118.1	116.8	125.1	120.0	116.0			127.3	122.2	113.4	
81	140.1	149.5	146.4	153.6	147.3	142.1			157.2	150.4	139.8	П39
	137.5	144.0	141.2	151.7	145.5	140.4			151.1	144.6	134.4	
82	152.3	164.0	160.0	170.2	163.2	157.3			174.0	166.3	154.6	П39
	108.0	117.6	116.4	124.9	119.8	115.8			126.9	121.8	113.1	
83	130.5	140.5	137.9	143.1	137.2	132.5			145.6	139.5	129.6	П40
	116.8	128.8	126.9	128.3	123.1	118.9			132.6	127.2	118.1	
84	142.7	156.5	152.9	158.6	152.1	146.7			153.7	147.1	136.7	П41
	104.9	112.7	111.8	115.6	111.0	107.3			110.4	106.2	98.5	
85	133.5	143.6	140.8	146.1	140.1	135.2			141.8	135.9	126.2	П41

	111.4	118.5	117.2	123.6	118.6	114.6			120.3	115.6	107.2	
86	128.6	140.0	137.4	144.7	138.8	134.0			146.7	140.5	130.5	П39
	135.9	146.8	143.8	151.5	145.3	140.2			155.0	148.3	137.9	
87	138.1	152.2	148.9	157.1	150.6	145.3			161.6	154.6	143.7	П42
88	141.6	146.3	143.3	156.5	150.1	144.7			162.2	155.1	144.2	П43
89	143.1	138.5	136.0	148.6	142.5	137.5			152.2	145.7	135.4	П44
	223.2	245.8	236.9	251.5	240.9	231.7			254.6	242.4	225.8	
90	122.4	131.0	129.0	130.6	125.3	121.1			133.2	127.7	118.6	П37
91	120.9	131.7	129.6	130.9	125.6	121.3			134.1	128.6	119.4	П37
92	137.9	147.9	144.8	150.3	144.1	139.1			154.4	147.8	137.3	П37
93	124.3	133.0	130.8	134.9	129.4	125.0			137.5	131.8	122.4	П45
94	141.3	148.6	145.5	153.3	147.0	141.8			156.3	149.6	139.0	П45
95	135.0	146.3	143.3	148.3	142.2	137.2			151.7	145.2	135.0	П37
	128.0	136.6	134.2	138.1	132.5	127.9			139.8	134.0	124.4	
96	132.1	144.3	141.5	148.7	142.6	137.6			149.3	142.9	132.8	П46
	116.3	126.0	124.3	127.5	122.3	118.2			130.6	125.3	116.3	
97	139.7	151.0	147.8	157.8	151.3	145.9			161.6	154.6	143.7	П42
98	129.2	140.9	138.3	144.0	138.1	133.3			147.6	141.3	131.3	П46
	120.8	129.0	127.1	135.2	129.7	125.3			136.8	131.1	121.8	
99	134.2	137.1	134.7	137.0	131.4	126.9			140.4	134.5	125.0	П47
100	132.8	143.6	140.8	147.8	141.7	136.8			147.8	141.5	131.5	П48
101	136.5	137.6	135.2	140.1	134.4	129.7			143.8	137.8	128.0	П49
102	136.8	151.2	148.0	154.3	148.0	142.7			157.5	150.7	140.1	П49
103	159.1	167.9	163.6	171.6	164.5	158.6			172.5	164.9	153.3	П50
	158.8	135.0	132.7	137.8	132.2	127.6			140.1	134.3	124.7	
104	158.6	165.5	161.4	169.5	162.5	156.6			171.1	163.6	152.2	П50
	158.2	136.8	134.4	138.6	132.9	128.4			141.1	135.2	125.6	
105	123.8	140.1	137.5	139.4	133.7	129.1	143.6 ^{ej}	137.7	142.5	136.5	126.8	П51
106	130.2	146.3	143.3	149.8	143.7	138.6	150.4 ^{ej}	147.8	150.9	144.5	134.2	П51
107	122.6	143.2	140.4	143.2	137.3	132.6	148.8 ^{ej}	141.7	146.6	140.4	130.5	П51
108	129.8	149.1	146.0	152.8	146.5	141.4	154.0 ^{ej}	151.5	154.9	148.2	137.8	П51
109	131.4	150.4	147.2	151.3	145.1	140.0	152.7 ^{ej}	150.1	154.6	148.0	137.5	П52
110	131.3	142.0	139.3	141.5	135.7	131.0	147.4 ^{ej}	140.7	144.8	138.7	128.9	П51

111	130.1	147.4	144.4	150.5	144.3	139.3	151.3 ^{6j}	149.0	153.8	147.2	136.8	П51
112	131.0	153.0	149.6	151.7	145.5	140.4	156.2 ^{2j}	150.7	155.8	149.1	138.6	П53
113	165.2	178.7	173.8	179.8	172.3	166.1	185.9 ^{2j}	178.1	179.3	171.3	159.3	П53
	114.4	132.2	130.1	124.1	119.1	115.1	124.4	122.7	129.2	124.0	115.1	
114	154.1	171.8	167.3	171.9	164.8	158.8	177.2 ^{2j}	170.6	171.7	164.1	152.6	П53
	129.5	148.2	145.1	142.5	136.7	131.9	146.7	140.6	148.4	142.1	132.0	
115	144.9	173.5	168.9	170.9	163.8	157.9	177.3 ^{2j}	169.5	175.1	167.3	155.6	П41
	99.9	125.9	124.2	120.1	115.3	111.4	120.3	118.9	123.7	118.8	110.2	
116	138.6	164.1	160.1	163.6	156.8	151.2	171.6 ^{2j}	161.6	166.5	159.2	148.0	П41
	111.2	132.0	129.9	130.2	124.9	120.7	133.9	129.6	134.0	128.5	119.3	
117	141.8	165.2	161.1	160.4	153.8	148.3	171.0 ^{2j}	158.7	163.8	156.6	145.6	П41
	135.4	152.3	149.0	151.5	145.3	140.2	156.1	149.9	150.1	143.7	133.5	
118	151.0	175.8	171.1	174.2	167.0	160.9	184.7 ^{2j}	172.2	176.7	168.8	157.0	П41
	98.9	120.8	119.4	116.0	111.3	107.7	116.1	114.6	118.8	114.1	105.9	
119	139.6	162.6	158.7	161.4	154.7	149.2	161.2 ^{2j}	158.2	164.7	157.5	146.4	П41
	109.1	136.8	134.4	129.3	124.1	119.9	129.6	127.3	132.8	127.4	118.3	
120	113.4	113.4	112.4	117.1	112.4	108.7	114.0 ^{2j}	117.1	121.9	117.1	108.6	П53
	86.6	100.8	100.6	89.9	86.4	83.8	89.5	88.4	101.2	97.5	90.4	
121	137.1	141.9	139.2	151.1	144.9	139.8			158.9	152.0	141.3	П52
	94.7	86.3	87.0	99.7	95.8	92.8			104.3	100.5	93.1	
122	137.2	144.0	141.2	145.4	139.4	134.6			149.0	142.7	132.6	П54
	132.7	141.6	138.9	142.4	136.6	131.8			144.9	138.8	128.9	
123	166.6	171.0	166.6	177.0	169.7	163.5			179.3	171.3	159.3	П55
	118.8	128.8	126.9	128.1	122.9	118.8			130.1	124.8	115.9	
	98.7	91.4	91.7	104.3	100.2	97.0			108.7	104.6	97.0	
	90.5	82.2	83.1	95.8	92.0	89.2			99.5	95.9	88.9	
124	117.9	130.5	128.5	131.2	125.9	121.6			133.3	127.8	118.7	П55
	165.1	167.5	163.3	175.0	167.7	161.7			176.2	168.3	156.6	
125	115.8	130.9	128.9	128.0	122.8	118.7			129.3	124.1	115.2	П55
	158.5	162.2	158.3	169.6	162.6	156.7			171.1	163.5	152.1	
126	161.1	164.2	160.2	170.2	163.2	157.3			171.2	163.6	152.2	П55
	119.4	132.0	129.9	130.3	125.0	120.8			131.2	125.9	116.9	
127	123.9	116.8	115.6	124.8	119.8	115.7			129.8	124.5	115.6	П56

	128.4	132.2	130.1	138.2	132.6	128.0			138.6	132.8	123.4	
128	139.9	152.1	148.8	157.1	150.6	145.3			157.1	150.3	139.7	П57
	134.9	142.8	140.1	149.8	143.7	138.6			153.6	147.0	136.6	
129	68.9	137.8	135.4	145.6	139.6	134.8			148.2	141.9	71.8	П58
	74.4	126.8	125.0	130.9	125.6	121.3			131.5	126.1	91.5	
	116.4	64.6	66.6	74.5	71.7	69.7			78.0	75.6	117.1	
	130.0	77.8	79.0	93.2	89.5	86.8			102.5	98.8	131.9	
	90.0	72.9	74.4	76.6	73.7	71.6			80.1	77.6	69.9	
130	101.8	110.0	109.2	112.9	108.4	104.9			115.1	110.7	102.6	П59
131	127.6	124.7	123.0	130.5	125.2	121.0			128.5	123.3	114.5	П60
	108.2	109.1	108.4	112.1	107.6	104.1			116.2	111.7	103.6	
	75.0	69.3	71.0	74.0	71.2	69.3			76.9	74.6	68.9	
132	128.2	123.4	121.8	129.2	124.0	119.8			127.7	122.5	113.8	П60
	107.1	108.4	107.7	111.4	106.9	103.5			115.6	111.1	103.1	
	73.8	70.5	72.1	73.8	71.0	69.1			76.7	74.4	68.8	
133	126.0	123.0	121.4	125.1	120.0	116.0			126.7	121.6	112.9	П60
	108.5	109.1	108.4	113.7	109.1	105.6			115.9	111.4	103.4	
	68.3	63.1	65.2	70.4	67.7	66.0			76.1	73.8	68.2	
134	99.7	98.9	98.8	103.4	99.3	96.2			107.2	103.2	95.7	П61
	79.3	69.1	70.8	83.2	80.0	77.7			86.2	83.4	77.1	
	58.5	50.6	53.4	58.3	56.2	54.9			61.4	59.9	55.3	
135	89.9	95.6	95.7	98.3	94.4	91.5			101.0	97.3	90.2	П61
	96.0	100.1	99.9	103.8	99.7	96.5			106.5	102.5	95.1	
	61.5	55.2	57.7	62.1	59.8	58.4			66.2	64.5	59.5	
	77.0	67.4	69.2	79.6	76.5	74.4			84.6	81.9	75.7	
	71.3	62.6	64.7	72.2	69.5	67.6			76.1	73.8	68.2	
	71.8	67.6	69.4	78.3	75.3	73.2			82.9	80.2	74.2	
136	86.3	92.9	93.2	99.8	95.9	92.9			105.9	102.0	94.5	П61
	92.6	95.0	95.1	102.0	98.0	94.9			109.3	105.2	97.5	
	62.6	56.7	59.1	63.9	61.5	60.0			68.0	66.2	61.1	
	75.9	66.7	68.5	77.8	74.8	72.7			81.6	79.0	73.1	
	69.2	62.9	65.0	72.0	69.3	67.4			75.3	73.1	67.5	
	75.0	68.3	70.0	77.9	74.9	72.8			81.3	78.7	72.8	

137	197.4	192.5	186.8	210.4	201.6	194.1			228.5	217.7	202.7	П62
	198.0	199.0	192.9	212.2	203.3	195.7			221.1	210.7	196.2	
138	199.8	192.8	187.0	210.1	201.3	193.8			221.4	211.0	196.5	П33
	205.8	202.6	196.3	215.5	206.5	198.7			233.1	222.1	206.8	
139	195.0	200.4	194.2	215.9	206.8	199.1			228.3	217.5	202.6	П33
	172.1	168.8	164.5	183.2	175.6	169.2			190.0	181.4	168.8	
140	193.5	195.2	189.3	210.4	201.6	194.1			217.0	206.9	192.6	П34
	173.5	171.8	167.3	186.6	178.8	172.3			193.1	184.3	171.5	
141	24.9	23.0	27.5	26.7	26.0	26.0			29.2	29.5	26.8	П34
	203.0	197.8	191.7	213.3	204.4	196.7			223.6	213.1	198.4	
142	179.5	188.9	183.4	202.1	193.7	186.5			211.3	201.5	187.6	П63
	106.8	99.6	99.5	113.3	108.8	105.2			118.3	113.7	105.5	
	67.6	63.4	65.4	69.9	67.3	65.5			75.3	73.1	67.5	
	44.7	43.3	46.5	47.1	45.5	44.7			48.3	47.6	43.7	
143	179.0	185.8	180.5	198.9	190.6	183.5			209.3	199.6	185.8	П63
	105.2	98.8	98.7	112.0	107.5	104.0			117.6	113.0	104.9	
	64.5	59.6	61.9	68.5	65.9	64.2			72.7	70.6	65.2	
	46.1	41.8	45.1	46.8	45.2	44.4			48.5	47.8	43.9	
144	179.5	190.8	185.2	205.9	197.3	189.9			215.6	205.6	191.4	П63
	108.1	99.9	99.7	113.8	109.2	105.7			118.9	114.2	106.0	
	67.7	64.0	66.0	70.5	67.8	66.1			75.9	73.6	68.0	
	46.8	42.1	45.4	45.2	43.7	42.9			46.5	45.9	42.1	
145	179.4	186.8	181.4	200.8	192.4	185.3			209.6	199.9	186.1	П63
	105.9	98.0	98.0	112.5	108.0	104.5			117.3	112.7	104.6	
	65.2	62.1	64.2	68.1	65.5	63.9			73.6	71.5	66.0	
	49.8	42.1	45.4	48.7	47.0	46.1			52.0	51.1	47.0	
146	39.5	39.5	43.0	43.2	41.7	41.1			46.2	45.6	41.8	П64
	83.6	78.3	79.4	88.2	84.8	82.3			92.9	89.7	83.1	
	112.9	106.5	105.9	118.2	113.4	109.7			124.7	119.7	111.1	
	189.5	192.3	186.6	207.1	198.4	191.0			218.1	207.9	193.6	
147	172.7	174.1	169.5	183.0	175.4	169.0			192.0	183.3	170.5	П65
	200.8	194.6	188.7	208.9	200.2	192.7			219.6	209.3	194.9	
	201.3	200.8	194.6	215.9	206.8	199.1			226.2	215.6	200.7	

148	142.9	141.6	138.9	155.5	149.1	143.8			167.7	160.3	149.1	П65
	163.1	163.2	159.2	178.3	170.9	164.7			183.1	174.9	162.7	
	184.9	190.6	185.0	204.1	195.6	188.3			215.7	205.6	191.4	
	186.1	195.9	190.0	209.2	200.4	193.0			221.0	210.7	196.1	
149	9.3	15.0	19.9	16.5	16.2	16.7			20.3	21.1	19.0	П65
	190.9	192.0	186.3	206.6	198.0	190.6			217.8	207.6	193.3	
150	203.8	199.0	192.9	214.0	205.0	197.4			224.3	213.8	199.0	П65
	53.7	49.3	52.2	57.3	55.2	54.0			61.3	59.8	55.2	
151	206.1	203.5	197.1	219.2	210.0	202.1			230.1	219.2	204.1	П65
	73.7	67.3	69.1	77.4	74.4	72.4			82.6	80.0	74.0	
152	97.1	99.0	98.9	109.6	105.2	101.8			113.4	109.0	101.1	П66
	77.0	70.5	72.1	81.6	78.5	76.2			86.6	83.7	77.5	
	66.2	58.1	60.5	65.8	63.3	61.8			72.0	70.0	64.6	
153	32.8	34.4	38.2	36.2	35.0	34.7			37.0	36.9	33.7	П64
	100.0	92.4	92.7	107.0	102.7	99.5			115.7	111.2	103.2	
	111.7	107.8	107.2	117.7	113.0	109.2			122.0	117.2	108.7	
	189.1	194.4	188.6	209.1	200.3	192.9			222.1	211.7	197.1	
154	42.5	43.6	46.8	53.7	51.8	50.7			57.2	56.0	51.5	П58
155	49.2	49.5	52.4	59.4	57.2	55.9			64.8	63.2	58.3	П58
156	57.9	56.3	58.8	64.1	61.7	60.2			72.2	70.1	64.8	П58
	104.2	101.8	101.5	115.6	111.0	107.3			115.6	111.1	103.1	
1	43.0	46.6	49.6	54.4	52.4	51.3			58.3	57.0	52.5	П58
158	58.3	56.8	59.2	64.5	62.1	60.6			73.2	71.1	65.7	П58
	111.8	119.4	118.1	131.2	125.9	121.6			128.5	123.3	114.5	
159	57.7	54.0	56.6	59.1	56.9	55.6			61.3	59.8	55.2	П58
	111.7	103.6	103.2	116.4	111.7	108.1			119.3	114.6	106.4	
160	100.3	129.3	127.4	141.0	135.2	130.6			156.6	149.8	139.3	П35
161	146.6	141.3	138.6	151.4	145.2	140.1			162.5	155.4	144.5	П35
162	134.0	131.7	129.6	140.3	134.6	129.9			155.1	148.4	138.0	П35
163	140.1	139.2	136.7	148.5	142.4	137.4			160.6	153.6	142.8	П35
	108.3	104.4	104.0	116.2	111.5	107.9			119.2	114.5	106.3	
	75.9	73.4	74.8	83.1	79.9	77.6			81.8	79.2	73.3	
	68.9	58.5	60.8	67.2	64.7	63.0			73.3	71.2	65.8	

164	166.8	167.4	163.2	181.8	174.2	167.9			187.5	179.0	166.5	П36
165	167.7	169.3	165.0	182.5	174.9	168.5			187.7	179.2	166.7	П36
166	153.9	155.1	151.6	168.6	161.6	155.8			173.2	165.5	153.9	П48
167	143.9	139.2	136.7	153.4	147.1	141.9			156.9	150.1	139.5	П48
168	50.0	46.7	49.7	52.0	50.2	49.1			49.0	48.2	44.3	П49
169	65.6	60.1	62.3	69.8	67.2	65.4			66.0	64.3	59.3	П49
170	196.3	193.1	187.3	204.6	196.0	188.8			218.8	208.6	194.2	П57
171	200.5	199.8	193.6	213.5	204.6	196.9			228.2	217.5	202.5	П57
172	171.4	164.8	160.7	175.8	168.5	162.4			179.1	171.1	159.1	П57
173	158.4	163.9	159.9	176.9	169.6	163.4			181.5	173.4	161.3	П40
	111.7	106.0	105.5	117.9	113.2	109.4			122.5	117.6	109.2	
	89.2	83.6	84.4	91.8	88.2	85.6			89.7	86.7	80.2	
	41.1	38.2	41.7	42.2	40.8	40.2			44.7	44.2	40.5	
174	54.3	51.6	54.3	56.3	54.3	53.1			59.0	57.7	53.1	П40
	72.9	68.2	69.9	76.9	74.0	71.9			79.5	77.0	71.2	
	92.6	85.3	86.0	99.7	95.8	92.8			104.5	100.6	93.3	
	96.0	90.9	91.3	107.4	103.1	99.8			109.8	105.6	98.0	
175	68.3	62.1	64.2	73.1	70.3	68.4			76.0	73.7	68.1	П56
	47.8	41.6	44.9	46.7	45.1	44.3			49.5	48.7	44.7	
176	47.7	46.3	49.4	51.7	49.9	48.9			52.6	51.6	47.5	П51
	35.9	34.6	38.4	39.9	38.6	38.1			43.4	42.9	39.4	
177	64.5	64.0	66.0	70.7	68.0	66.2			71.4	69.4	64.1	П67
	151.9	147.0	144.0	158.1	151.6	146.2			167.5	160.1	148.9	
178	160.3	154.0	150.6	168.2	161.2	155.5			177.3	169.4	157.5	П67
	55.9	53.6	56.2	61.0	58.8	57.4			58.8	57.5	53.0	
179	88.7	81.9	82.8	93.2	89.5	86.8			98.7	95.2	88.2	П51
180	87.7	74.0	75.4	91.6	88.0	85.4			97.5	94.0	87.1	П51
181	86.6	79.3	80.4	89.9	86.4	83.8			96.1	92.7	85.9	П51
182	86.6	78.5	79.6	89.4	85.9	83.4			95.0	91.7	84.9	П68
183	89.0	80.5	81.5	91.6	88.0	85.4			97.4	93.9	87.0	П51
184	90.4	82.3 ⁹⁾	83.2	93.4	89.7	87.0			96.9	93.5	86.6	П35
185	89.0	80.1	81.1	92.2	88.6	85.9			96.0	92.6	85.8	П35
	89.5	82.3	83.2	93.4	89.7	87.0			96.3	92.9	86.1	

	91.9	84.5	85.3	95.4	91.6	88.8			99.0	95.4	88.4	
	101.8	93.2	93.4	105.6	101.4	98.2			110.3	106.1	98.4	
186	95.0	86.2	86.9	97.0	93.2	90.3			101.3	97.6	90.5	П35
	101.2	92.4	92.7	104.7	100.5	97.4			108.8	104.7	97.1	
187	132.8	83.2 ^{o)}	84.0	92.1	88.5	85.8			90.9	87.8	81.3	П35
	138.1	89.1 ^{o)}	89.6	97.7	93.8	91.0			96.8	93.4	86.5	
188	92.0	82.9 ^{o)}	83.8	94.4	90.7	87.9			98.0	94.5	87.6	П69
189	103.3	98.5 ^{o)}	98.4	107.8	103.5	100.2			108.2	104.1	96.6	П70
190	80.1	75.9 ^{o)}	77.2	84.9	81.6	79.2			84.9	82.1	76.0	П70
191	59.7	55.4	57.9	62.4	60.1	58.7			63.7	62.1	57.3	П71
	80.5	78.1	79.2	87.7	84.3	81.8			90.2	87.1	80.7	
	64.6	59.7	62.0	68.5	65.9	64.2			71.2	69.2	63.9	
	54.2	52.3	55.0	55.4	53.4	52.3			57.3	56.1	51.6	
	90.4	88.9	89.4	99.4	95.5	92.5			103.9	100.1	92.8	
	56.8	55.4	57.9	61.4	59.1	57.7			64.1	62.5	57.6	
	96.5	92.3	92.6	100.7	96.7	93.7			106.6	102.6	95.1	
	98.3	93.3	93.5	102.3	98.2	95.2			107.3	103.3	95.8	
192	60.7	55.5	58.0	62.2	59.9	58.5			63.7	62.1	57.3	П71
	75.0	70.1	71.7	79.8	76.7	74.6			83.3	80.6	74.6	
	65.2	59.7	62.0	66.4	63.9	62.3			68.1	66.3	61.2	
	77.7	69.0	70.7	79.1	76.1	73.9			83.6	80.9	74.8	
	77.2	77.7	78.9	85.9	82.6	80.2			89.0	86.0	79.6	
	58.9	54.7	57.3	60.8	58.6	57.2			61.4	59.9	55.3	
	97.3	93.1	93.3	101.9	97.9	94.8			107.0	103.0	95.5	
	97.9	93.2	93.4	102.0	98.0	94.9			107.1	103.1	95.6	
193	62.1	56.3	58.8	63.7	61.3	59.8			65.8	64.1	59.1	П71
	84.3	81.1	82.1	91.2	87.6	85.0			94.3	91.0	84.3	
	98.3	93.6	93.8	102.4	98.3	95.3			108.8	104.7	97.1	
194	58.5	53.1	55.8	60.1	57.9	56.6			66.3	64.6	59.6	П71
	80.4	77.5	83.8	87.9	84.5	87.9			91.2	88.1	87.6	
	60.9	57.3	98.4	64.8	62.4	100.2			61.6	60.1	96.6	
	98.4	84.0	77.2	102.5	98.4	79.2			107.9	103.9	76.0	
R^{2e)}		0.966	0.966	0.989	0.989	0.989			0.989	0.989	0.989	

<i>RMSE^{e)}</i>		9.6	8.2	11.7	7.0	4.6			15.9	10.3	4.5	
<i>R^{2жс)}</i>		0.907	0.907	0.939	0.939	0.939			0.933	0.933	0.933	
<i>RMSE^{жс)}</i>		20.2	17.2	18.4	12.7	8.3			21.4	15.2	6.4	
<i>R^{2h)}</i>		0.978	0.978	0.992	0.992	0.992			0.991	0.991	0.991	
<i>RMSE^{h)}</i>		7.7	6.6	10.8	6.1	4.0			15.2	9.7	4.3	

^{a)} пересчитаны с помощью коэффициентов эмпирической линейной коррекции, полученных с помощью регрессивного анализа на данных для "беспроблемных" комплексах никеля; ^{б)} пересчитаны с помощью коэффициентов эмпирической линейной коррекции, полученных с помощью регрессивного анализа на данных для органических соединений (Таблица П8); ^{в)} C₆H₆; ^{г)} ТГФ; ^{д)} усредненное значение рассчитанного ХС; ^{е)} для всех модельных комплексов, кроме комплексов с "ошибочным" приписанием; ^{жс)} для Ni-диимин алкиновых комплексов; ^{h)} для всех модельных комплексов, кроме Ni-диимин алкиновых комплексов и комплексов с "ошибочным" приписанием.

Таблица П13. Экспериментальные и рассчитанные ХС ЯМР ¹³С (м.д.) для "лабильных" комплексов.

Комплекс	Экспериментальный	Рассчитанный																			Ссылки	
		с противоионом; с координированной молекулой растворителя									без противоиона ; с координированной молекулой растворителя						без противоиона ; без координированной молекулы растворителя					
		PBE0/6-31G(d)// PBE0/6-31G(d)	PBE0/6-31G(d)// PBE0/6-31G(d) ^ψ	PBE0/6-311G(2d,2p)// PBE0/6-31+G(d)	PBE0/6-311G(2d,2p)// PBE0/6-31+G(d) ^φ	PBE0/6-311G(2d,2p)// PBE0/6-31+G(d) ^ψ	PBE0/TZV// PBE0/TZV	PBE0/TZV// PBE0/TZV ^φ	PBE0/TZV// PBE0/TZV ^ψ	PBE0/6-311G(2d,2p)// PBE0/6-31+G(d)	PBE0/6-311G(2d,2p)// PBE0/6-31+G(d) ^φ	PBE0/6-311G(2d,2p)// PBE0/6-31+G(d) ^ψ	PBE0/TZV// PBE0/TZV	PBE0/TZV// PBE0/TZV ^φ	PBE0/TZV// PBE0/TZV ^ψ	PBE0/6-311G(2d,2p)// PBE0/6-31+G(d)	PBE0/6-311G(2d,2p)// PBE0/6-31+G(d) ^φ	PBE0/6-311G(2d,2p)// PBE0/6-31+G(d) ^ψ	PBE0/TZV// PBE0/TZV	PBE0/TZV// PBE0/TZV ^φ		PBE0/TZV// PBE0/TZV ^ψ
195	199.4	228.4	220.5	245.0	234.7	225.7	250.8	238.8	222.4	245.0	234.7	225.7	250.8	238.8	222.4	218.4	209.2	201.4	226.2	215.6	200.7	П72
	91.6	82.4	83.3	92.3	88.7	86.0	99.7	96.1	89.1	92.3	88.7	86.0	99.7	96.1	89.1	94.3	90.6	87.8	101.3	97.6	90.5	
196	166.2	197.7	191.7	211.2	202.4	194.8	221.2	210.8	196.3	211.2	202.4	194.8	221.2	210.8	196.3	184.3	176.6	170.2	197.2	188.2	175.1	П72
	91.3	82.0	82.9	91.8	88.2	85.6	99.3	95.7	88.7	91.8	88.2	85.6	99.3	95.7	88.7	94.1	90.4	87.7	101.7	98.0	90.8	
197	167.2	201.3	195.0	213.3	204.4	196.7	224.8	214.2	199.5	213.3	204.4	196.7	224.8	214.2	199.5	184.3	176.6	170.2	197.2	188.2	175.1	П73
	92.3	82.6	83.5	93.2	89.5	86.8	100.8	97.1	90.0	93.2	89.5	86.8	100.8	97.1	90.0	94.1	90.4	87.7	101.7	98.0	90.8	
198	180.0	201.4	195.1	215.6	206.6	198.8	228.2	217.5	202.5	215.6	206.6	198.8	228.2	217.5	202.5	194.9	186.8	179.9	206.5	197.0	183.3	П73
	102.1	93.8	94.0	104.4	100.2	97.1	111.2	107.0	99.2	104.4	100.2	97.1	111.2	107.0	99.2	109.3	104.9	101.6	116.3	111.8	103.7	
199	177.2	200.5	194.3	213.6	204.6	197.0	227.5	216.8	201.9	213.6	204.6	197.0	227.5	216.8	201.9	197.4	189.2	182.2	209.1	199.4	185.6	П73
	102.2	93.7	93.9	104.0	99.9	96.7	110.8	106.6	98.9	104.0	99.9	96.7	110.8	106.6	98.9	109.9	105.5	102.1	117.3	112.7	104.6	
200	93.6	84.0	84.8	94.4	90.7	87.9	101.8	98.1	90.9	94.4	90.7	87.9	101.8	98.1	90.9	94.9	91.2	88.4	102.2	98.5	91.3	П74
	113.3	106.8	106.2	115.3	110.7	107.1	117.8	113.2	105.0	115.3	110.7	107.1	117.8	113.2	105.0	-	-	-	-	-	-	
	160.8	205.8	199.3	218.8	209.6	201.7	232.1	221.1	205.9	218.8	209.6	201.7	232.1	221.1	205.9	185.0	177.3	170.8	198.0	188.9	175.8	
201	1.4	16.8	21.6	18.4	18.0	18.4	20.2	21.0	18.9	18.4	18.0	18.4	20.2	21.0	18.9	8.8	8.9	9.6	10.5	11.9	10.3	П64
	179.3	203.3	196.9	216.9	207.8	200.0	229.4	218.6	203.5	216.9	207.8	200.0	229.4	218.6	203.5	207.1	198.4	191.0	217.2	207.1	192.8	
202	160.9	187.2	181.8	177.1	169.8	163.6	208.7	199.0	185.3	177.1	169.8	163.6	208.7	199.0	185.3	180.4	172.9	166.6	191.2	182.5	169.8	П75
	177.7	164.9	160.8	159.8	153.2	147.8	193.8	185.0	172.1	159.8	153.2	147.8	193.8	185.0	172.1	-	-	-	-	-	-	
203	160.2	186.8	181.4	197.5	189.3	182.3	209.0	199.3	185.5	197.5	189.3	182.3	209.0	199.3	185.5	182.4	174.8	168.4	192.9	184.1	171.3	П75
	177.7	164.8	160.7	176.5	169.2	163.0	194.3	185.4	172.6	176.5	169.2	163.0	194.3	185.4	172.6	-	-	-	-	-	-	
204	160.5	186.7	181.3	176.3	169.0	162.9	209.2	199.5	185.7	176.3	169.0	162.9	209.2	199.5	185.7	182.0	174.4	168.1	193.0	184.2	171.4	П75
	177.4	164.7	160.6	197.7	189.4	182.4	193.8	185.0	172.1	197.7	189.4	182.4	193.8	185.0	172.1	-	-	-	-	-	-	
205	198.0	226.2	218.4	242.2	232.0	223.2	248.6	236.7	220.5	224.2	214.8	206.7	241.9	230.4	214.6	224.2	214.8	206.7	229.5	218.7	203.6	П72
	94.1	87.4	88.0	97.1	93.3	90.4	103.9	100.1	92.8	95.5	91.7	88.9	103.8	100.0	92.7	95.5	91.7	88.9	103.3	99.5	92.2	
206	195.6	220.9	213.5	236.6	226.6	218.0	243.4	231.8	215.9	229.5	219.8	211.5	236.3	225.1	209.6	218.4	209.2	201.4	226.2	215.6	200.7	П72

	93.8	86.6	87.2	96.2	92.4	89.6	103.0	99.2	92.0	95.9	92.1	89.3	103.0	99.2	92.0	94.3	90.6	87.8	101.3	97.6	90.5	
207	160.0	190.8	185.2	203.0	194.5	187.3	215.0	205.0	190.8	192.4	184.4	177.6	204.3	194.9	181.4	184.3	176.6	170.2	197.2	188.2	175.1	П72
	94.2	86.1	86.8	95.6	91.8	89.0	103.2	99.4	92.1	95.5	91.7	88.9	102.7	98.9	91.7	94.1	90.4	87.7	101.7	98.0	90.8	
208	160.2	188.2	182.7	201.4	193.0	185.8	208.7	199.0	185.3	192.4	184.4	177.6	204.3	194.9	181.4	184.3	176.6	170.2	197.2	188.2	175.1	П73
	94.3	86.5	87.1	95.7	91.9	89.1	104.5	100.6	93.3	95.5	91.7	88.9	102.7	98.9	91.7	94.1	90.4	87.7	101.7	98.0	90.8	
209	172.3	190.1	184.5	203.6	195.1	187.8	213.3	203.4	189.3	197.8	189.5	182.5	211.0	201.2	187.3	194.9	186.8	179.9	206.3	196.8	183.1	П73
	105.6	98.5	98.4	108.0	103.7	100.4	114.8	110.4	102.4	107.2	102.9	99.6	113.2	108.9	101.0	109.3	104.9	101.6	116.5	112.0	103.9	
210	170.2	190.1	184.5	204.9	196.3	189.0	213.2	203.3	189.2	195.5	187.3	180.4	202.2	192.9	179.5	197.4	189.2	182.2	209.1	199.4	185.6	П73
	105.6	101.1	100.9	110.2	105.8	102.4	113.6	109.2	101.3	107.3	103.0	99.7	107.9	103.9	96.3	109.9	105.5	102.1	117.3	112.7	104.6	
		с двумя противоионами								с одним противоионом						без противоионов						
211	171.1	182.2	177.1	196.7	188.5	181.5	207.4	197.8	184.1	198.4	190.1	183.1	208.8	199.1	185.3	190.1	182.2	175.5	200.7	191.5	178.2	П76
212	171.3	180.9	175.9	195.1	187.0	180.1	205.4	195.9	182.3	196.7	188.5	181.5	205.5	196.0	182.4	191.1	183.1	176.4	201.2	192.0	178.6	П76
213	173.7	185.6	180.3	198.9	190.6	183.5	210.1	200.4	186.5	199.5	191.2	184.1	210.6	200.8	186.9	191.9	183.9	177.1	202.8	193.5	180.1	П76
214	183.0	200.6	194.4	215.0	206.0	198.3	218.9	208.7	194.3	210.1	201.3	193.8	217.7	207.5	193.2	197.7	189.4	182.4	206.5	197.0	183.3	П77
R²		0.932	0.932	0.934	0.934	0.934	0.947	0.947	0.947	0.936	0.936	0.936	0.946	0.946	0.946	0.990	0.990	0.990	0.988	0.988	0.988	
RMSE		20.0	16.4	27.9	21.9	17.4	36.6	28.6	18.3	25.8	19.9	15.7	35.1	27.3	17.2	16.9	10.7	6.4	25.9	18.3	8.0	

^{a)} пересчитаны с помощью коэффициентов эмпирической линейной коррекции, полученных с помощью регрессивного анализа на данных для "беспроблемных" комплексах никеля; ^{b)} пересчитаны с помощью коэффициентов эмпирической линейной коррекции, полученных с помощью регрессивного анализа на данных для органических соединений (Таблица П8).

Таблица П14. Экспериментальные и рассчитанные ХС ЯМР ^{13}C (м.д.) для "тренировочного" набора комплексов.

Комплекс	60		67		95		106	123				134			141		146				R^2 / RMSE
	Растворитель		ТГФ		ТГФ		C_6H_6	C_6H_6				CCl_2H_2			C_6H_6		ТГФ				
Атом	NCN	$\text{C}\equiv\text{C}$	$\text{C}\equiv\text{C}$ - H	$\text{C}\equiv\text{C}$ - Me	$\text{C}\equiv\text{C}$ - Me	$\text{C}\equiv\text{C}$ - Ph	$\text{C}\equiv\text{C}$	^tBu - C	Si-C	CH	CH	$\text{C}\equiv\text{C}$	CH	CH_2	CH_2	NCN	CH_2	C-Me	C-Me	NCN	
Экспериментальные	203.6	139.4	111.4	131.3	135.0	128.0	130.2	166.6	118.8	98.7	90.5	99.7	79.3	58.5	24.9	203.0	39.5	83.6	112.9	189.5	
PBE0/6-31G(d)// PBE0/6-31G(d)	199.0	148.8	123.6	140.6	146.3	136.6	146.3	171.0	128.8	91.4	82.2	98.9	69.1	50.6	23.0	197.8	39.5	78.3	106.5	192.3	0.976 8.1
PBE0/6-31G(d) (PCM)// PBE0/6-31G(d) (PCM)	197.8	150.6	125.5	145.9	151.8	138.4	146.6	171.6	128.6	91.5	82.7	100.9	69.2	51.8	20.7	196.6	40.5	76.4	108.2	188.1	0.969 9.4
PBE0/6-311G(2d,2p)// PBE0/6-31+G(d)	214.7	155.3	121.1	141.8	148.3	138.1	149.8	177.0	128.1	104.3	95.8	103.4	83.2	58.3	26.8	213.4	43.3	88.3	118.3	207.2	0.995 10.0
PBE0/6-311G(2d,2p)// PBE0/6-311+G(2d)	214.3	155.3	120.2	140.6	146.7	137.5	147.3	175.4	126.3	104.8	96.3	103.7	84.3	59.0	27.2	212.8	43.2	87.6	118.8	206.7	0.996 9.4
PBE0/6-311G(2d,2p) (PCM)// PBE0/6-31+G(d) (PCM)	213.4	157.4	122.3	147.5	154.7	139.1	150.4	177.7	127.7	104.6	96.6	105.0	83.3	59.9	23.8	212.0	44.2	86.1	120.4	202.8	0.992 10.9
PBE0/6-311G(2d,2p) (PCM)// PBE0/6-311+G(2d) (PCM)	212.9	157.8	121.4	146.3	153.4	138.9	148.3	176.2	126.0	105.1	97.1	104.0	83.8	60.4	24.2	211.5	44.1	85.4	121.1	202.3	0.993 10.3
PBE0/6-311G(2d,2p)// PBE0/6-31G(d) {Ni-6-31+G(d)}	214.5	155.6	121.1	141.8	148.5	137.6	149.4	176.8	128.3	104.7	95.7	102.9	83.0	58.7	26.7	213	43.1	88.1	118.4	207.2	0.995 10.0
PBE0/6-311G(2d,2p)// PBE0/6-31+G(d) {Ni-6-31G(d)}	214.5	156.0	126.4	146.4	152.3	141.2	153.6	178.2	131.3	103.8	95.3	99.7	78.1	54.9	26.4	213.6	45.2	88.5	118.0	206.0	0.989 11.6
BP86/6-311G(2d,2p)// BP86/6-31+G(d)	204.6	153.6	119.8	140.5	147.8	139.1	153.2	177.5	131.9	102.7	96.0	101.4	85.4	58.8	38.6	202.4	53.7	93.4	112.9	197.3	0.984 10.2
BLYP/6-311G(2d,2p)// BLYP/6-31+G(d)	211.6	155.4	118.1	141.0	148.1	139.4	153.0	176.9	131.4	105.8	98.9	108.0	92.4	64.0	40.2	209.4	53.3	96.6	116.4	204.3	0.992 11.8
OPBE/6-311G(2d,2p)// OPBE/6-31+G(d)	191.3	147.9	116.2	133.5	135.1	134.0	147.3	169.2	126.7	96.2	90.3	100.1	77.1	53.7	37.4	189.5	51.9	85.2	104.3	184.4	0.976 8.0
B3PW91/6-311G(2d,2p)// B3PW91/6-31+G(d)	214.6	155.5	121.1	141.6	147.8	138.8	150.4	177.1	128.8	104.6	96.6	104.1	84.9	59.2	30.1	213.2	45.6	90.4	118.3	206.9	0.995 10.4
B3LYP/6-311G(2d,2p)// B3LYP/6-31+G(d)	220.3	156.5	119.7	142.3	148.7	138.9	150.4	177.0	128.5	107.9	99.3	104.5	90.2	62.4	30.6	219.1	39.9	87.4	116.4	206.9	0.996 11.4
B97-2/6-311G(2d,2p)// B97-2/6-31+G(d)	211.0	151.6	117.2	137.5	142.9	134.9	145.2	171.9	124.4	104.0	95.6	100.8	84.2	59.0	29.8	209.7	44.2	88.8	115.7	203.6	0.996 7.3
PBE0/cc-pVDZ// PBE0/cc-pVDZ	207.0	153.2	120.4	140.3	146.8	136.7	147.2	172.4	127.5	101.7	93.0	102.6	81.9	58.3	28.4	206.9	42.3	86.5	115.2	200.2	0.993 7.7
PBE0/cc-pVTZ// PBE0/cc-pVDZ	215.5	156.3	123.9	145.4	150.8	140.8	149.8	177.3	129.8	104.8	96.4	105.8	84.8	59.5	28.4	214.9	43.6	88.9	119.2	206.8	0.995 11.2

PBE0/cc-pVTZ// PBE0/aug-cc-pVDZ	215.7	156.9	123.8	145.7	151.1	140.8	150.6	178.7	129.8	105.3	96.8	106.9	84.7	59.2	28.4	214.6	44.3	88.9	119.8	207.1	0.995 11.5
PBE0/cc-pVTZ// PBE0/cc-pVTZ	215.6	155.9	122.0	143.9	149.1	140.5	149.4	176.5	128.2	105.1	97.0	107.0	85.9	59.8	28.8	215.2	43.9	89.1	120.2	206.6	0.996 10.8
PBE0/TZV// PBE0/6-31+G(d)	221.9	159.5	124.1	143.7	150.8	140.6	153.9	181.3	132.3	108.0	98.5	108.2	84.8	61.8	28.4	220.1	46.5	90.4	121.0	213.2	0.996 13.6
PBE0/TZV// PBE0/TZV	225.8	159.3	123.2	143.2	151.7	139.8	150.9	179.3	130.1	108.7	99.5	107.2	86.2	61.4	29.2	223.6	46.2	92.9	124.7	218.1	0.996 14.4
PBE0/TZVP// PBE0/TZVP	217.2	157.8	121.9	143.5	149.0	139.3	150.8	179.4	129.7	105.8	96.7	105.9	85.1	59.9	28.2	216.1	43.6	88.7	120.7	208.4	0.996 11.5
PBE0/IGLO-III {Ni-6-311G(2d,2p)}// PBE0/6-31+G(d)	223.7	162.2	126.0	149.1	154.6	144.2	157.0	184.4	134.3	108.5	99.8	109.2	86.9	61.3	28.6	222.5	45.8	93.0	123.5	214.9	0.995 15.8
PBE0/pcS-2 {Ni-pc-2}// PBE0/6-31+G(d)	227.6	164.5	129.0	152.0	157.4	147.1	159.9	187.5	136.6	111.3	102.4	111.3	88.8	63.2	30.3	226.1	47.5	94.9	126.0	218.3	0.995 15.8
BP86/6-311G(2d,2p)// PBE0/6-31+G(d)	201.0	155.4	122.0	142.3	148.9	140.8	153.8	177.8	131.7	102.1	94.6	105.4	85.0	59.1	36.6	199.0	55.2	91.6	111.5	193.7	0.980 10.7
PBE0/6-311G(2d,2p)// BP86/6-31+G(d)	219.6	153.3	118.9	140.3	147.4	136.5	148.7	176.7	128.4	104.9	97.4	99.3	83.1	57.9	29.0	217.9	41.3	90.3	119.8	212.5	0.996 10.8
PBE0/6-31+G(d)// PBE0/6-31+G(d)	201.4	148.9	113.7	136.1	141.0	131.8	145.3	168.7	121.8	96.1	86.0	98.5	78.2	57.3	27.0	200.7	44.8	83.7	111.5	193.4	0.991 5.0
BP86/6-31+G(d)// BP86/6-31+G(d)	189.1	147.1	111.4	134.5	140.1	131.7	147.3	168.6	123.9	94.2	85.5	96.6	80.3	57.6	37.7	189.7	54.2	88.8	106.4	183.7	0.976 8.2
BP86/6-31+G(d)// PBE0/6-31+G(d)	187.5	149.5	113.4	135.9	132.6	125.0	148.4	169.5	124.4	93.1	83.5	100.4	79.6	58.1	35.6	186.2	55.7	87.2	105.3	180.5	0.970 9.1
PBE0/6-31+G(d)// BP86/6-31+G(d)	204.7	146.4	111.6	134.6	140.2	130.2	143.9	168.0	121.5	96.9	88.1	94.4	78.4	56.8	29.2	205.1	43.0	85.5	112.7	198.3	0.993 4.7

Таблица П15. Ni-C длина связей (Å) для комплексов **60, 92, 106, 123, 134, 141, 146** (для $\underline{\text{C}}\equiv\underline{\text{C}}$ – полужирный, для $\underline{\text{C}}=\underline{\text{C}}$ – курсив): эксперимент (РСА) и расчет.

Комплекс	Эксперимент	Расчет	
		PBE0/6-31G(d)	PBE0/6-31+G(d)
60	1.8960	1.8741	1.9024
	1.9150	1.8741	1.9024
	1.8820	1.8457	1.8668
	1.8900	1.8741	1.8668
92	1.8760	1.8383	1.8633
	1.8790	1.8368	1.8688
	2.1580	2.1231	2.1546
	2.1600	2.1203	2.1578
106	1.8520	1.8079	1.8323
	1.8580	1.8079	1.8323
	1.9190	1.8857	1.9234
	1.9200	1.8857	1.9234
123	1.9268	1.87786	1.8993
	1.8834	1.84281	1.87365
	<i>2.1395</i>	<i>2.06223</i>	<i>2.11767</i>
	<i>2.1116</i>	<i>2.06024</i>	<i>2.10548</i>
	<i>2.0726</i>	<i>2.0235</i>	<i>2.06613</i>
	<i>2.0854</i>	<i>2.02388</i>	<i>2.07711</i>
134	<i>2.0296</i>	<i>1.9800</i>	<i>2.0236</i>
	<i>2.0379</i>	<i>2.0013</i>	<i>2.0486</i>
	1.9755	1.9106	1.9405
141	1.9050	1.8689	1.9027
	1.9150	1.8689	1.9027
	<i>1.9500</i>	<i>1.9134</i>	<i>1.9415</i>
	<i>1.9460</i>	<i>1.9134</i>	<i>1.9415</i>
146	<i>2.0450</i>	<i>1.9633</i>	<i>2.0052</i>
	<i>1.9480</i>	<i>1.9436</i>	<i>1.9611</i>
	<i>1.9810</i>	<i>1.9378</i>	<i>1.9760</i>
	1.8920	1.8851	1.9032

Таблица П16. Зависимость затраченного на расчет времени^{а)} (t) от уровня, использованного на этапе оптимизации геометрии^{б)} и расчета экранирования для комплекса **67** (функционал РВЕ0).

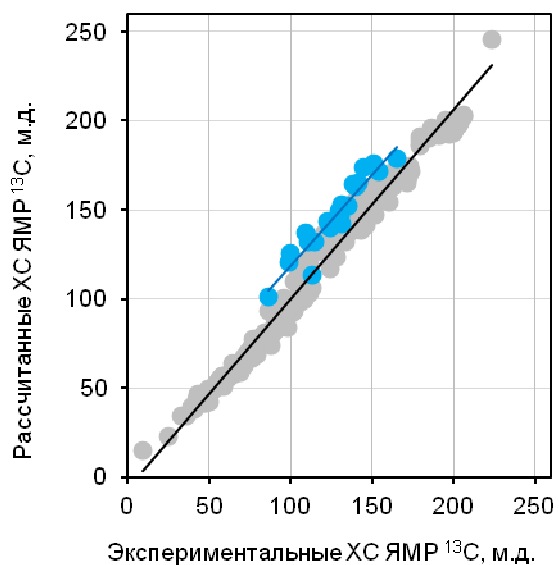
Уровень оптимизации геометрии	t, часы	t _{отн.}
6-31G(d)	1.35	1.00
6-31+G(d)	2.78	2.06
6-31G(2d)	1.92	1.42
6-31+G(d,p)	3.57	2.64
6-311G(d)	1.75	1.30
6-311+G(2d)	6.20	4.59
6-311++G(2d,2p)	17.03	12.61
Уровень расчета экранирования		
6-31G(d)	0.27	1.00
6-31G(2d)	0.53	1.96
6-31+G(d,p)	0.80	2.96
6-31+G(2d)	1.07	3.96
6-311G(d)	0.48	1.78
6-311+G(2d)	1.70	6.30
6-311G(2d,2p)	1.90	7.04
6-311++G(2d,2p)	4.32	16.00

^{а)} расчеты были проведены на ПК с IntelCore i7-3970X ЦП, 3.5 ГГц

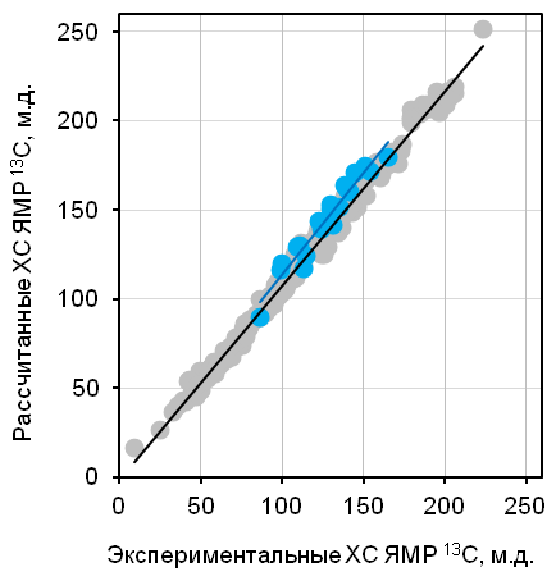
^{б)} одинаковые начальные геометрии были использованы для каждого уровня оптимизации

Таблица П17. Разница энергий между триплетным и синглетным состояниями для "тренировочного" набора (60, 67, 95, 106, 123, 134, 141, 146), Ni-диимин алкиновые (105-120) комплексы. Дополнительные комплексы (58, 61, 66, 72, 87), включенные для сравнения.

	E, ккал/моль	
	PBE0/6-31G(d)	PBE0/6-31+G(d)
60	40.4	48.7
67	31.0	34.3
95	-	33.6
106	1.0	0.8
123	26.2	41.2
134	51.6	54.6
141	32.4	44.2
146	24.5	29.1
105		8.7
106		0.8
107		12.4
108		7.4
109		12.5
110		11.0
111		5.9
112		18.4
113		12.7
114		15.3
115		18.5
116		14.2
117		17.7
118		19.2
119		9.6
120		0.1
58		30.9
61		37.6
66		31.7
72		30.4
87		29.2



а)



б)

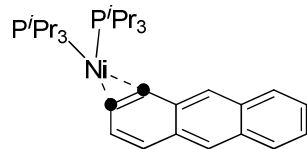
Рисунок П10. Корреляция рассчитанных и экспериментальных ХС ЯМР ^{13}C для Ni-диимин алкиновых (105-120) комплексов (●) и для всех остальных (●) модельных комплексов никеля, кроме комплексов с «ошибочным» приписанием и «лабильных» комплексов (PBE0/6-31G(d)/PBE0/6-31G(d) (а) и PBE0/6-311G(2d,2p)/PBE0/6-31+G(d) (б)).

Таблица П18. Экспериментальные и рассчитанные ХС ЯМР ^{13}C (м.д.) для органических молекул и коэффициенты для процедуры эмпирической линейной коррекции.

Структура	Эксп. ^{a)}	Рассчитанные	
		PBE0/6-311G(2d,2p)// PBE0/6-31+G(d)	PBE0/TZV// PBE0/TZV
SiMe ₄	0.0	0.0	0.0
C ₆ H ₆	128.5	132.3	134.2
C ₂ H ₄	123.2	129.3	131.2
C ₂ H ₂	73.2	74.2	78.6
CH≡C-Me	66.9	71.9	76.8
CH≡C-Me	79.2	82.6	86.9
CH≡C-Me	-1.9	3.4	3.4
CH≡C- ^t Bu	67.0	72.4	76.4
CH≡C- ^t Bu	92.3	94.3	98.9
CH≡C- ^t Bu	27.4	29.4	30.9
CH≡C- ^t Bu	31.1	31.4	32.7
P≡C-Me	170.8	178.0	189.9
P≡C-Me	15.6	15.4	17.3
CH ₂ =C=CH ₂	73.9	76.1	78.1
CH ₂ =C=CH ₂	211.7	224.9	224.9
CMe ₂ =C=CMe ₂	200.0	210.4	211.7
CMe ₂ =C=CMe ₂	92.1	99.0	101.2
CMe ₂ =C=CMe ₂	20.0	21.9	22.5
<i>a</i>		1.05	1.06
<i>b</i>		-0.5	-2.1

См. ссылка П178

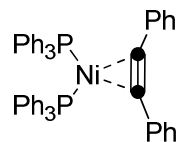
Комплексы с "ошибочным" приписанием сигналов в спектрах ЯМР ^{13}C .



132.8/91.0; 138.1/85.8

187

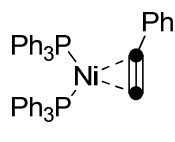
В антраценовых аддуктах $(\text{PEt}_3)_2\text{Ni}(\eta^2\text{-C}_{14}\text{H}_{10})$ **187**, согласно расчету, образование комплекса должно вызывать сильный сдвиг атомов углерода, непосредственно координированных с Ni, в высокие поля до 85-90 м.д. Однако этим атомам углерода авторы приписывают сигналы при 132.8 и 138.1 м.д., что находится в явном противоречии с расчетными и экспериментальными данными для ароматических систем с таким типом координации. Кроме того, для этого типа атомов углерода, следует ожидать достаточно больших КССВ с атомом фосфора, однако в приведенных данных таких особенностей не отмечается. Также, количество сигналов (10), приведенных в экспериментальной части, также не соответствует симметрии при этом типе координации. Таким образом, в данном случае имеет место ошибочное приписание.



124.2/140.4

$J_{\text{CP}} = 0$

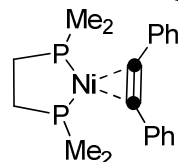
75



122.8/137.9; 128.5/124.7

$J_{\text{CP}} = 35.2, 10.1, 31.2, 8.6$

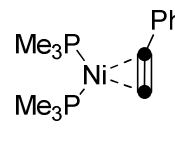
70



137.9/139.1

$J_{\text{CP}} = 45.3, 2.1$

92

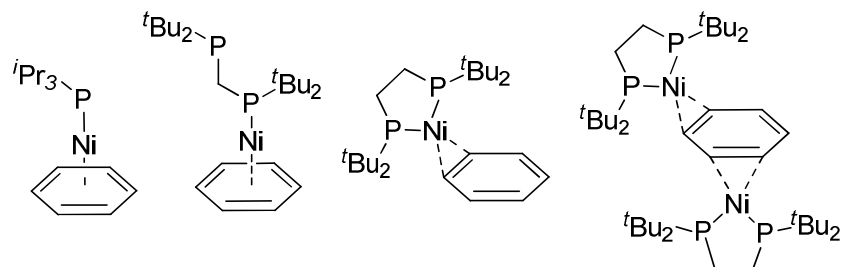


138.4/139.4; 120.0/119.4

$J_{\text{CP}} = 40.2, 8.1; 41.7, 9.7$

68

Следующие два примера с ошибочным приписанием сигналов для $\text{C}\equiv\text{C}$ атомов углерода в комплексах никеля (**75**, **70**). С одной стороны, расчет хорошо воспроизводит экспериментальные значения ХС ЯМР ^{13}C атомов углерода для всех комплексов этого ряда (**63-69**, **71-74**, $\Delta\delta < 8$ м.д.). Исключением являются только комплексы **75** и **70**, для которых разница между расчетом и экспериментом заметна, что скорее всего, обусловлено неправильным приписанием сигналов. Например, для комплекса **75** синглет на 124.2 м.д. отнесен $\equiv\text{C-Ph}$ атому углерода, хотя для него стоило бы ожидать дублет дублетов за счет двух КССВ с атомами фосфора, как например для похожего соединения (**92**). Следует отметить также, что для $\equiv\text{C-Ph}$ углерода имеются подходящие сигналы в экспериментальном спектре в области 140-145 м.д. Аналогично, в случае комплекса **70**.



184

188

189

190

Таблица П19. Экспериментальные и рассчитанные ХС ЯМР ^{13}C (м.д.) для $(\text{RP}(\text{CH}_2)_n\text{PR})\text{Ni}(\text{C}_6\text{H}_6)$ комплексов никеля.

		$\eta^2\text{-C}_6\text{H}_6$	$\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6$	$\mu\text{-}\eta^2\text{:}\eta^2\text{-C}_6\text{H}_6$
R	<i>n</i>	Экспериментальные		
$^t\text{Pr}_3$	0		90.4 (184)	
$^t\text{Bu}_2$	1		92.0 (188)	
$^t\text{Bu}_2$	2	103.3 (189)		80.1 (190)
		Рассчитанные ^{a)}		
$^t\text{Bu}_2$	0	-	86.9	-
	1	98.6	87.9	77.0
	2	100.2	89.4	79.2
	3	100.2	86.3	78.1
Me_2	0	98.3	86.8	75.2
	1	99.2	87.0	78.1
	2	99.3	86.8	77.4
	3	98.5	86.7	75.9

^{a)} рассчитаны с использованием PBE0/6-311G(2d,2p)//PBE0/6-31+G(d) комбинации и пересчитаны с помощью коэффициентов эмпирической линейной коррекции, полученных с помощью регрессивного анализа на данных для "беспроблемных" комплексах никеля, рассчитанные ХС усреднены для всех шести атомов.

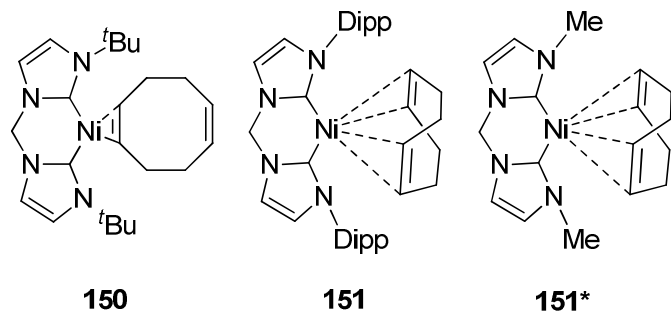


Таблица П20. Экспериментальные ХС ЯМР ^{13}C (м.д.) и рассчитанные данные для комплексов **150-151, 151***.

Комплекс		Атом	Эксп.	Расч. ^{a)}	E, δ^b Хартри	E, δ^b ккал/моль
150	[L ^{tBu} Ni(η^2 -cod)]	$\underline{\text{C}}\text{-Ni}$	203.76	197.4	-2623.70053	0.0
		$\underline{\text{CH}}\text{-Ni}$	53.67	54.0		
	[L ^{tBu} Ni(η^4 -cod)]	$\underline{\text{C}}\text{-Ni}$	203.76	200.6	-2623.68595	9.2
		$\underline{\text{CH}}\text{-Ni}$	53.67	79.1		
150	[L ^{Dipp} Ni(η^2 -cod)]	$\underline{\text{C}}\text{-Ni}$	206.08	199.2	-3242.32173	3.6
		$\underline{\text{CH}}\text{-Ni}$	73.65	54.5		
	[L ^{Dipp} Ni(η^4 -cod)]	$\underline{\text{C}}\text{-Ni}$	206.08	202.1	-3242.32739	0.0
		$\underline{\text{CH}}\text{-Ni}$	73.65	72.4		
151*	[L ^{Me} Ni(η^2 -cod)]	$\underline{\text{C}}\text{-Ni}$		194.5	-2388.10004	0.5
		$\underline{\text{CH}}\text{-Ni}$		50.8		
	[L ^{Me} Ni(η^4 -cod)]	$\underline{\text{C}}\text{-Ni}$		199.6	-2388.10090	0.0
		$\underline{\text{CH}}\text{-Ni}$		71.7		

^{a)} рассчитаны с использованием PBE0/6-311G(2d,2p)//PBE0/6-31+G(d) комбинации и пересчитаны с помощью коэффициентов эмпирической линейной коррекции, полученных с помощью регрессивного анализа на данных для "беспроблемных" комплексах никеля; ^{b)} PBE0/6-31+G(d).

Таблица П21. Разница энергий между ВЗМО-НСМО для ряда комплексов никеля для разных функционалов (базисный набор 6-31+G(d)).

Функционал	ΔE (ВЗМО-НСМО), эВ												
Комплекс	60	67	95	106	123	134	141	146	59	138	139	173	175
PBE0 (H-GGA)	3.94	4.74	4.71	2.59	5.10	4.72	4.20	5.42	3.97	4.82	4.44	5.04	3.98
B97-2 (H-GGA)	3.67	4.44	4.49	2.34	4.79	4.34	3.87	5.00					
BP86 (GGA)	1.83	3.07	2.71	1.20	2.81	2.10	2.62	2.56	1.86	3.30	0.00	2.50	1.54
OPBE (GGA)	1.96	2.76	2.87	1.21	2.84	2.17	2.16	2.54					

Таблица П22. Рассчитанные энергии и ключевые ХС комплексов 219-222.

комплекс	изомер	Энергия, Хартри	Энергия, ккал/моль	C1	C2	C3	P1	P2	P3	P4	
219	<i>SP-1</i> ^{a)}	-4469.43711141	1.2	123.2	156.8	111.0	8.7	-126.4	68.0	78.5	
	<i>DT</i> ^{a)}	-4469.43896314	0.0	152.0	153.3	133.2	11.4	13.2	70.5	74.3	
	<i>SP-2</i> ^{a)}	-4469.43097813	5.0	85.6	165.1	140.4	14.8	5.8	69.0	79.8	
	<i>TP-1</i> ^{a)}	-4469.42515341	8.7	158.1	158.0	145.5	32.5	220.4	69.2	72.6	
	<i>SP-3</i> ^{a)}	-4469.39989940	24.5	181.3	140.3	93.4	48.8	89.9	63.7	30.6	
	<i>SP-4</i> ^{a)}	-4469.38439810	34.2	229.1	86.3	88.3	17.7	205.5	47.8	62.8	
	<i>SP-1</i> ^{b)}	-4469.43586490	1.9	122.7	155.3	114.0	10.4	-125.7	65.0	77.5	
	<i>DT</i> ^{b)}	-4469.43370180	3.3	155.1	152.2	141.9	1.9	54.2	71.2	71.8	
	<i>SP-2</i> ^{b)}	-4469.43125480	4.8	86.3	163.3	143.8	11.8	14.3	81.9	67.0	
	<i>TP-1</i> ^{b)}	-4469.42391010	9.4	156.6	156.0	146.6	30.8	230.7	67.1	67.4	
	<i>SP-3</i> ^{b)}	-4469.39945880	24.8	179.1	140.6	92.7	80.1	135.1	103.1	69.0	
	<i>SP-4</i> ^{b)}	-4469.38597593	33.2	230.8	83.5	91.9	14.9	235.4	49.3	65.1	
	<i>SP-1</i> ^{c)}	-4469.44873257	0.48								
	<i>DT</i> ^{c)}	-4469.44949080	0.00								
	<i>SP-1</i> ^{d)}	-4469.45562260	0.00								
	<i>DT</i> ^{d)}	-4469.45555439	0.04								
220	<i>DT</i> ^{e)}	-4508.70081169	0.2	147.2	154.2	129.7	1.8	26.5	74.0	73.6	
	<i>DT</i> ^{e)}	-4508.69948395	1.0	146.3	152.1	129.4	22.5	0.4	71.7	74.6	
	<i>SP-1</i> ^{e)}	-4508.69746510	2.3	121.9	158.7	113.1	7.9	-104.3	65.0	76.1	
	<i>SP-1</i> ^{e)}	-4508.70107260	0.0	121.3	156.9	112.5	25.7	-130.7	65.5	75.5	
221	<i>DT</i> ^{e)}	-4806.16406617	0.0	144.2	153.1	126.5	2.3	16.0	74.3	74.2	
	<i>DT</i> ^{e)}	-4806.16236756	1.1	144.5	150.9	127.3	23.2	-4.0	71.9	74.2	
	<i>SP-1</i> ^{e)}	-4806.16031594	2.4	120.3	157.3	110.9	9.2	-108.0	64.8	77.2	
	<i>SP-1</i> ^{e)}	-4806.16389826	0.1	120.1	155.3	110.5	24.9	-133.3	65.8	76.0	
222	<i>DT</i> ^{e)}	-5887.01834147	0.1	141.8	152.9	125.2	3.0	8.5	75.4	75.7	
	<i>DT</i> ^{e)}	-5887.01676918	1.1	143.0	150.6	126.7	23.1	-0.9	72.4	76.1	
	<i>SP-1</i> ^{e)}	-5887.01470872	2.4	120.9	156.6	111.1	7.8	-105.9	66.9	79.9	
	<i>SP-1</i> ^{e)}	-5887.01854913	0.0	120.9	154.9	110.7	24.9	-132.3	67.7	78.1	

^{a)} P₁-R группа внутрь к 1,2-дифосфольному кольцу; ^{b)} P₁-R группа наружу от 1,2-дифосфольного кольца; ^{c)} РСМ (CHCl₃); ^{d)} РСМ (DMCO); ^{e)} P₁-R группа *цис* к P-Ni; ^{e)} P₁-R группа *анти* к P-P

Таблица П23. Активационные параметры (ΔH^\ddagger , ΔS^\ddagger , ΔG^\ddagger) для комплексов 219-222.

комплекс	Т, К коалесценция	ΔH^\ddagger , ккал/моль	ΔS^\ddagger , ккал/(моль*К)	ΔG^\ddagger , ккал/моль
219	233	8.5	-5.1	9.8
220	243	11.9	-1.7	9.8
221	243	10.9	7.0	9.7
222	253	11.6	7.6	10.1

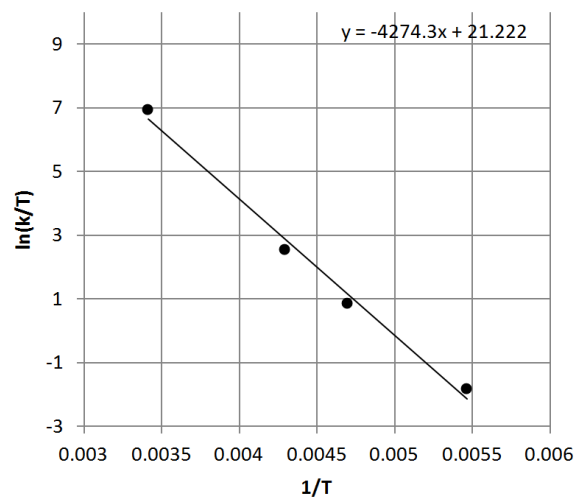


Рисунок П11. Зависимость $\ln(k/T)$ от $1/T$ для комплекса 219.

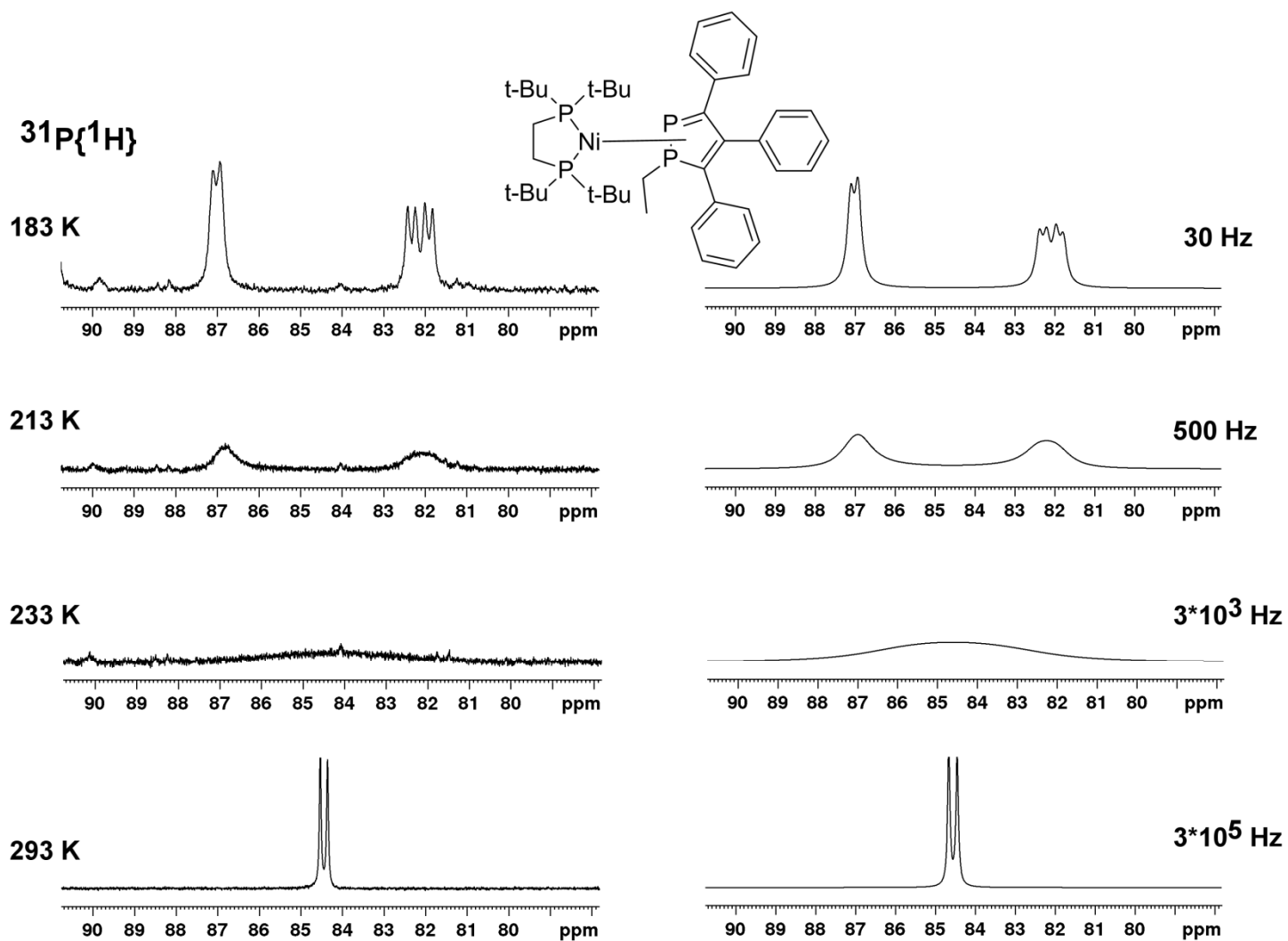


Рисунок П12. Фрагменты экспериментального и симулированного спектра ЯМР $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ комплекса **219** в толуоле.

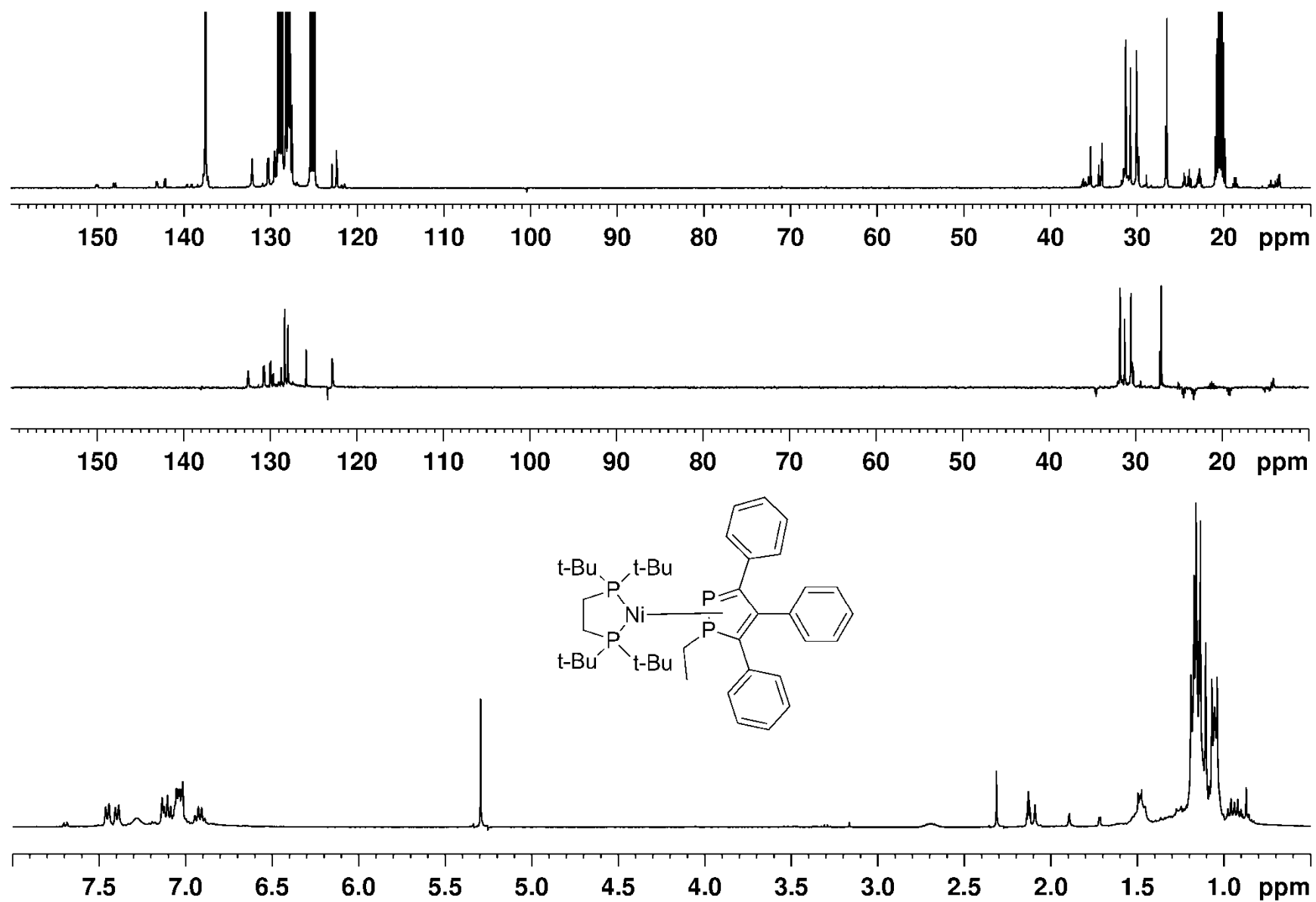


Рисунок П13. ^1H , $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ и DEPT спектр комплекса 219 в толуоле ($T=303\text{K}$).

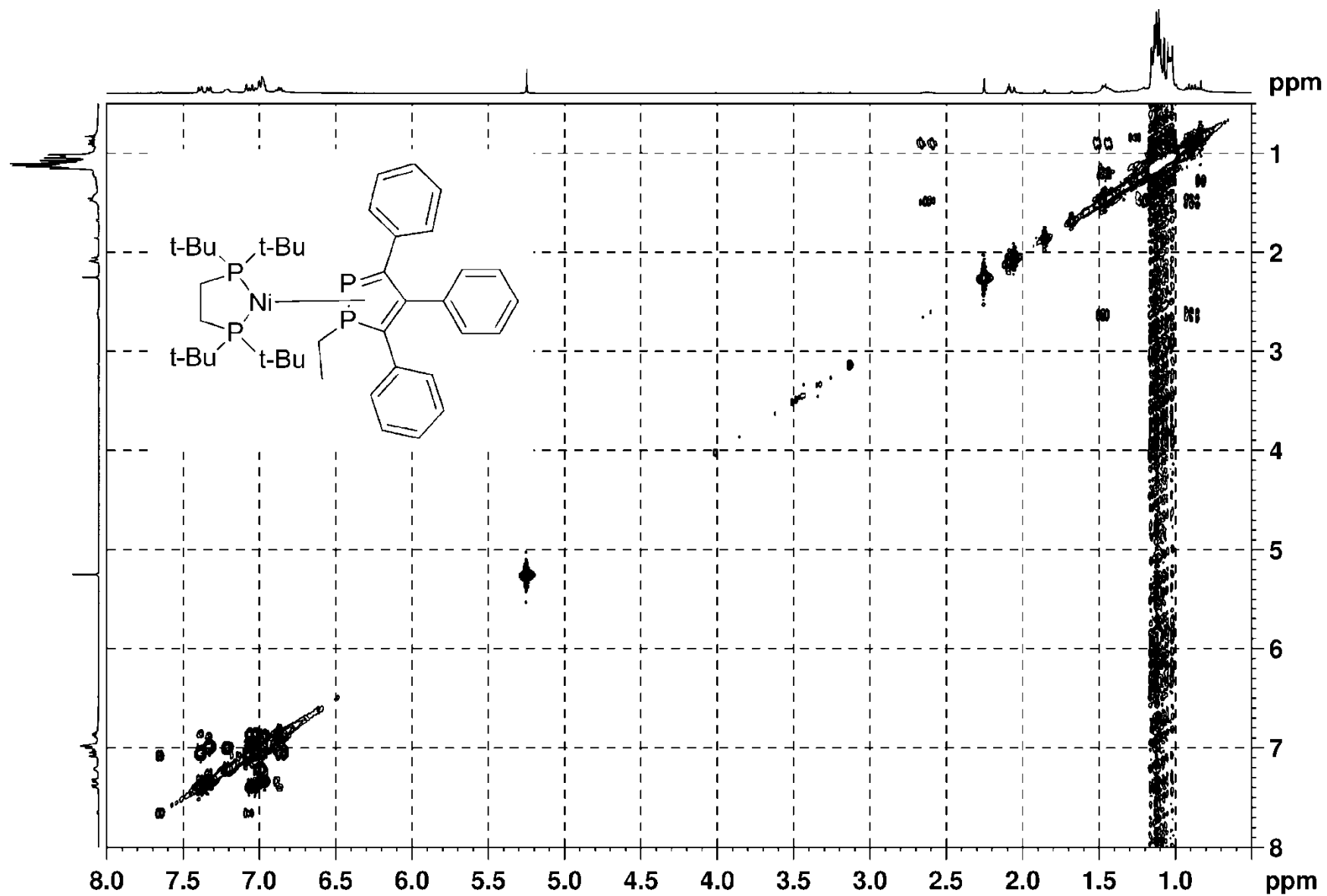


Рисунок П14. ^1H - ^1H COSY ЯМР спектр комплекса 219 в толуоле ($T=303\text{K}$).

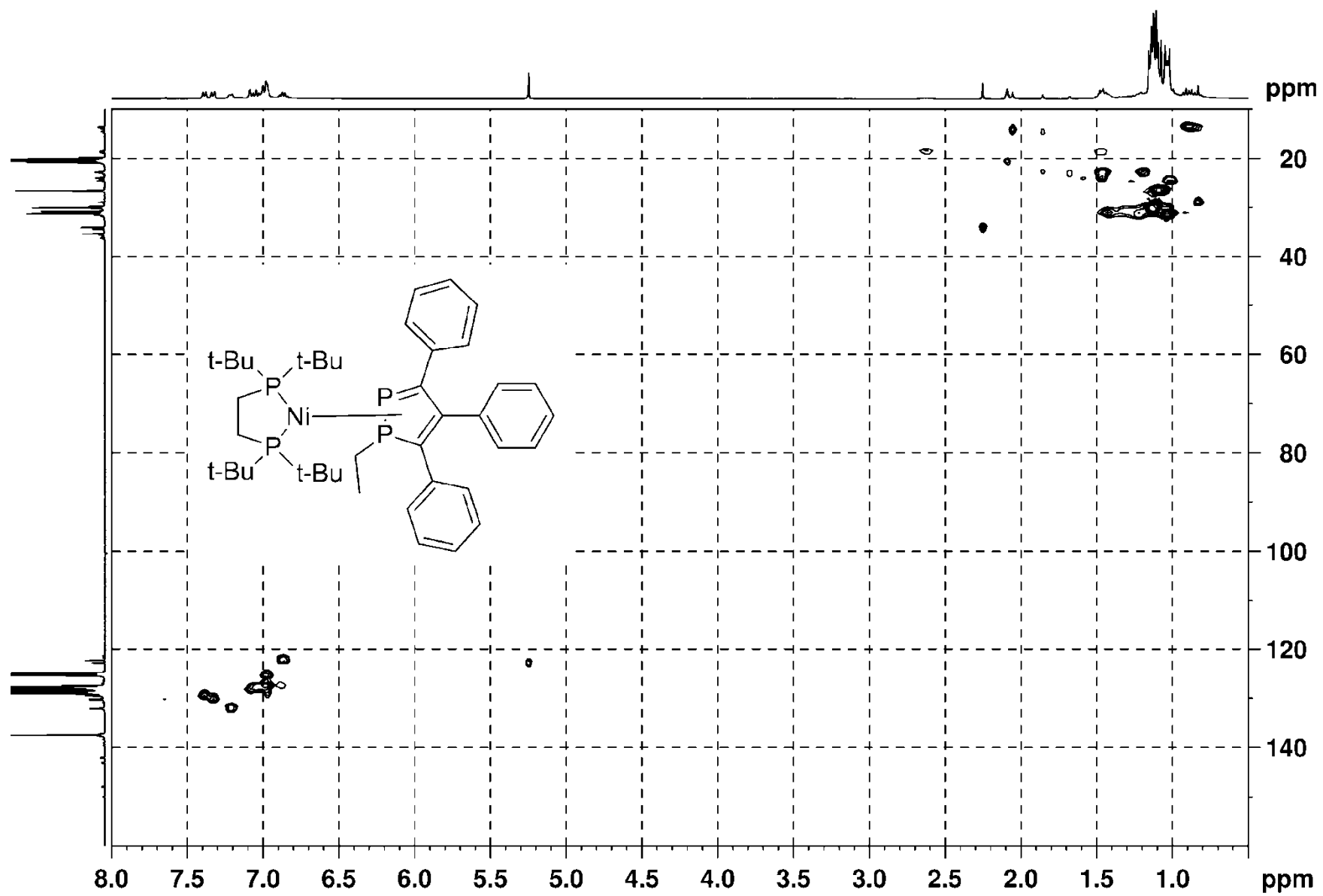


Рисунок П15. ^1H - ^{13}C HSQC ЯМР спектр комплекса **219** в толуоле (T=303K).

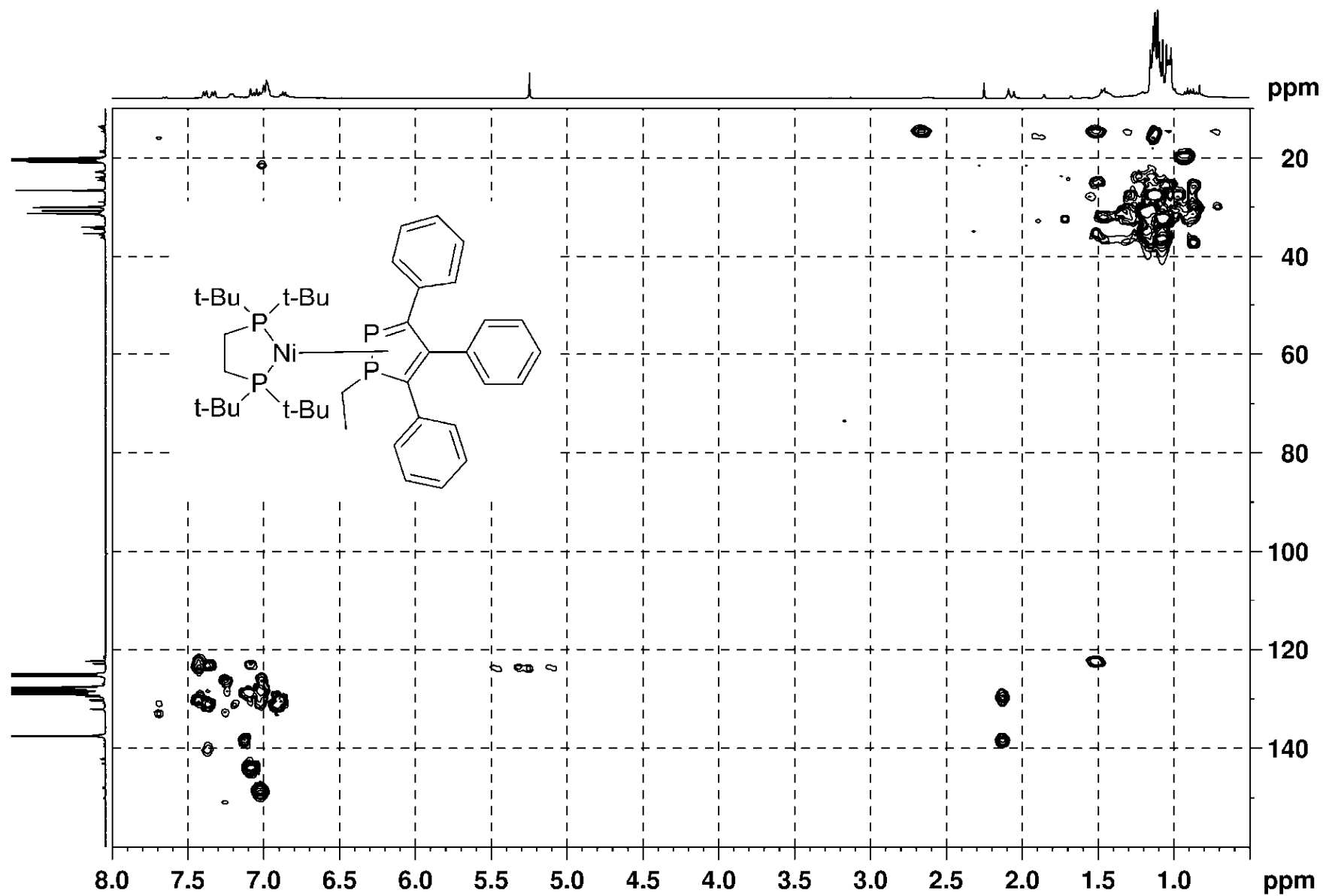


Рисунок П16. ^1H - ^{13}C HMBC ЯМР спектр комплекса **219** в толуоле ($T=303\text{K}$).

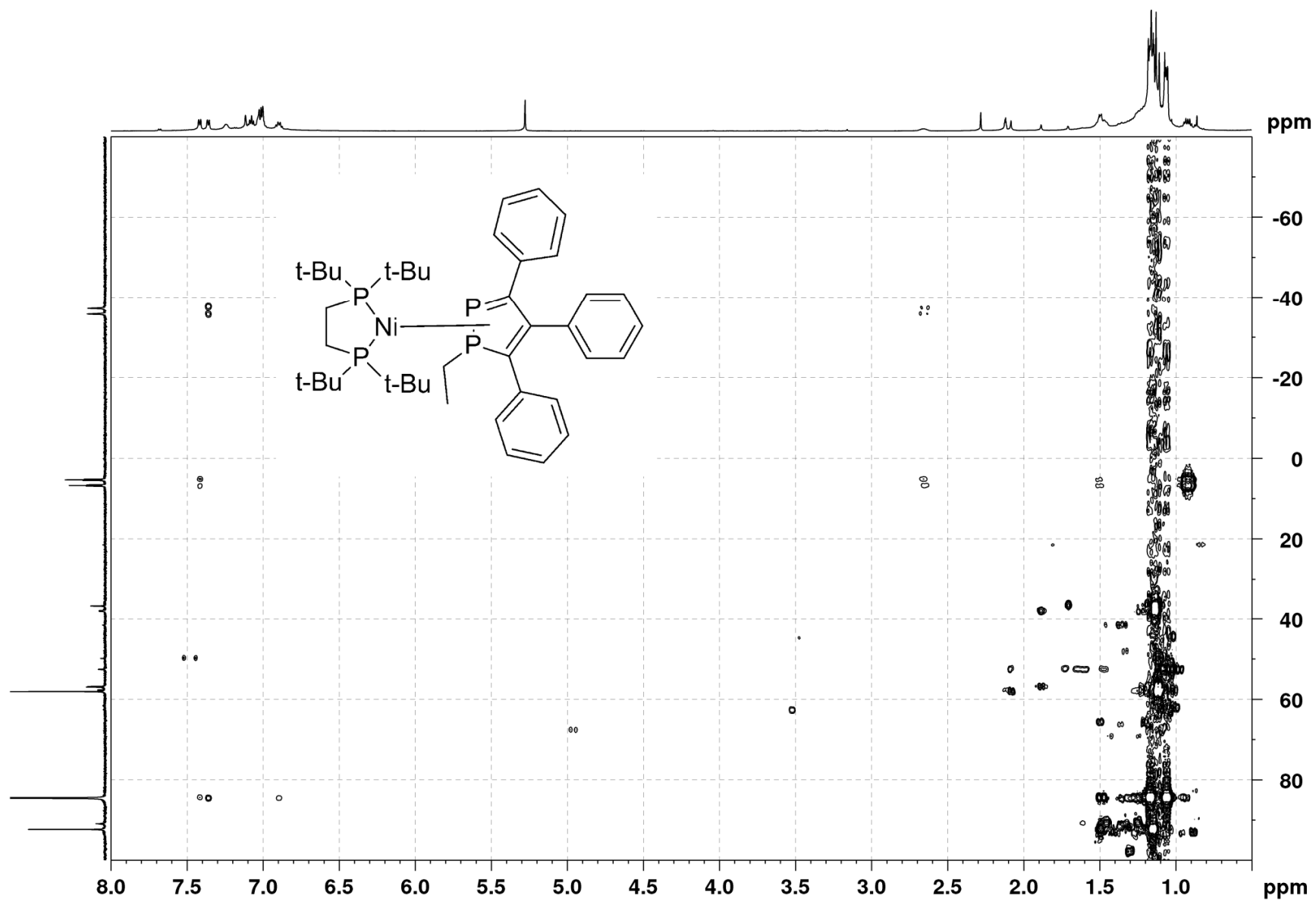


Рисунок П17. ^1H - ^{31}P HMQC ЯМР спектр комплекса **219** в толуоле ($T=313\text{K}$).

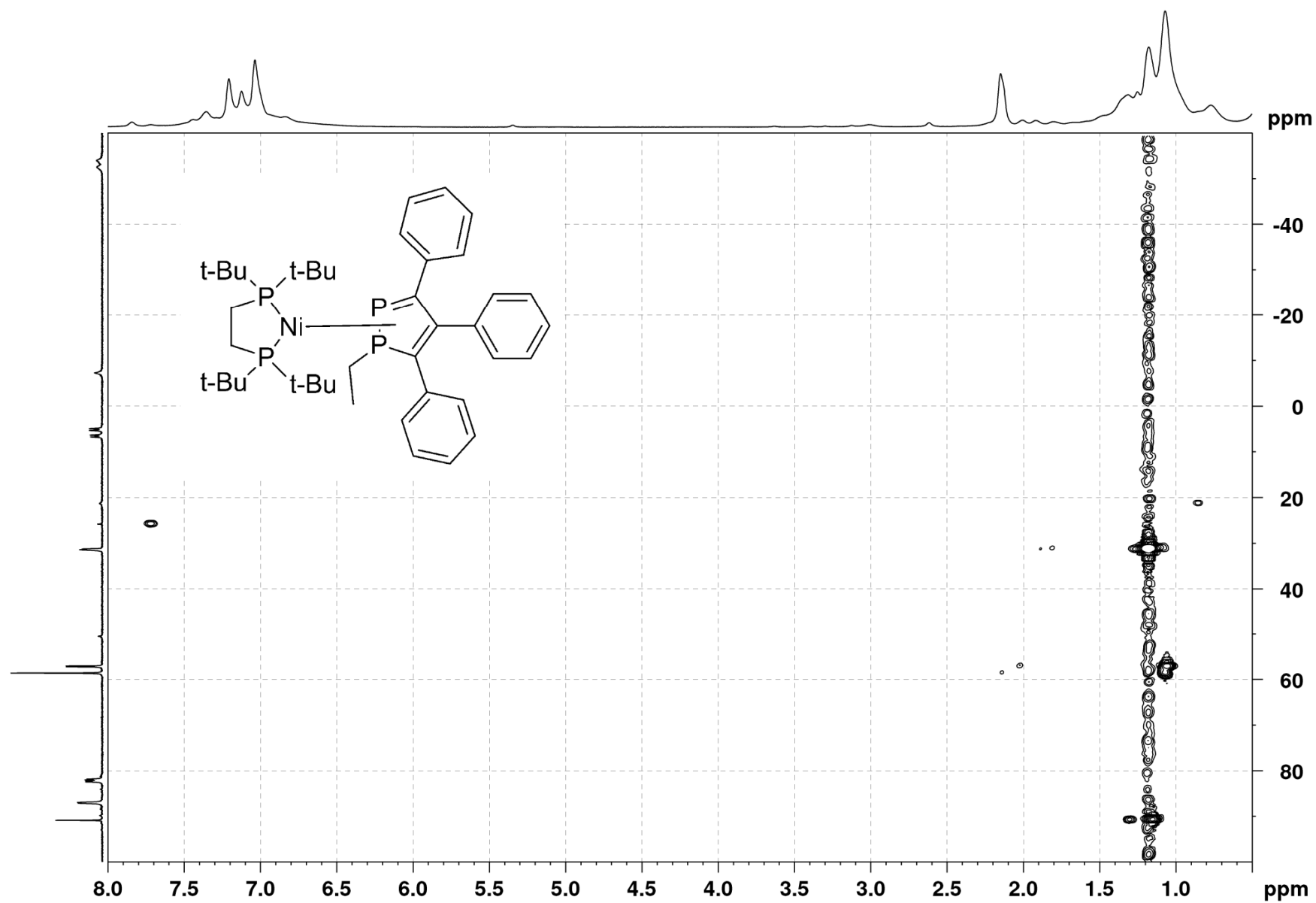


Рисунок П18. ^1H - ^{31}P НМВС ЯМР спектр комплекса **219** в толуоле ($T=183\text{K}$).

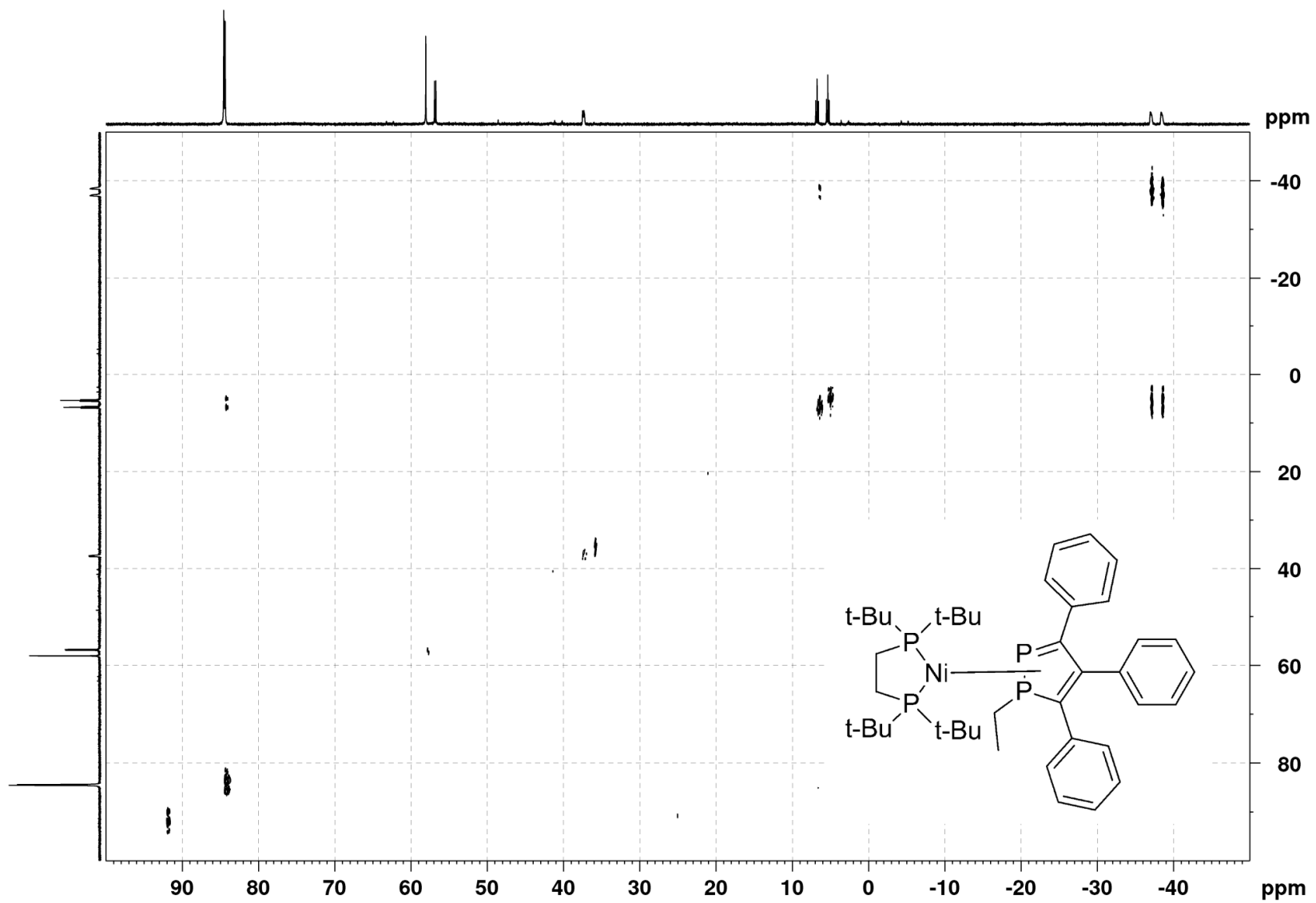


Рисунок П19. ^{31}P - ^{31}P COSY ЯМР спектр комплекса **219** в толуоле (T=303K).

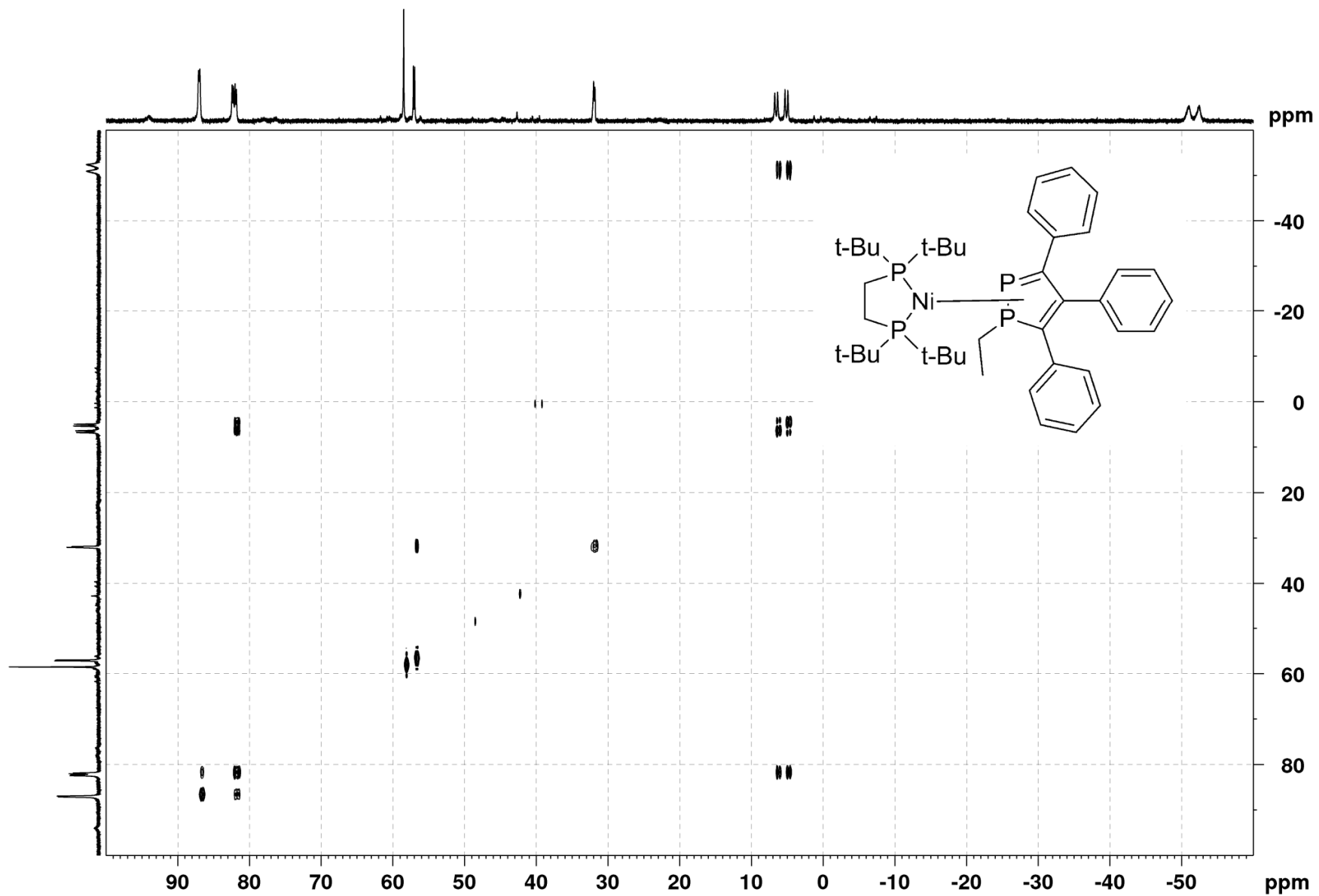


Рисунок П20. ^{31}P - ^{31}P COSY ЯМР спектр комплекса **219** в толуоле ($T=183\text{K}$).

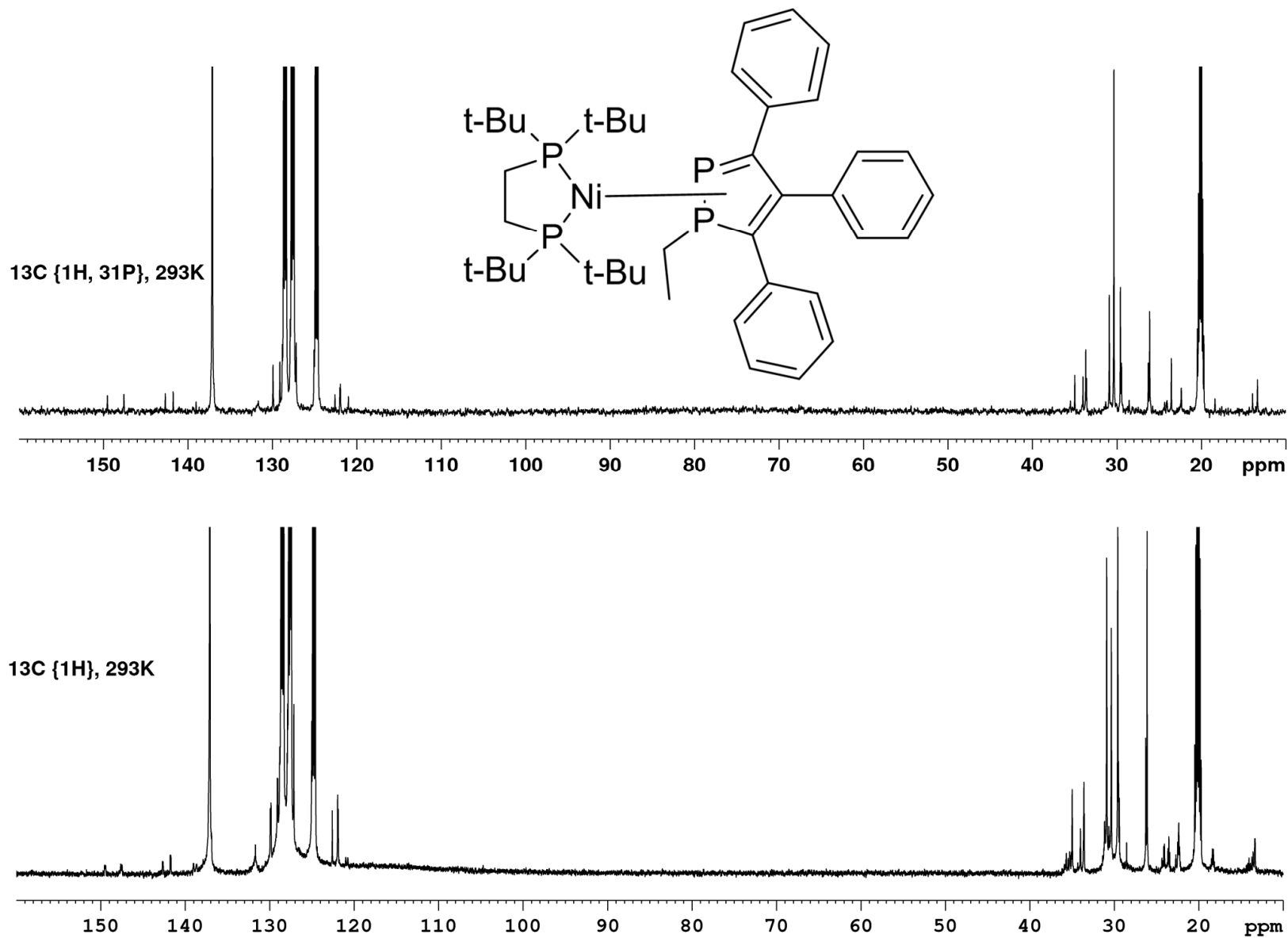


Рисунок П21. $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ и $^{13}\text{C}\{^1\text{H}; ^{31}\text{P}\}$ спектр комплекса **219** в толуоле ($T=293\text{K}$).

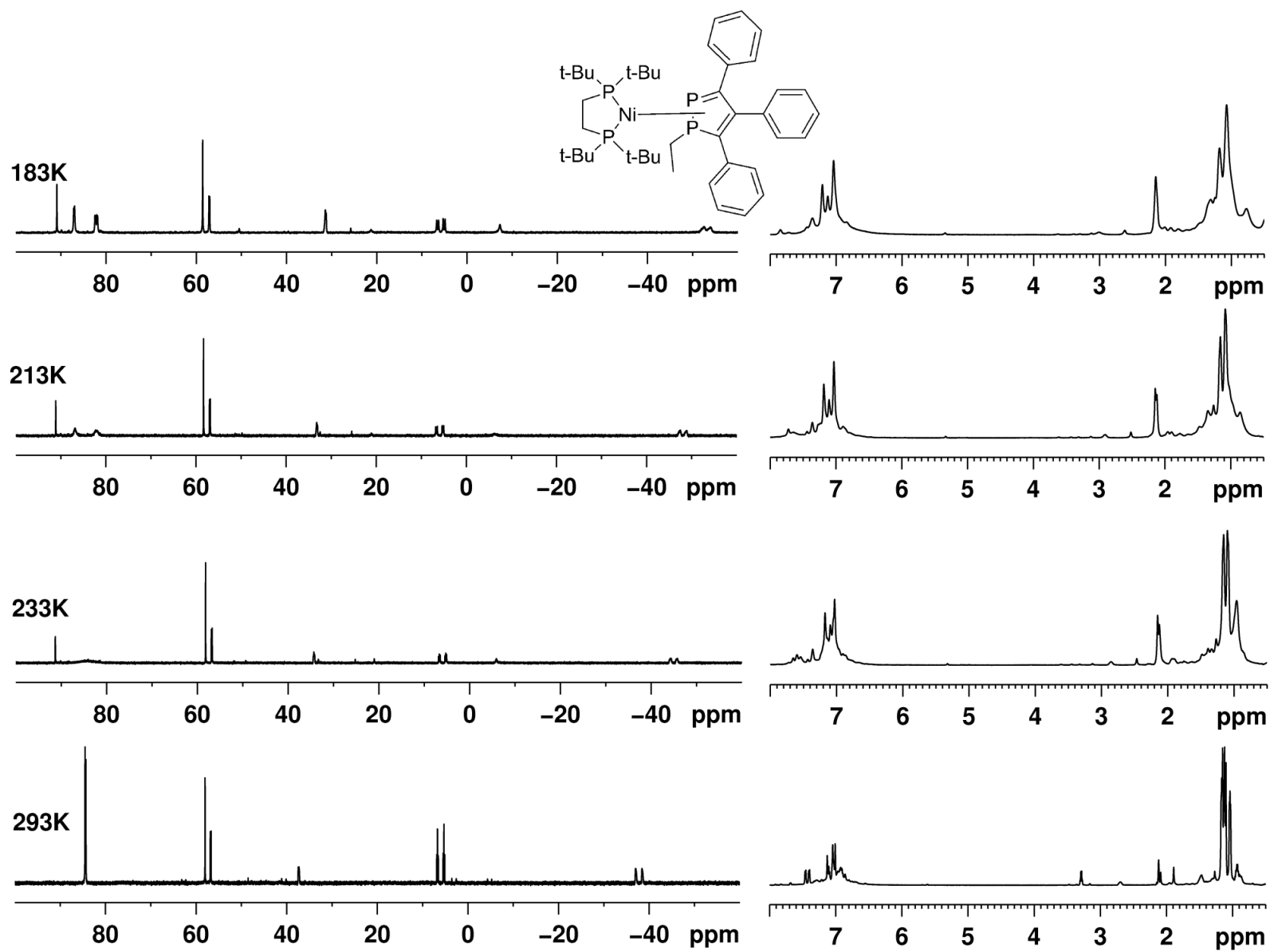


Рисунок П22. Эволюция ^1H , $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ спектра комплекса **219** с температурой в толуоле.

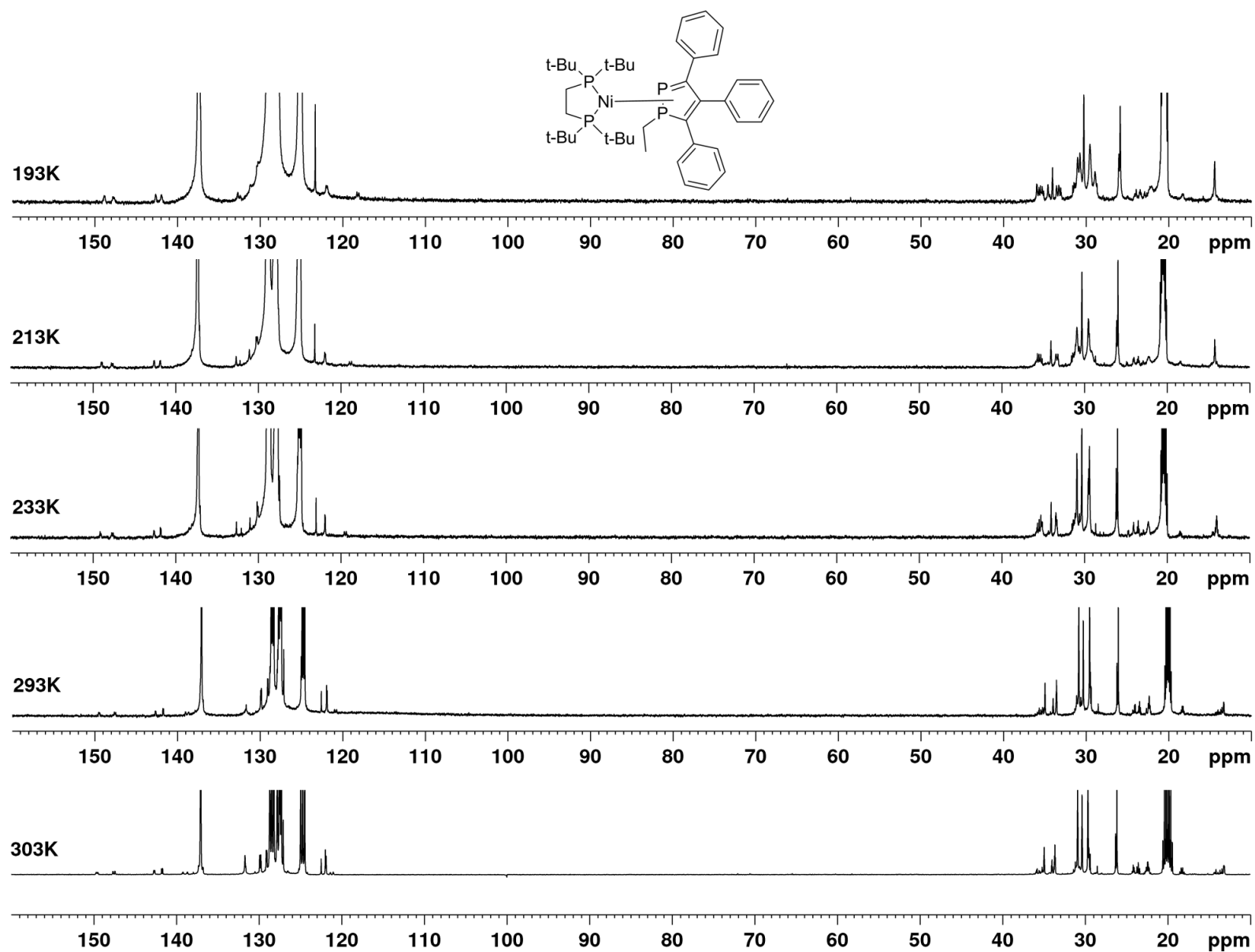


Рисунок П23. Эволюция $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ спектра комплекса **219** с температурой в толуоле.

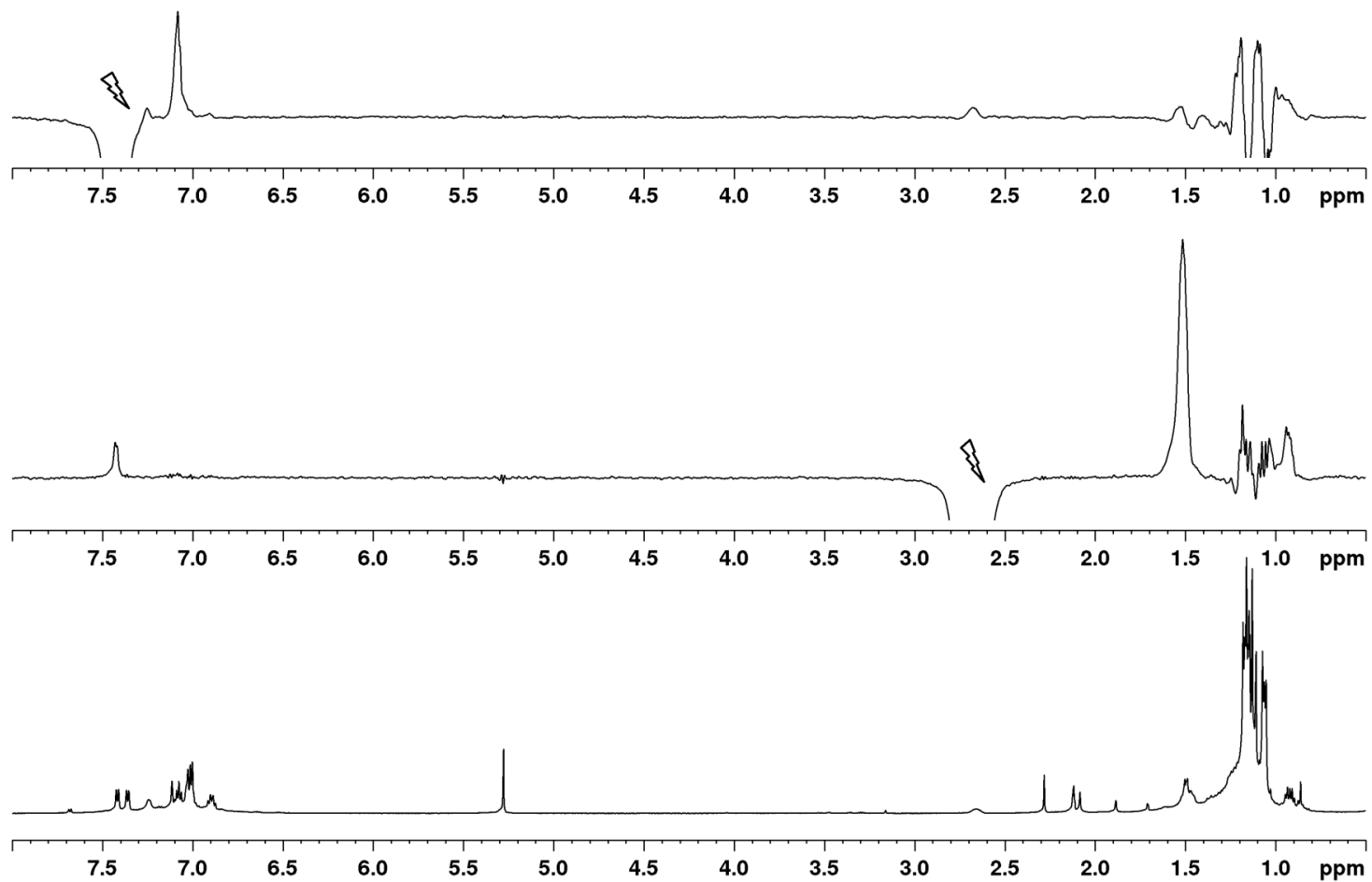


Рисунок П24. ^1H и DPGNOE спектр комплекса **219** в толуоле ($T=303\text{K}$).

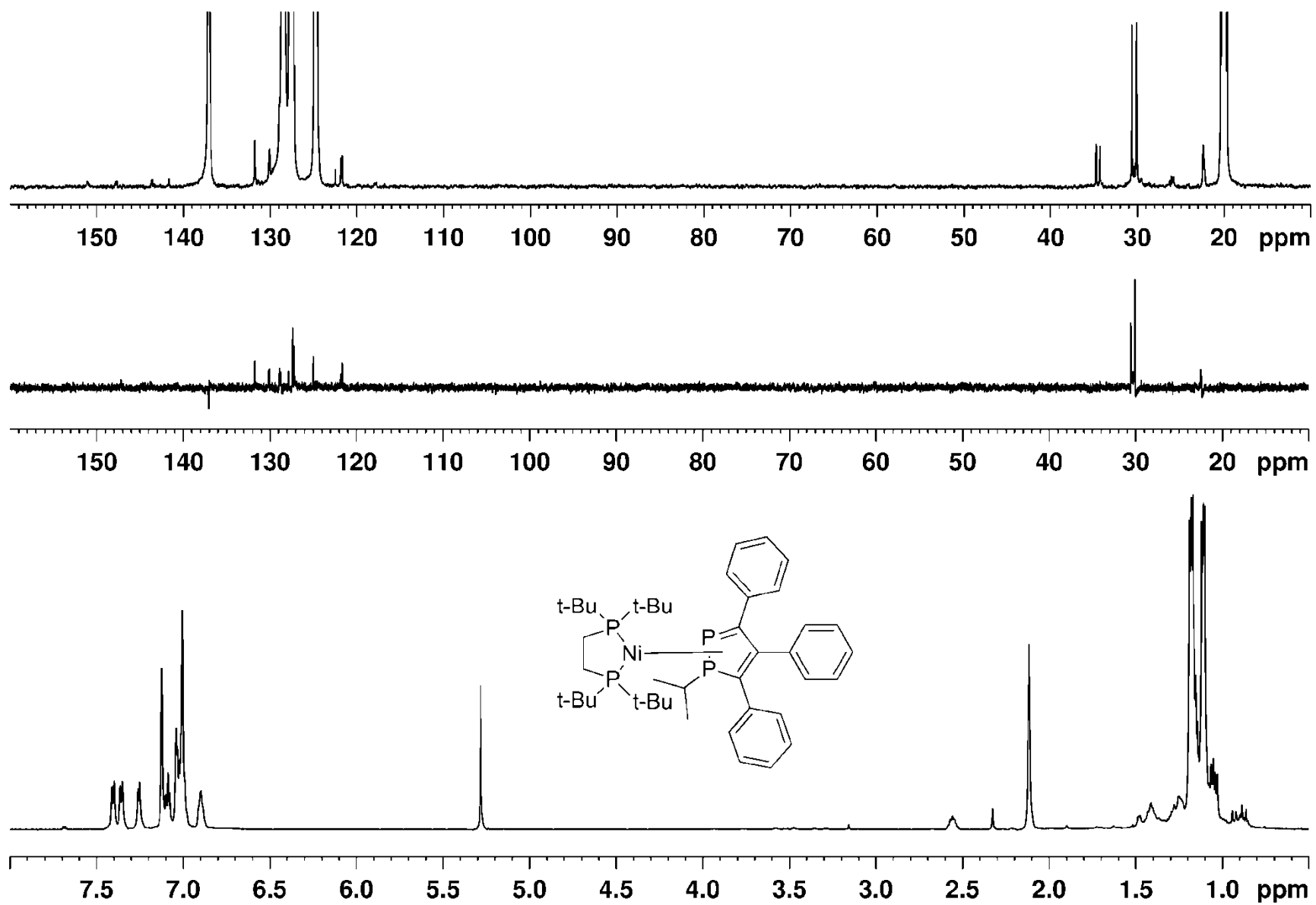


Рисунок П25. ^1H , $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ и DEPT спектр комплекса **220** в толуоле (T=303K).

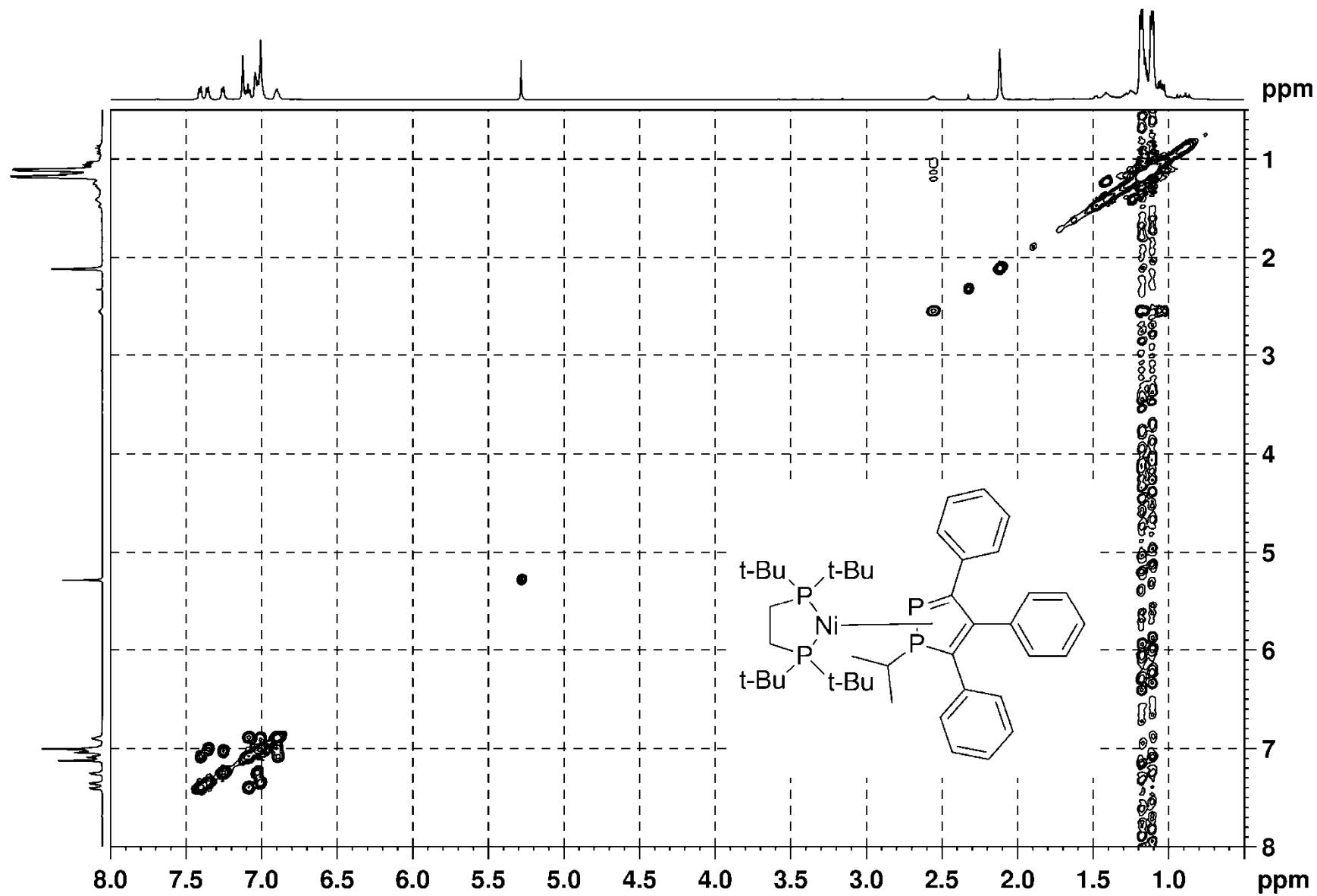


Рисунок П26. ^1H - ^1H COSY ЯМР спектр комплекса **220** в толуоле ($T=303\text{K}$).

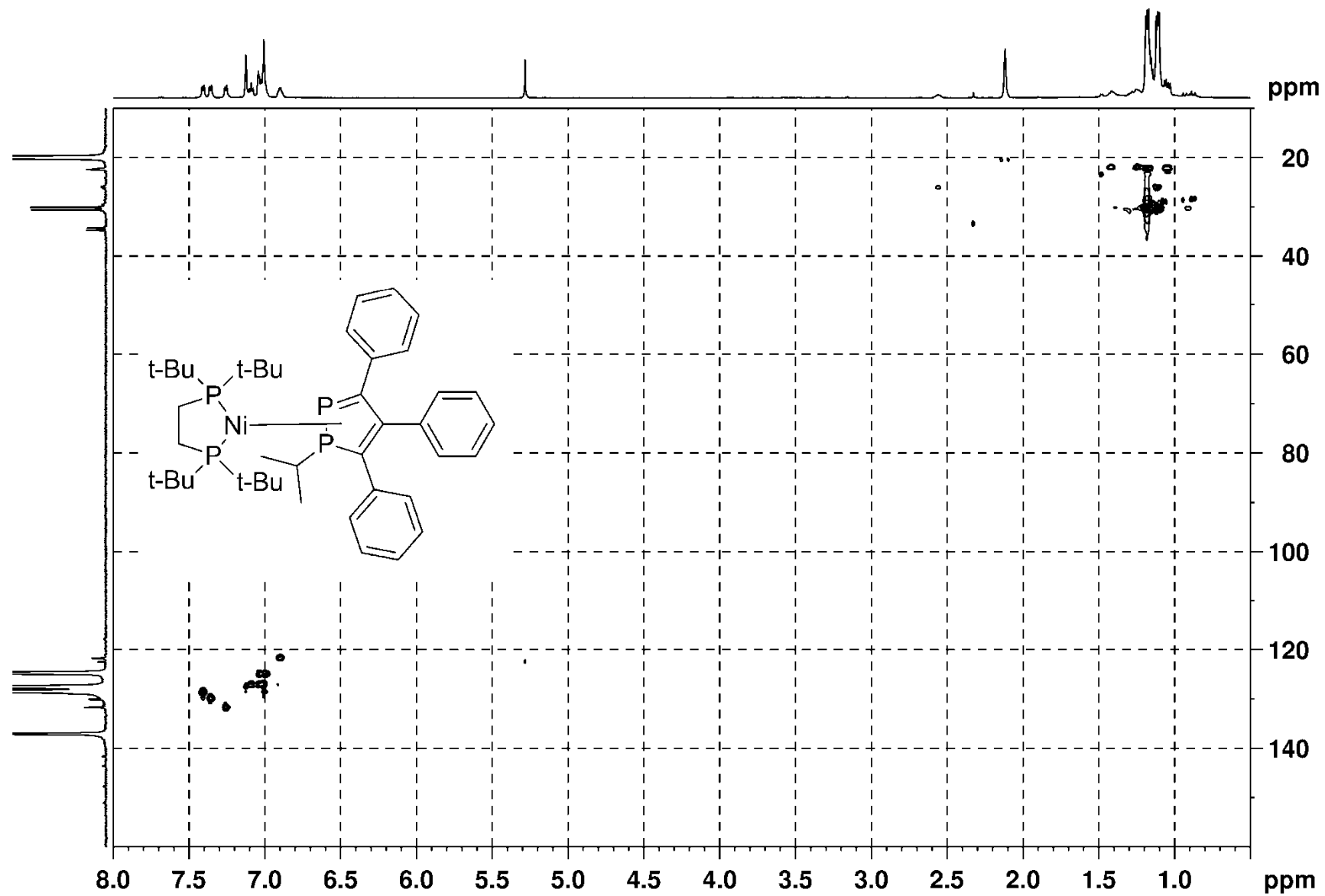


Рисунок П27. ^1H - ^{13}C HSQC ЯМР спектр комплекса **220** в толуоле (T=303K).

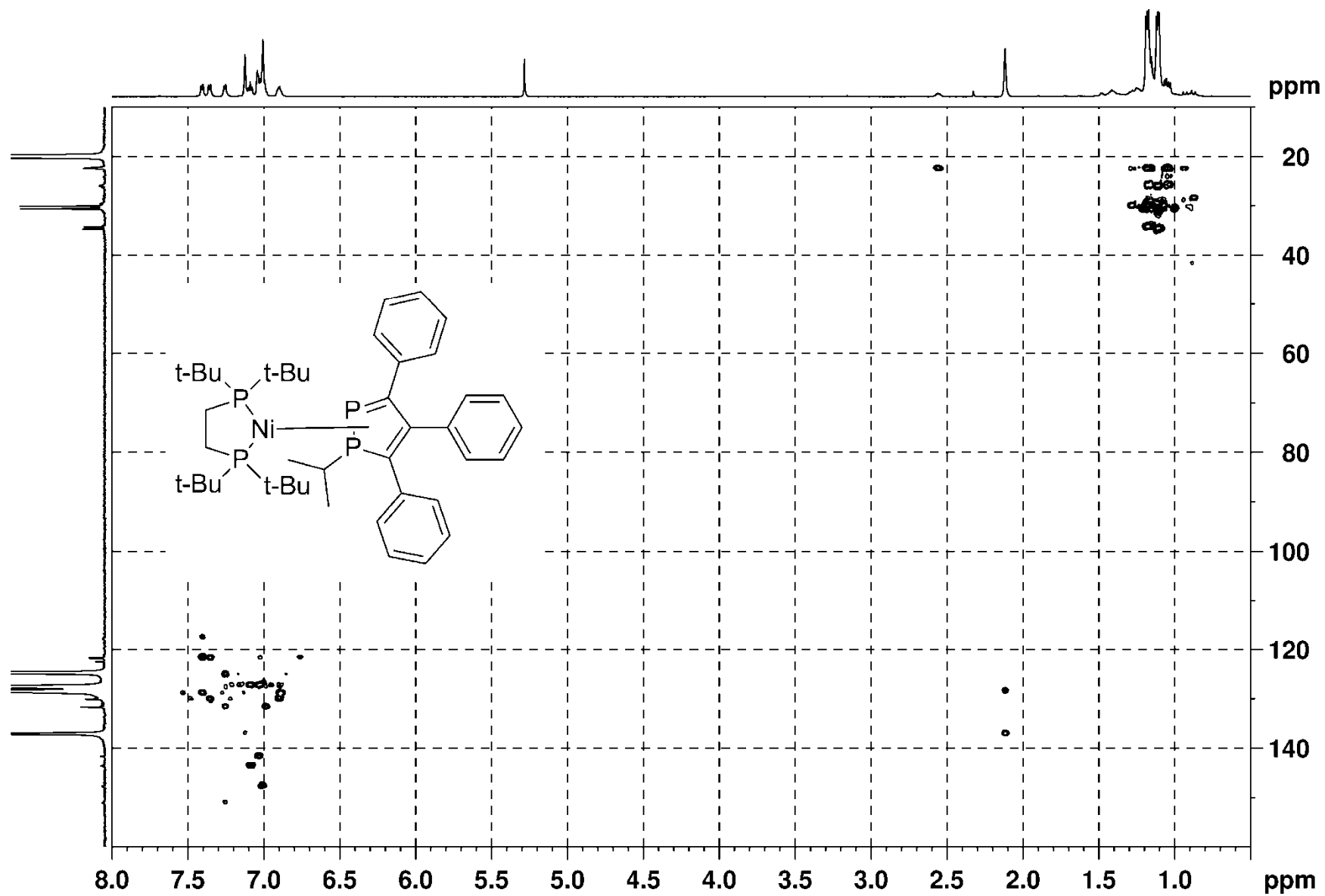


Рисунок П28. ^1H - ^{13}C HMBC ЯМР спектр комплекса **220** в толуоле ($T=303\text{K}$).

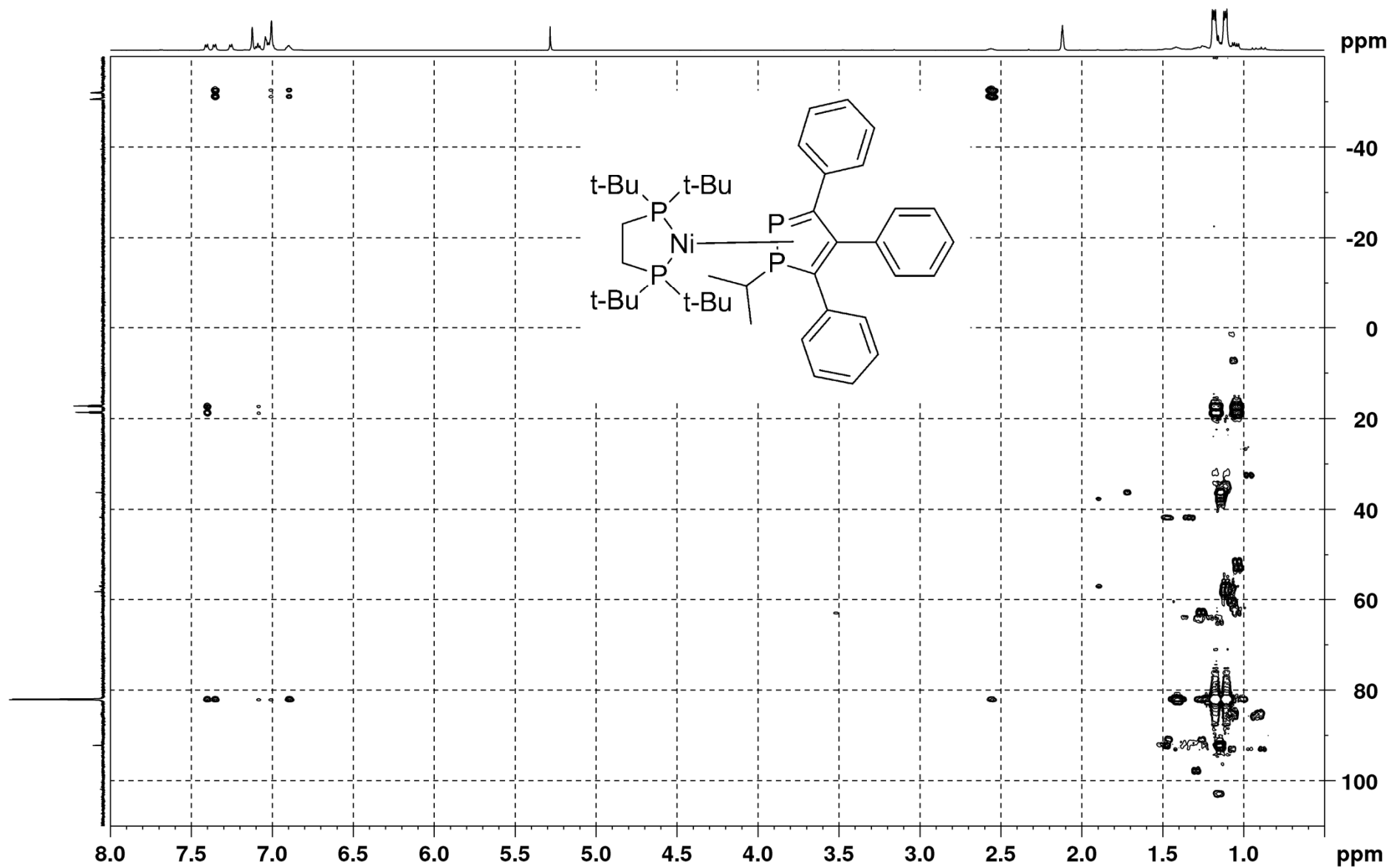


Рисунок П29. ^1H - ^{31}P HMBC ЯМР спектр комплекса **220** в толуоле ($T=303\text{K}$).

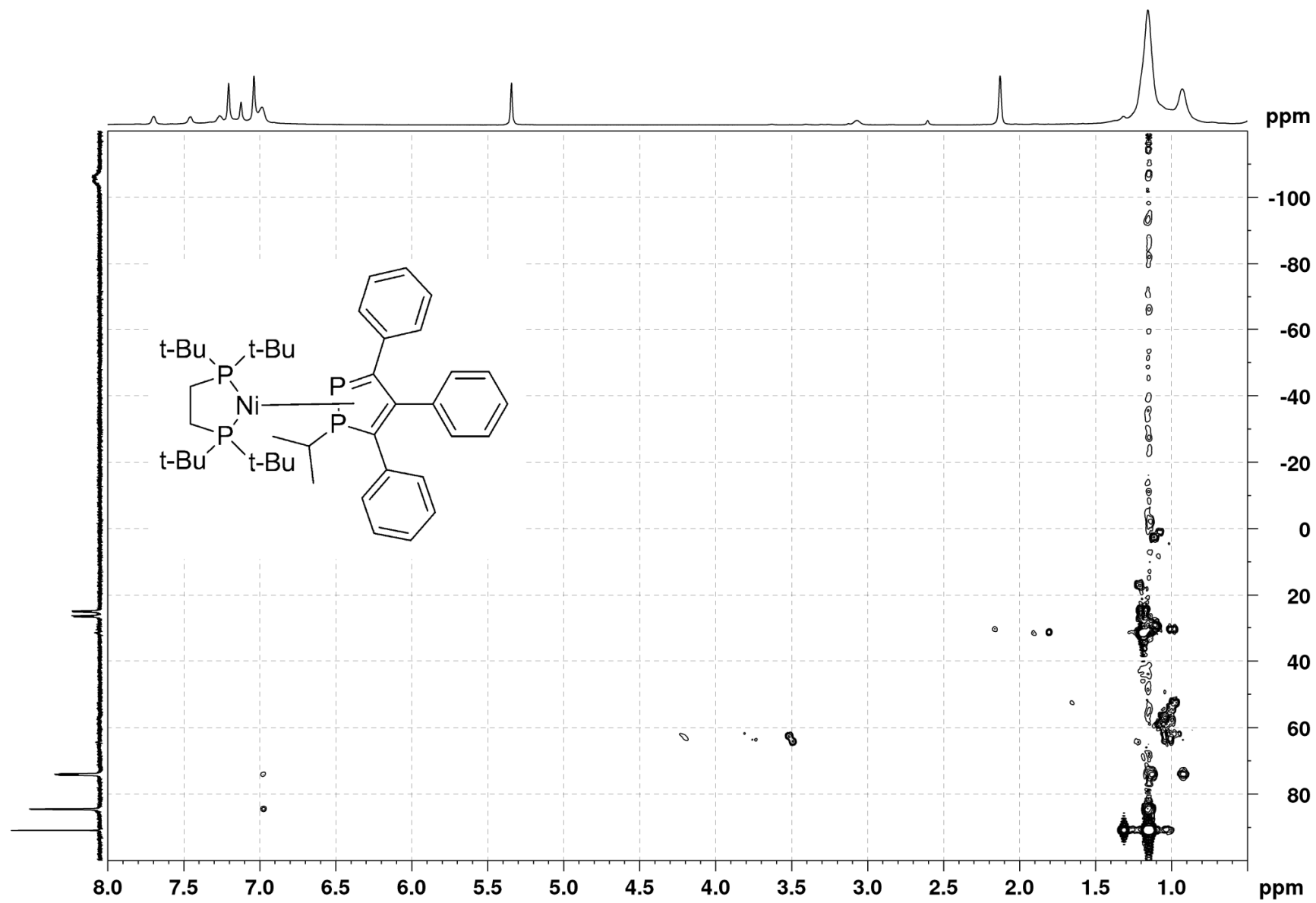


Рисунок П30. ^1H - ^{31}P НМВС ЯМР спектр комплекса **220** в толуоле ($T=193\text{K}$).

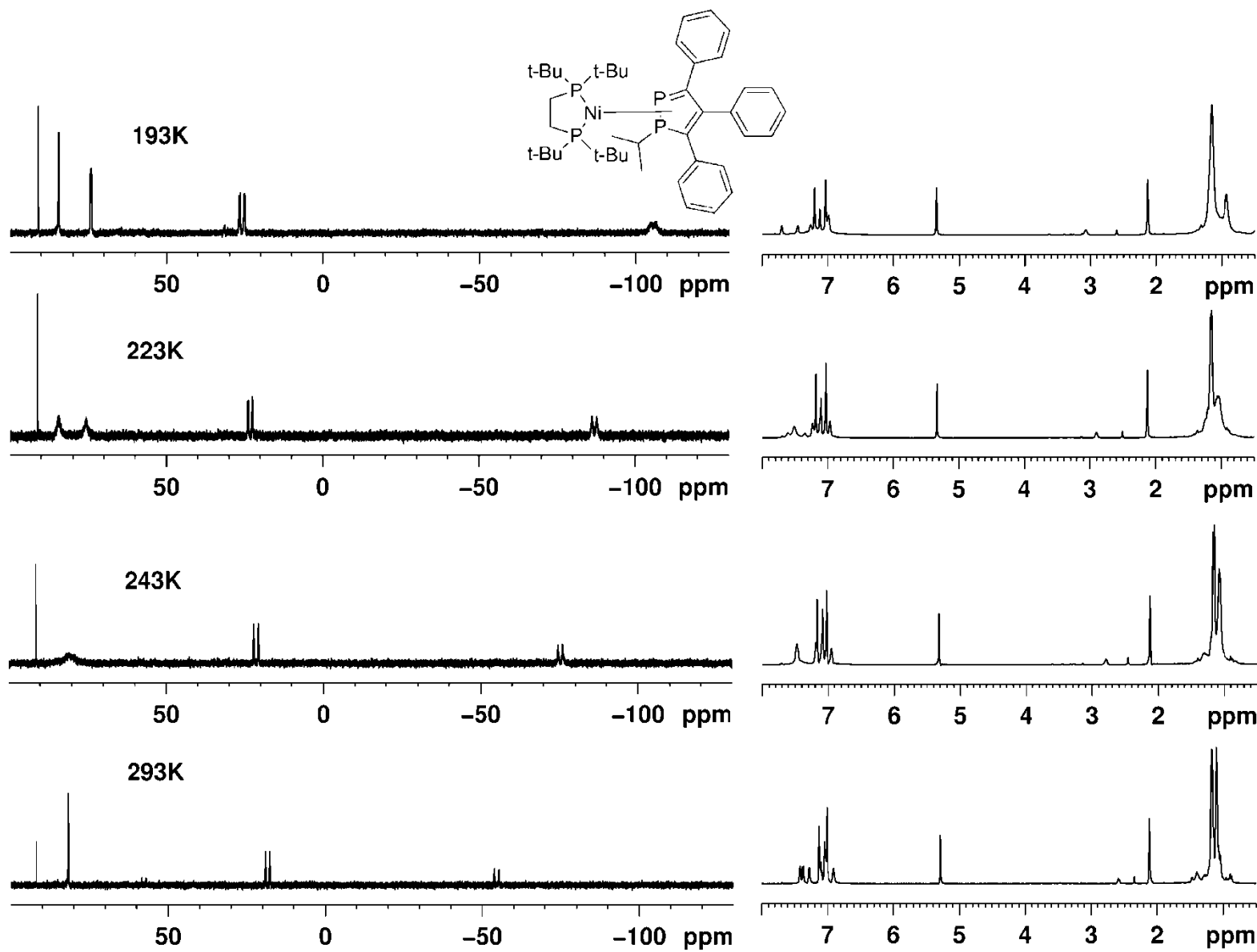


Рисунок ПЗ1. Эволюция ^1H , $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ спектра комплекса **220** с температурой в толуоле.

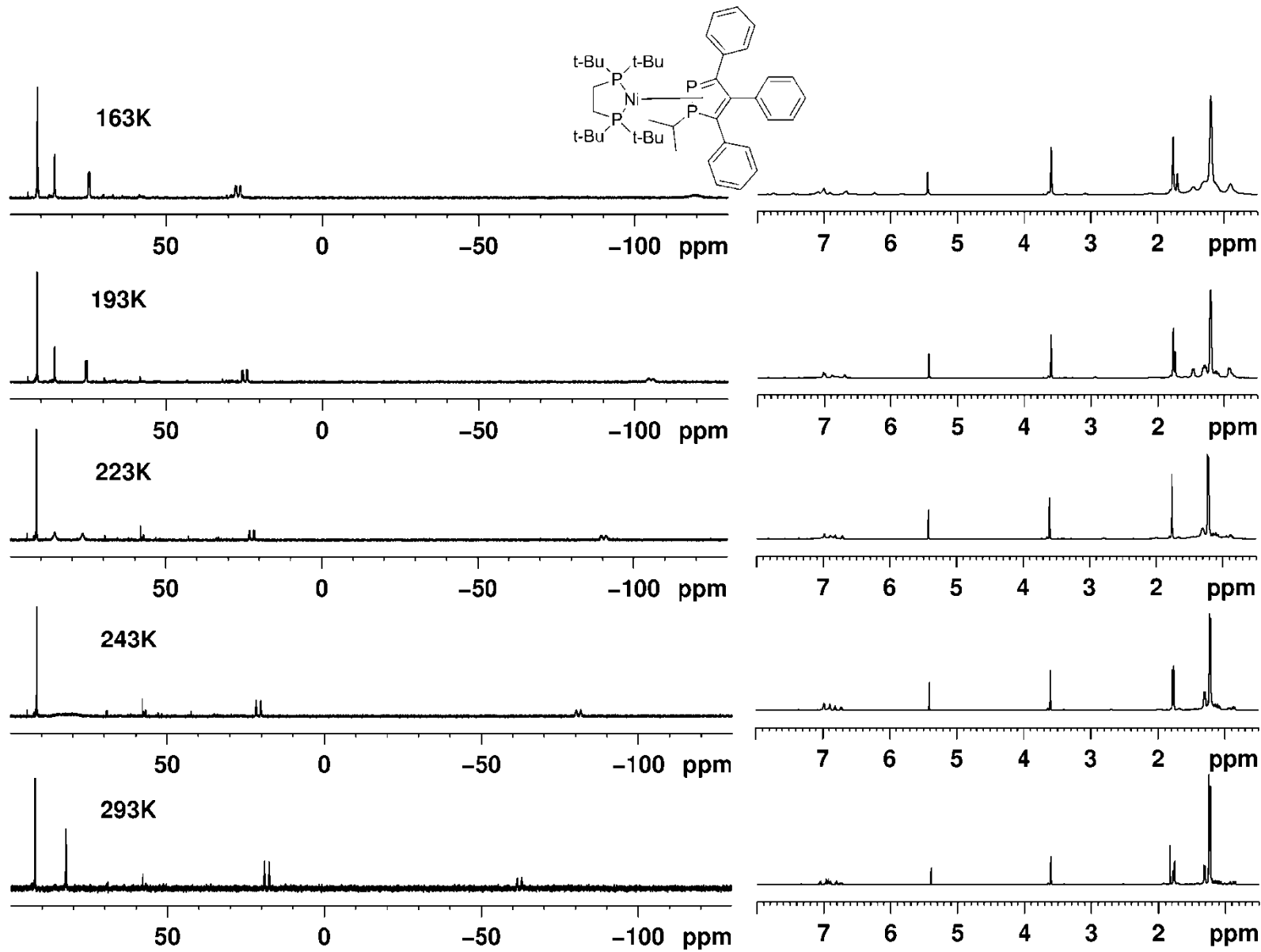


Рисунок П32. Эволюция ^1H , $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ спектра комплекса **220** с температурой в ТГФ.

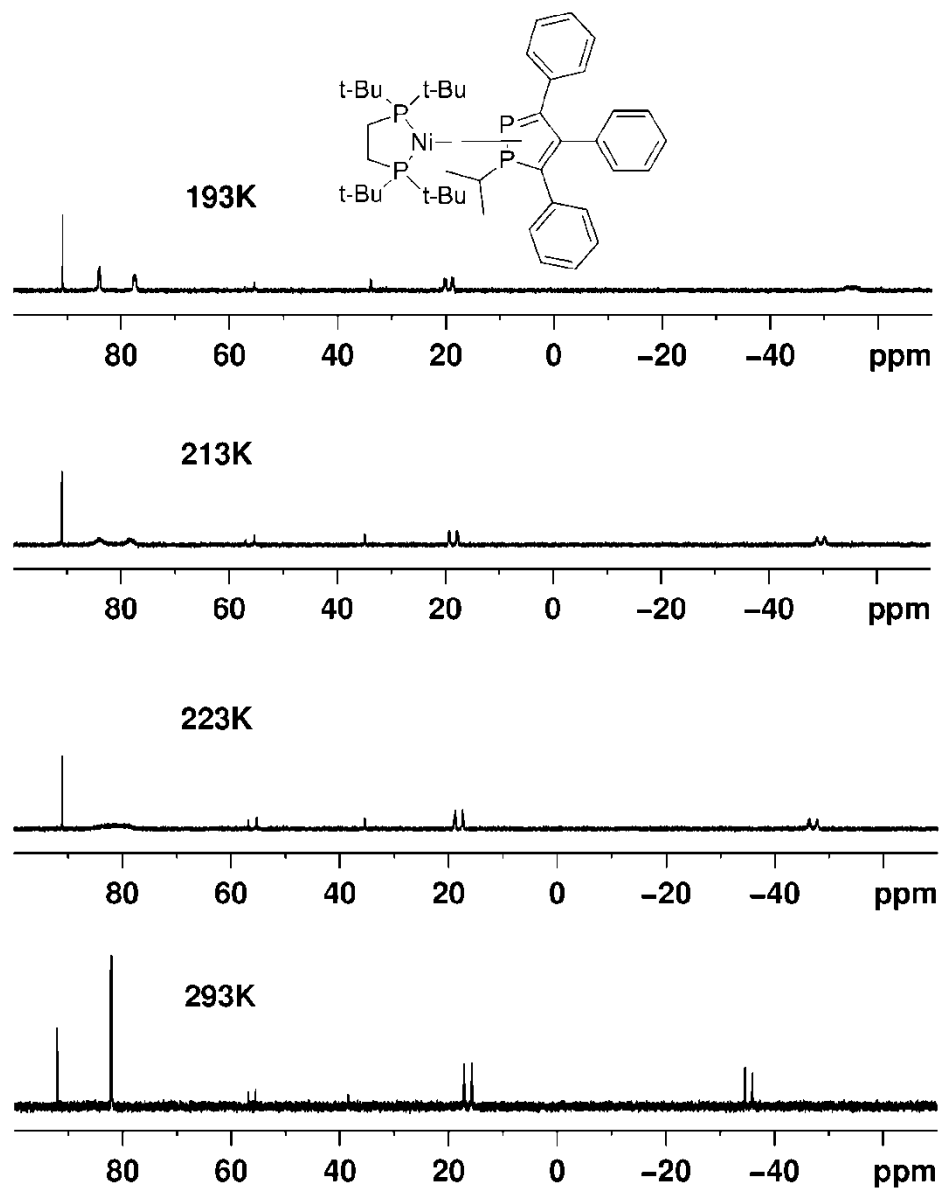


Рисунок ПЗЗ. Эволюция $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ спектра комплекса **220** с температурой в гексане.

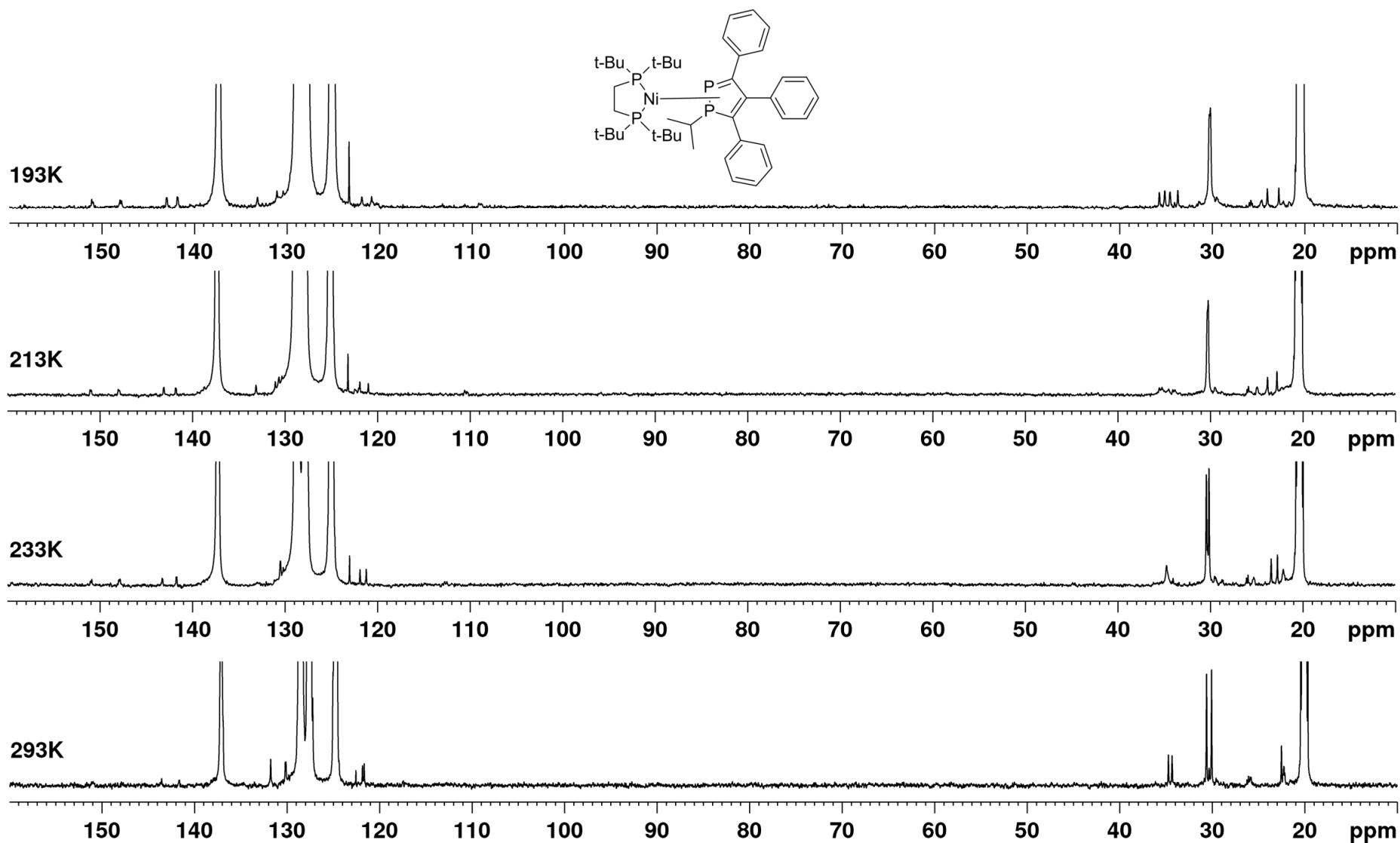


Рисунок ПЗ4. Эволюция $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ спектра комплекса **220** с температурой в толуоле.

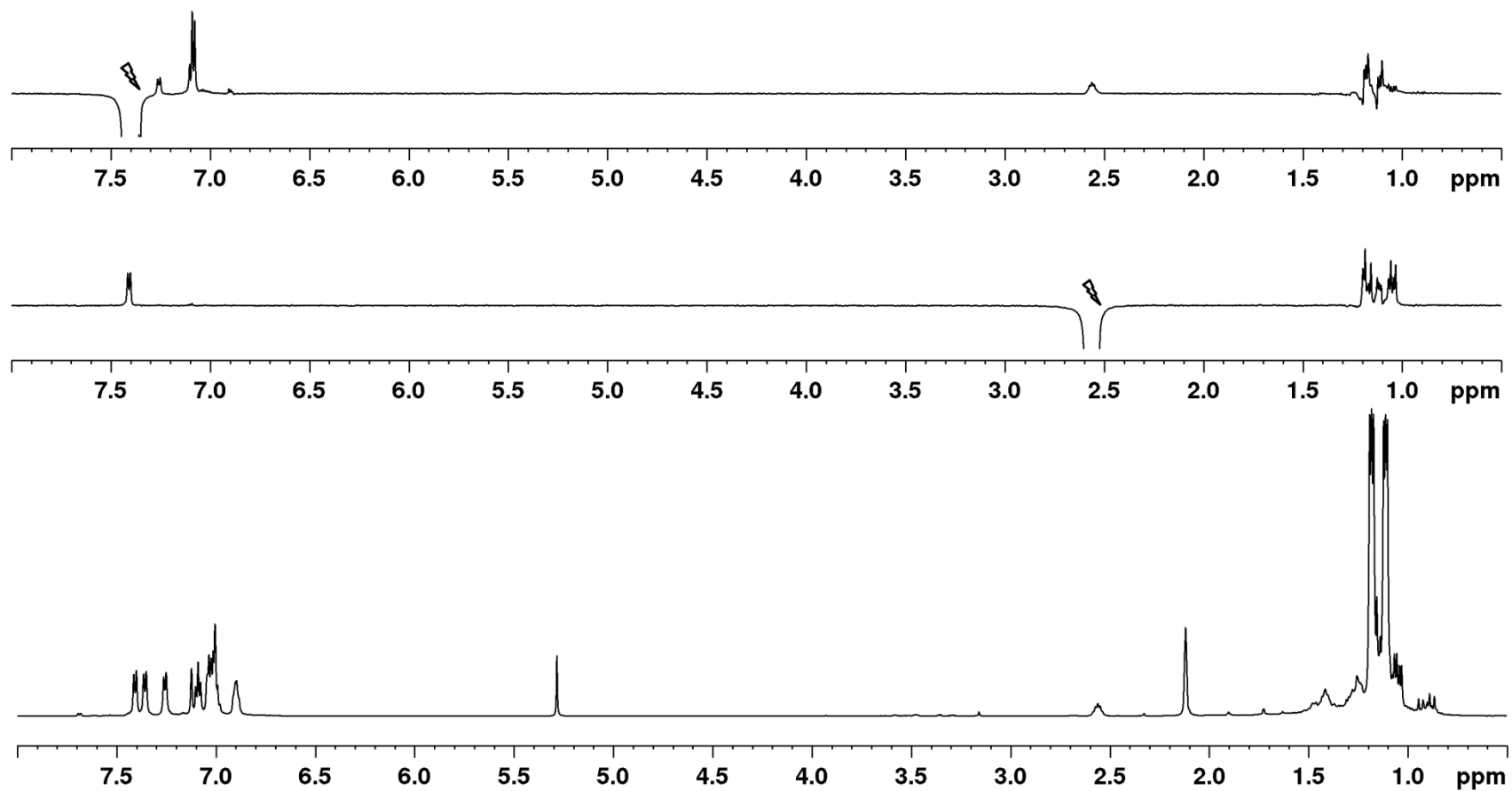


Рисунок П35. ^1H и DPGNOE спектр комплекса 220 в толуоле ($T=303\text{K}$).

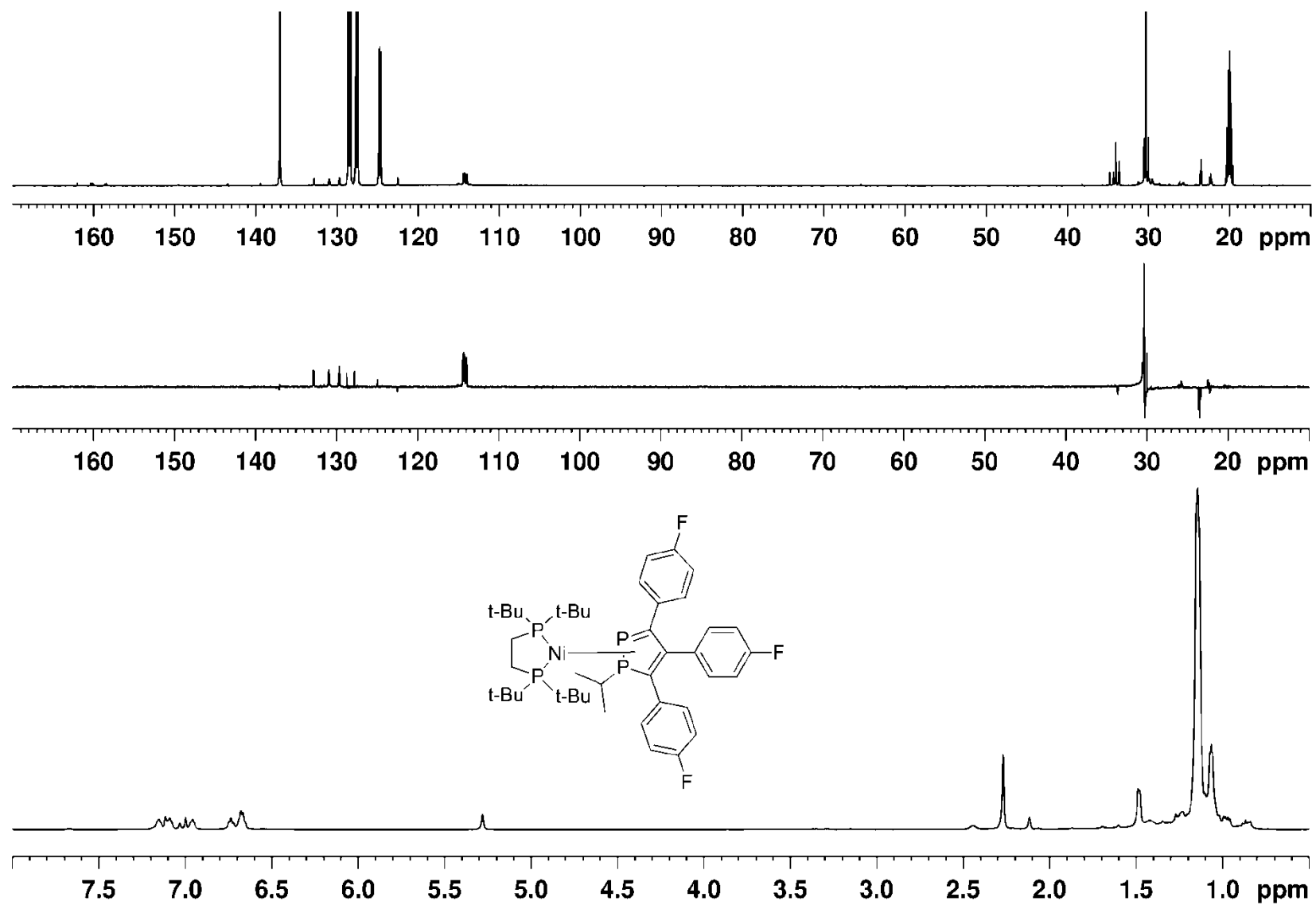


Рисунок ПЗ6. ^1H , DEPT и $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ ЯМР спектр комплекса 221 в толуоле ($T=303\text{K}$).

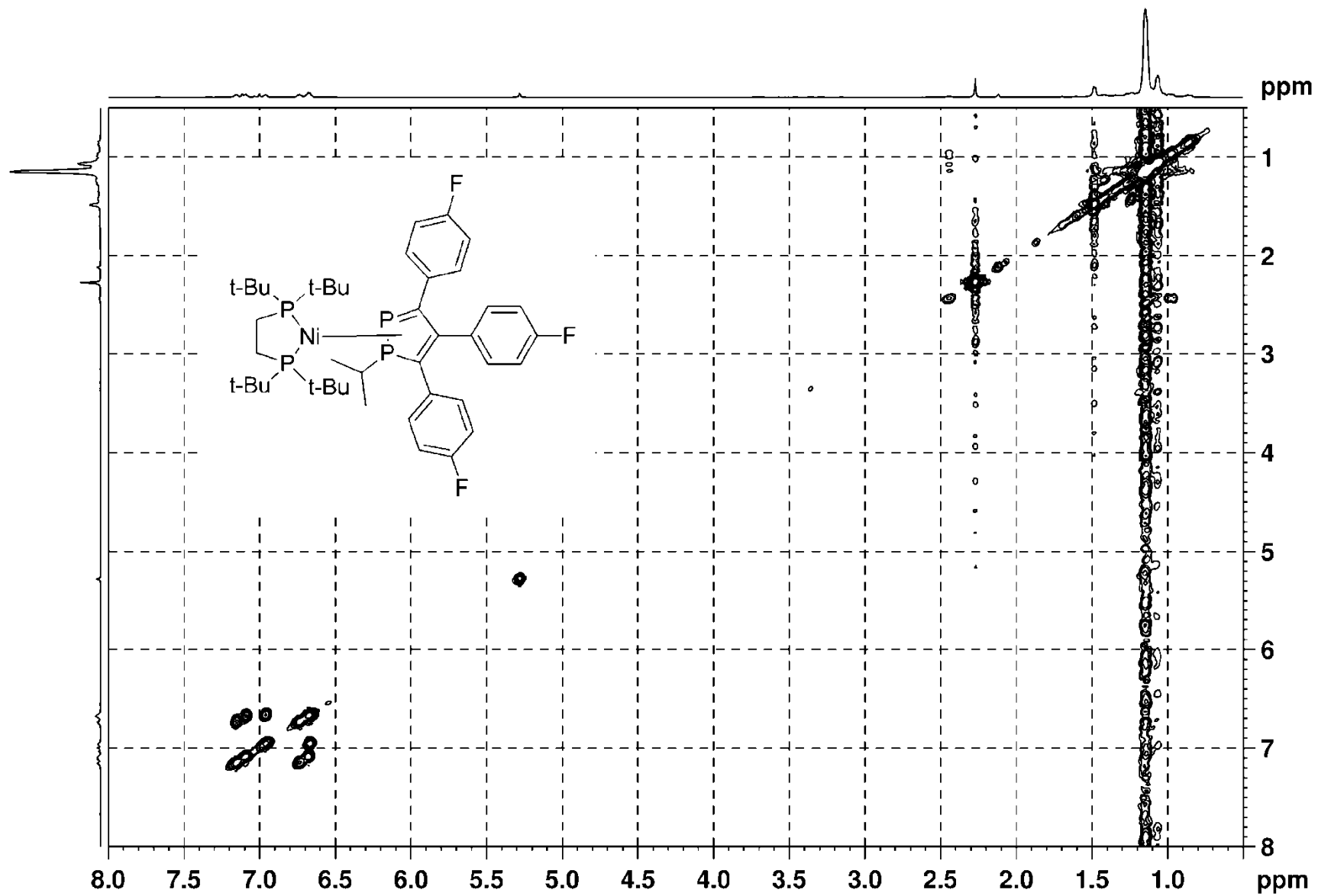


Рисунок П37. ^1H - ^1H COSY ЯМР спектр комплекса 221 в толуоле ($T=303\text{K}$).

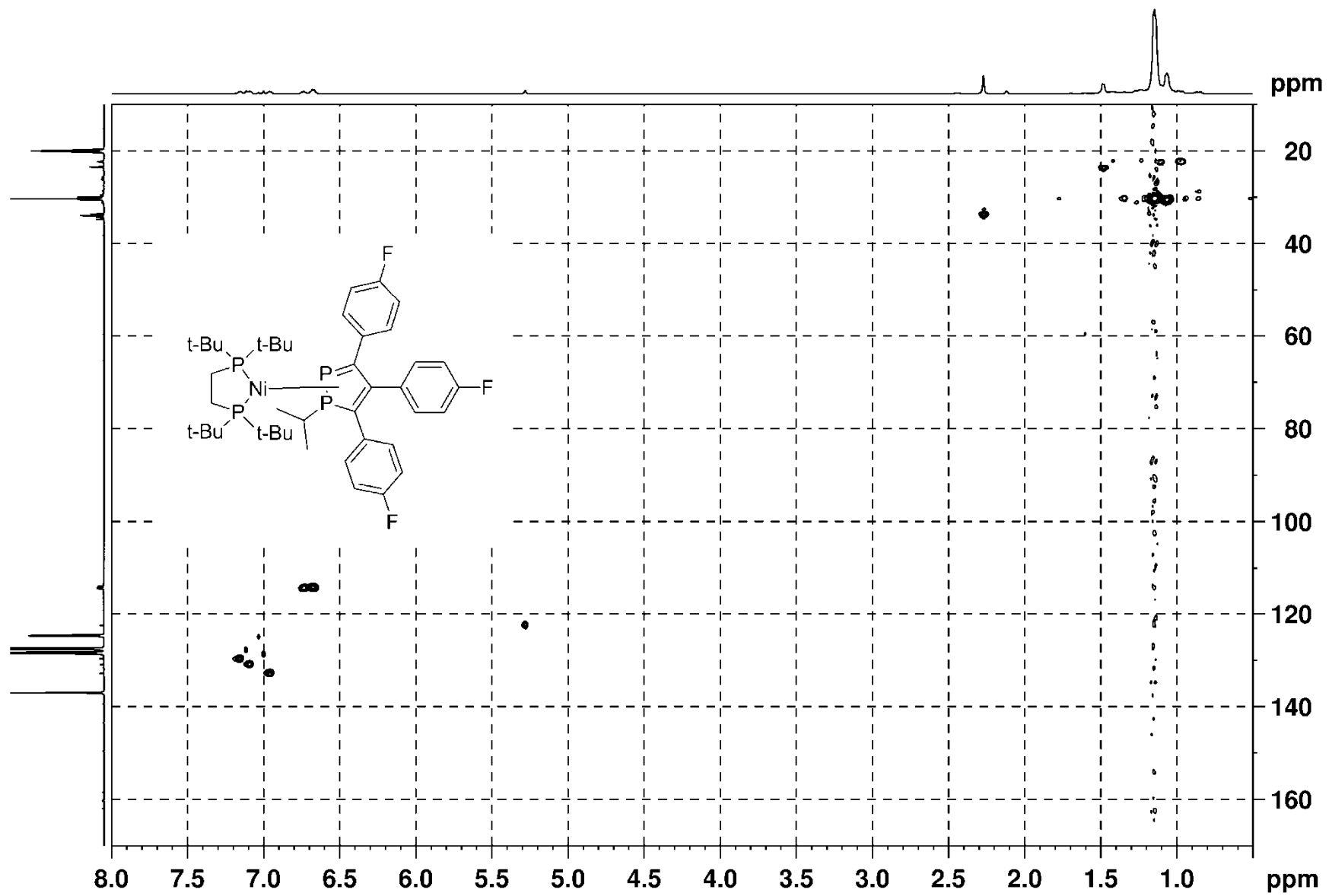


Рисунок П38. ^1H - ^{13}C HSQC ЯМР спектр комплекса **221** в толуоле (T=303K).

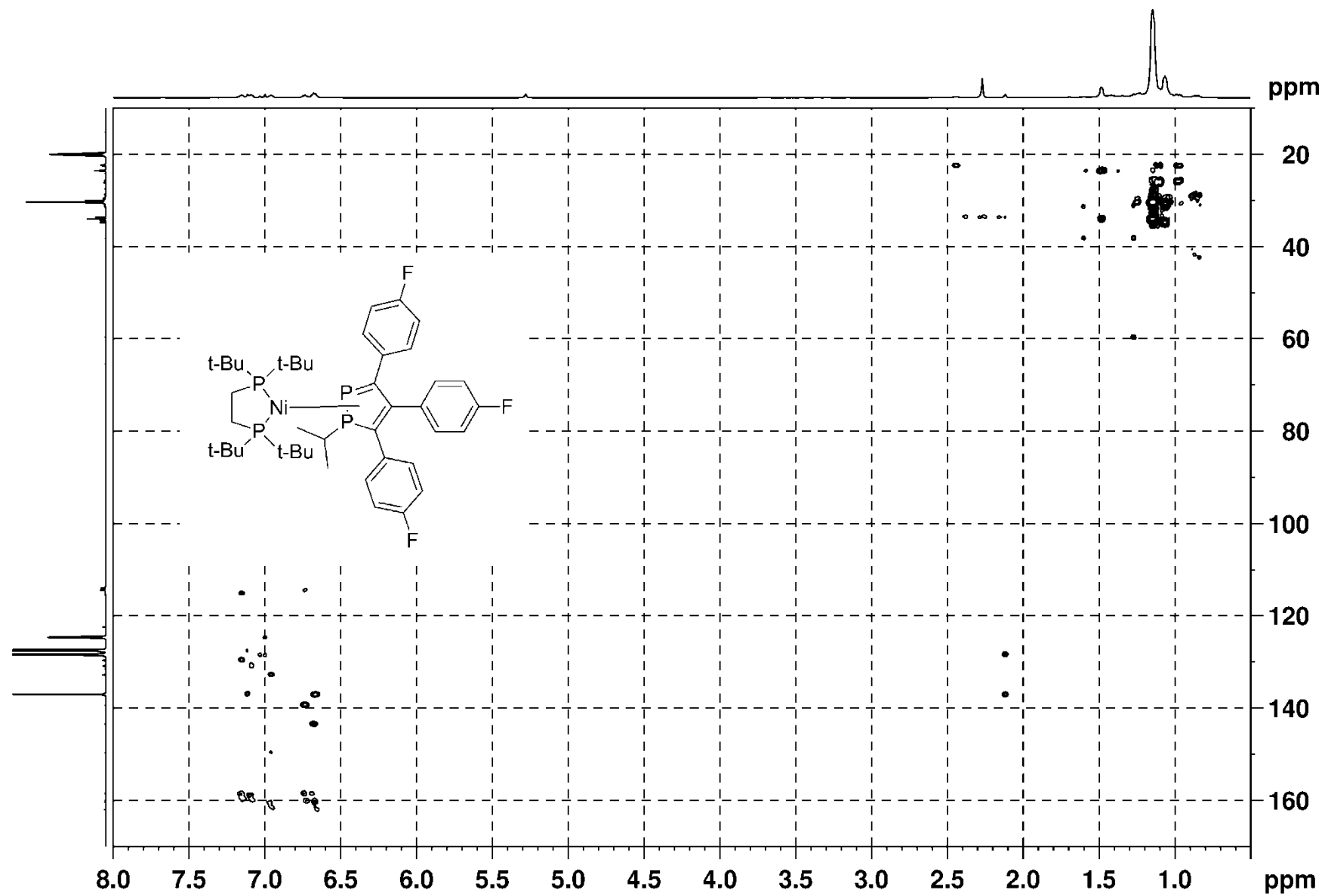


Рисунок П39. ^1H - ^{13}C HMBC ЯМР спектр комплекса **221** в толуоле ($T=303\text{K}$).

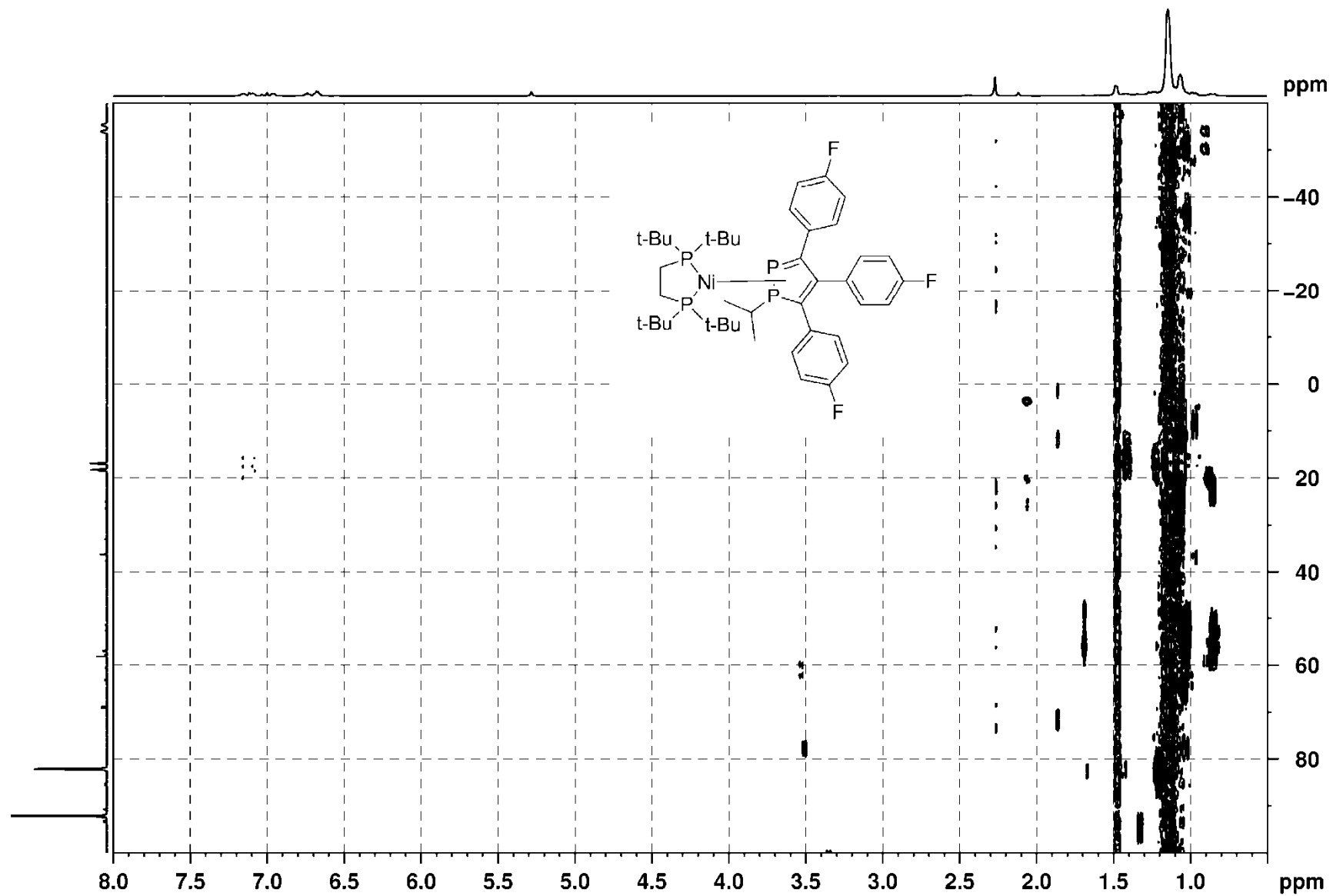


Рисунок П40. ^1H - ^{31}P HMBC ЯМР спектр комплекса **221** в толуоле ($T=303\text{K}$).

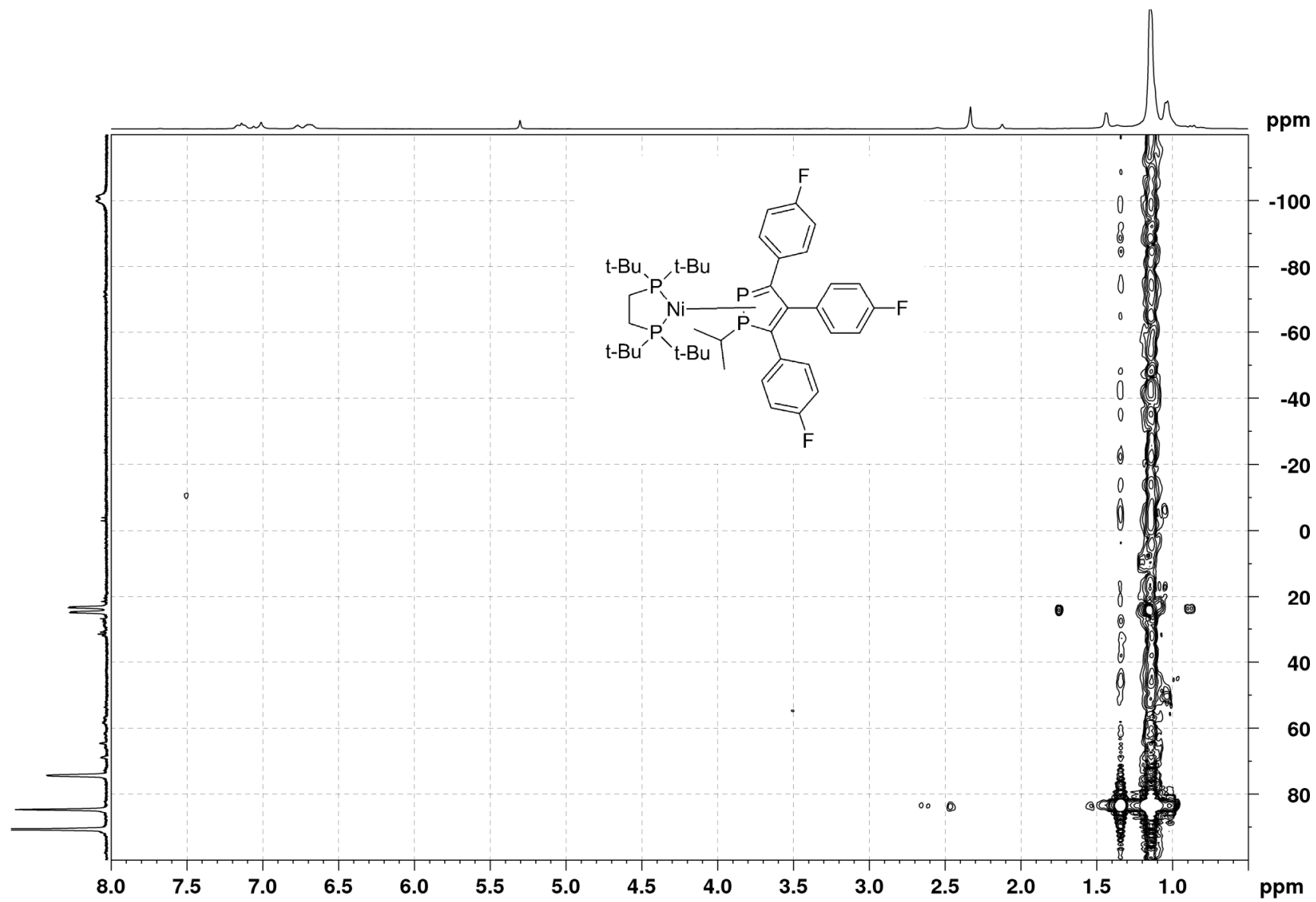


Рисунок П41. ^1H - ^{31}P HMBC ЯМР спектр комплекса **221** в толуоле ($T=203\text{K}$).

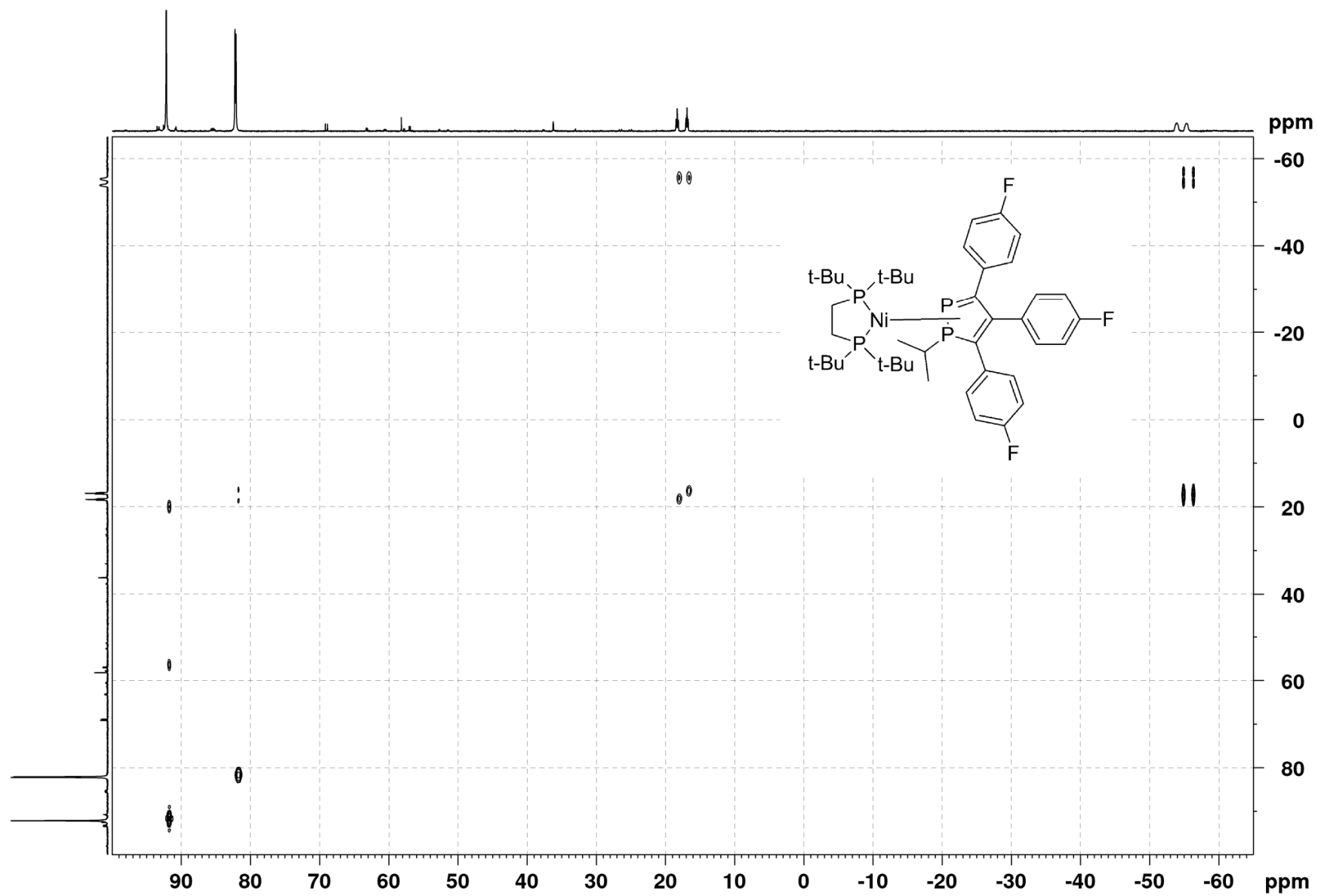


Рисунок П42. ^{31}P - ^{31}P COSY ЯМР спектр комплекса **221** в толуоле ($T=303\text{K}$).

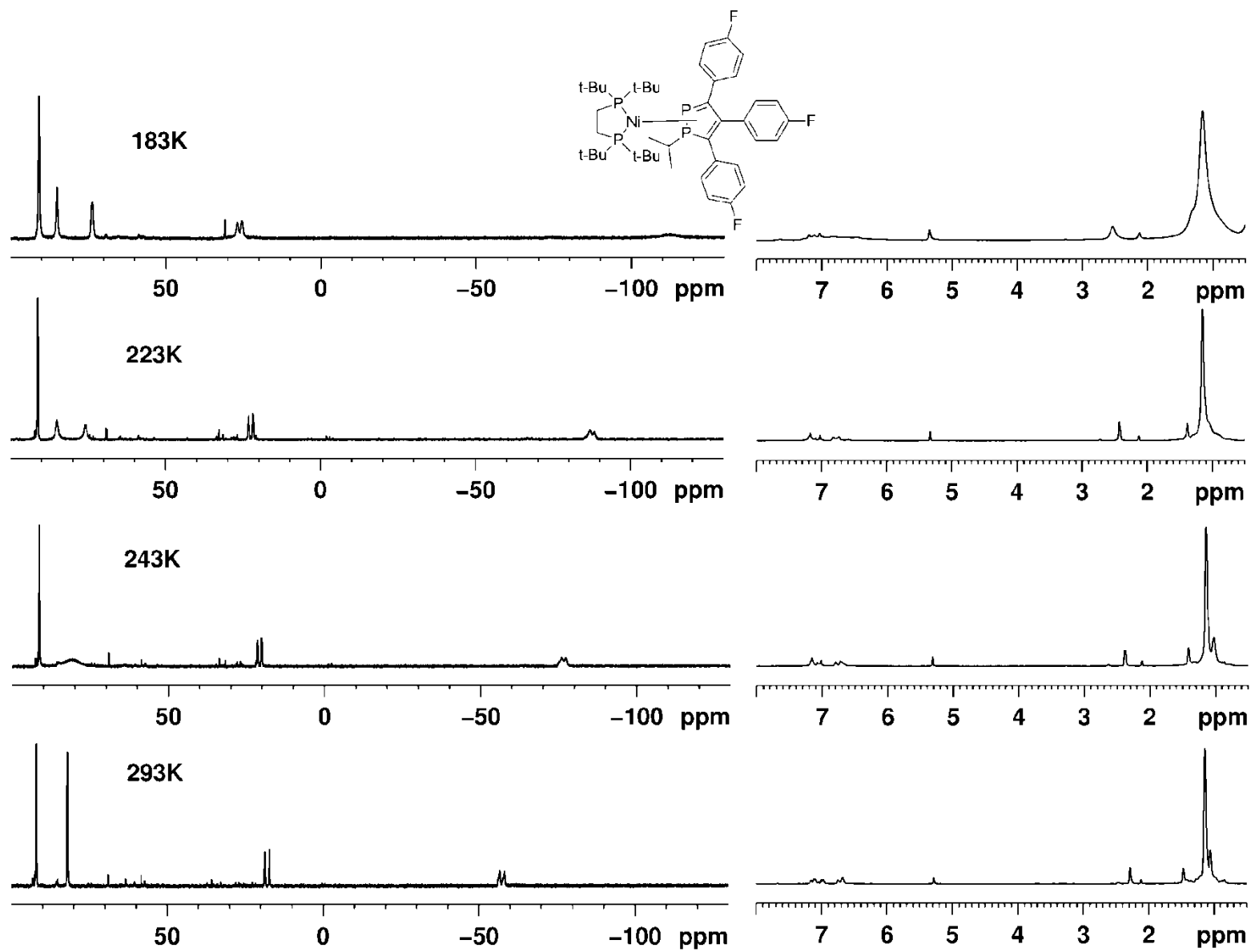


Рисунок П43. Эволюция ^1H , $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ спектра комплекса **221** с температурой в толуоле.

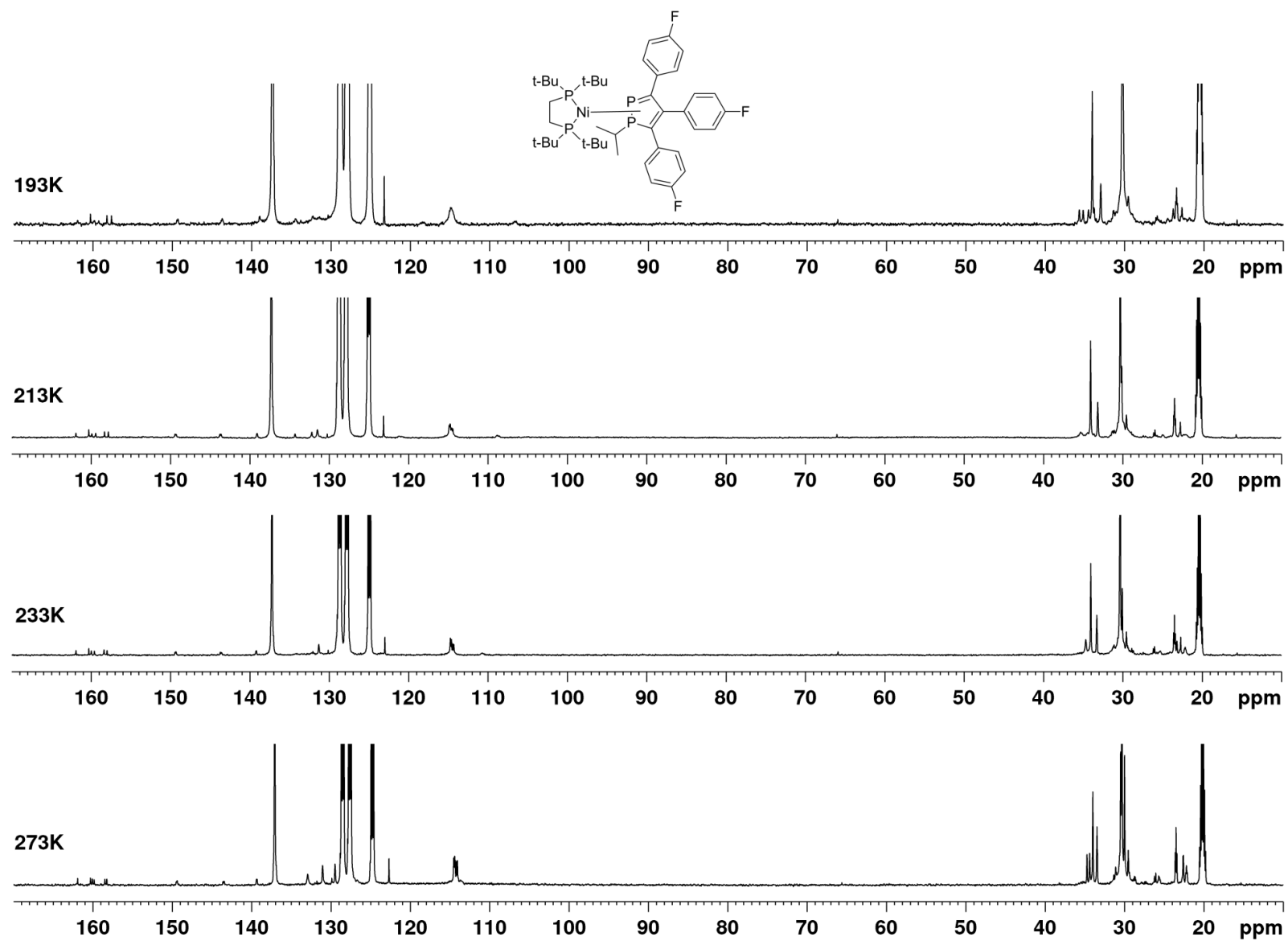


Рисунок П44. Эволюция $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ спектра комплекса **221** с температурой в толуоле

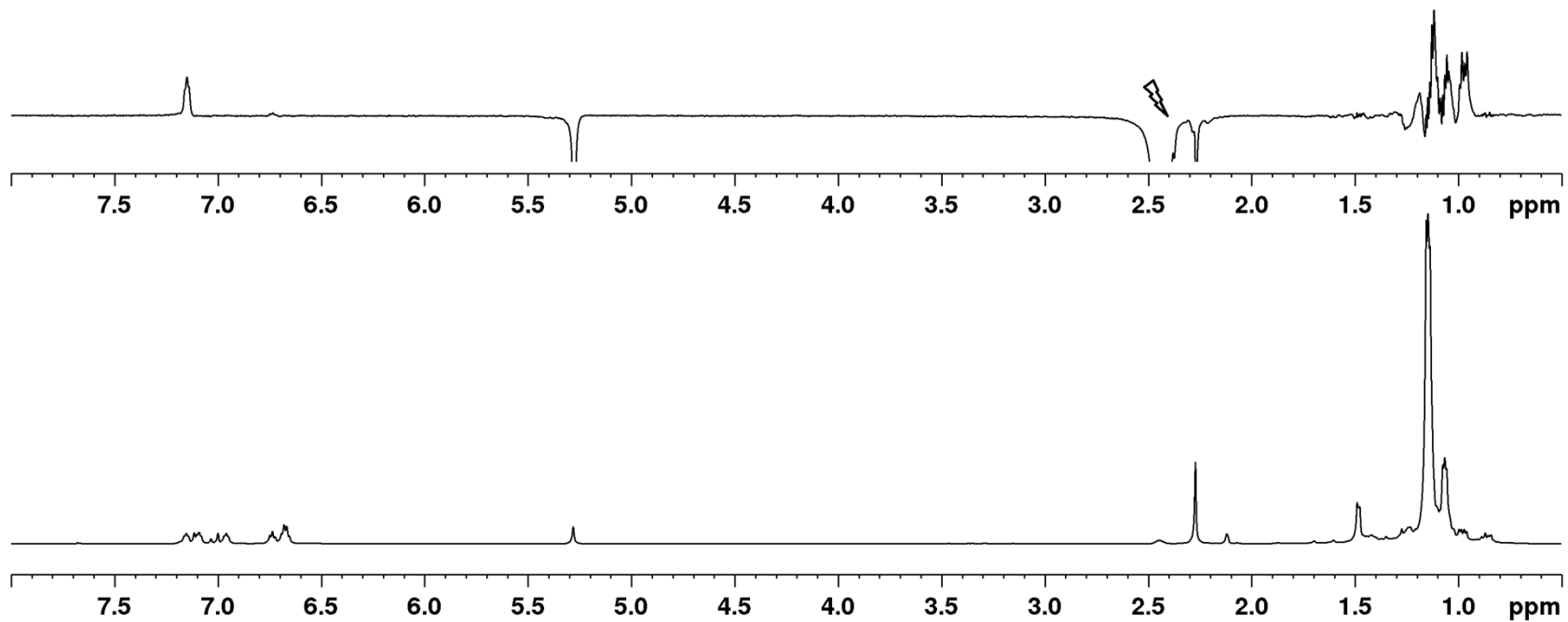


Рисунок П45. ^1H и DPGNOE спектр комплекса **221** в толуоле ($T=303\text{K}$).

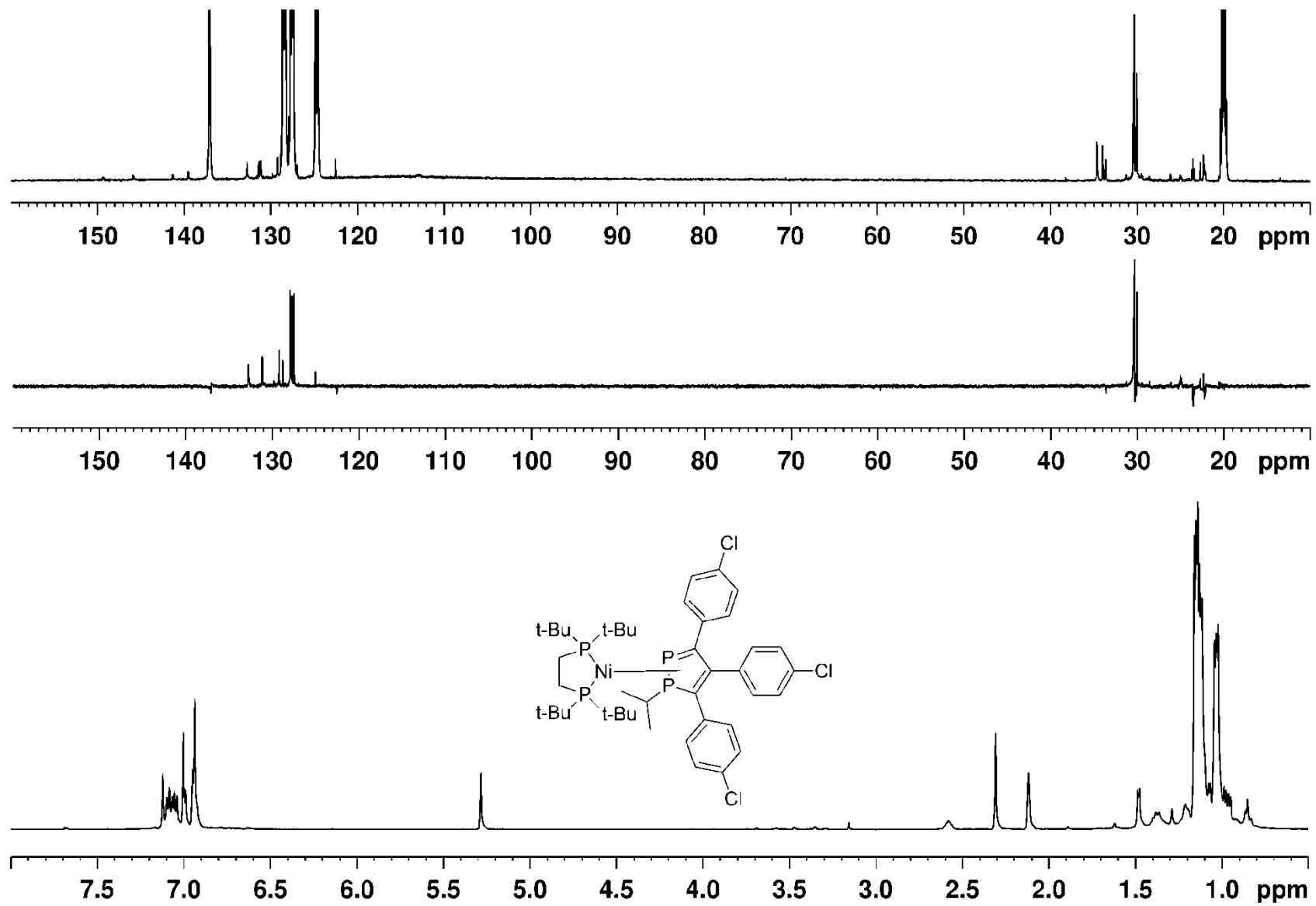


Рисунок П46. ^1H , DEPT и $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ ЯМР спектр комплекса 222 в толуоле ($T=303\text{K}$).

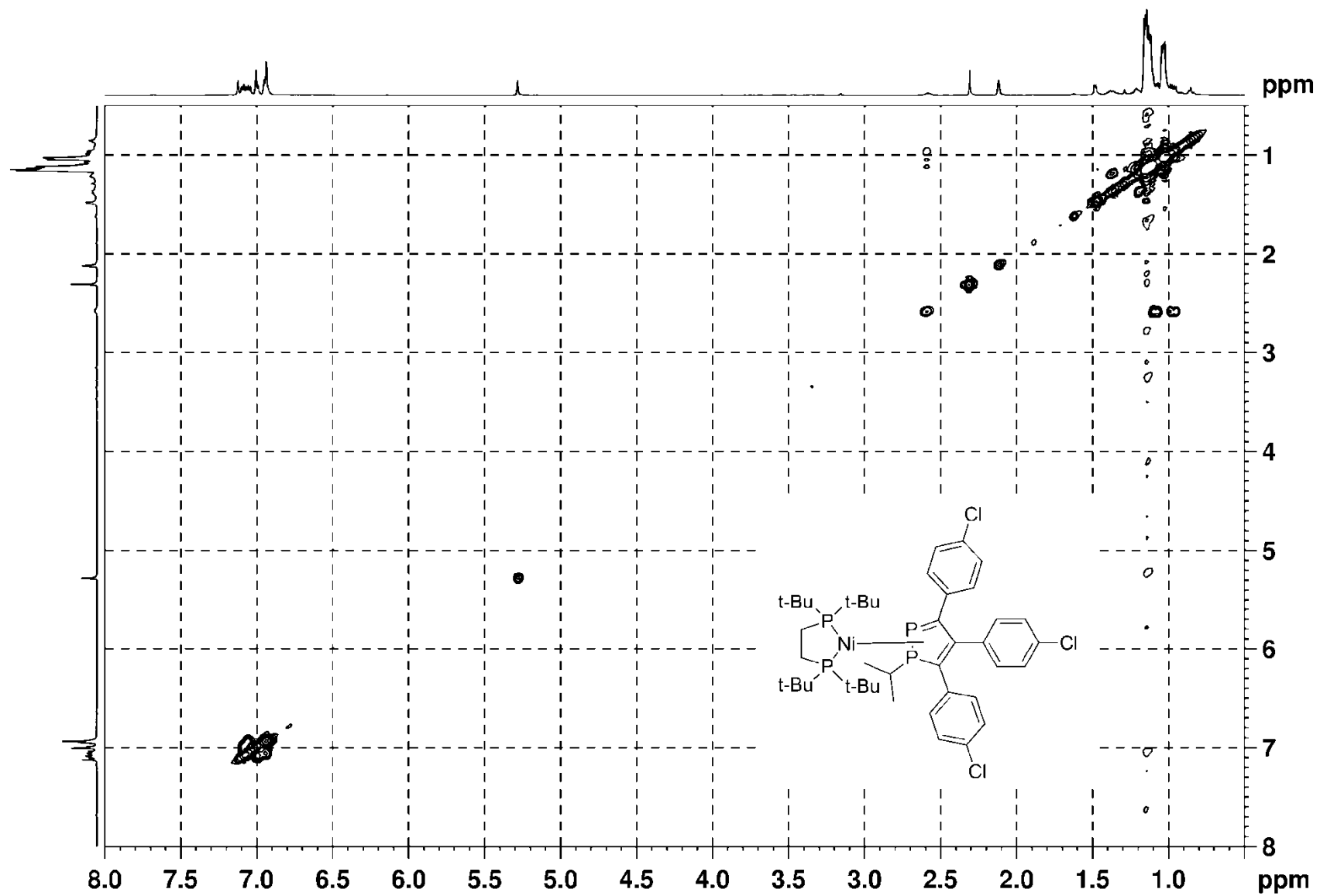


Рисунок П47. ^1H - ^1H COSY ЯМР спектр комплекса **222** в толуоле ($T=303\text{K}$).

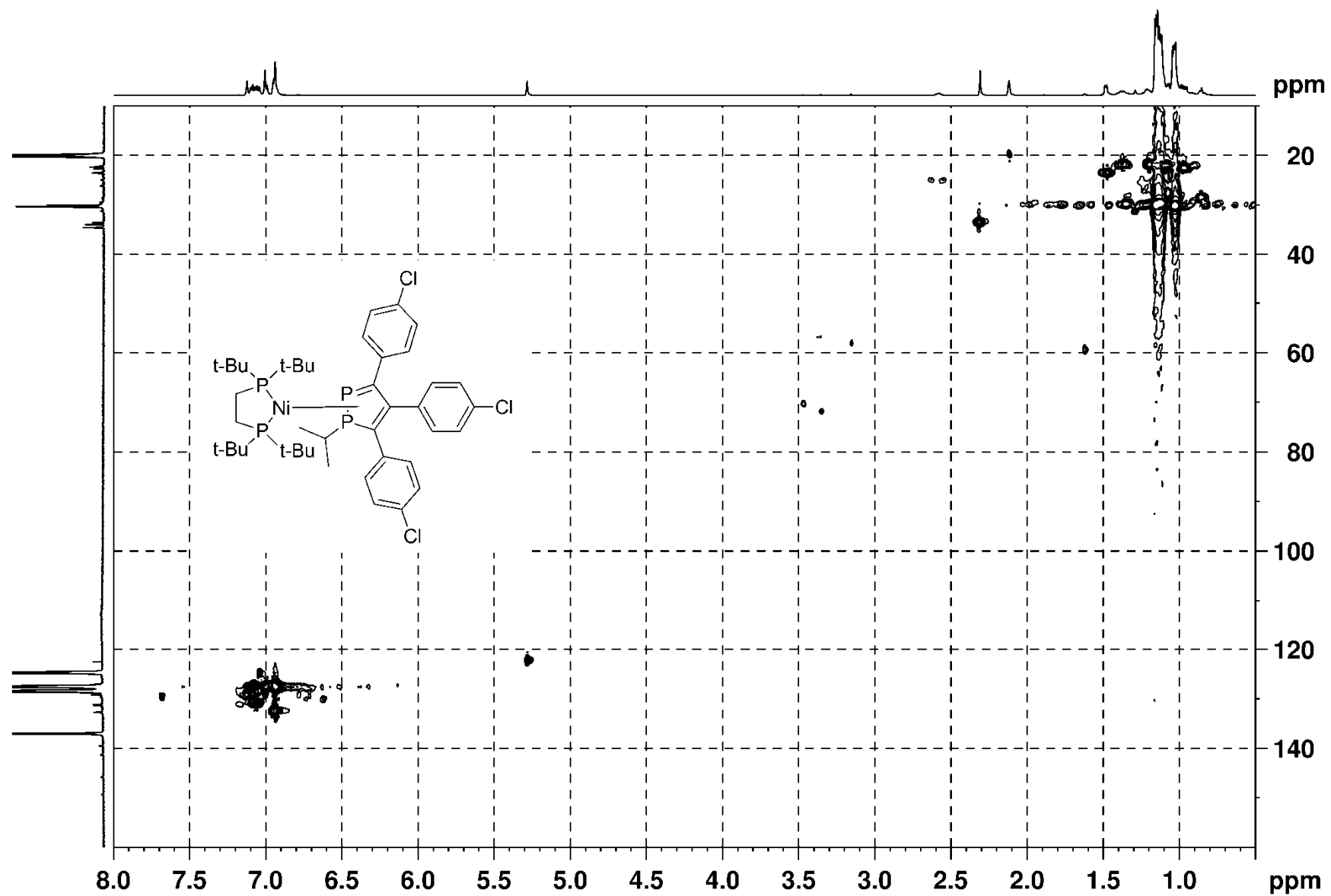


Рисунок П48. ^1H - ^{13}C HSQC ЯМР спектр комплекса **222** в толуоле ($T=303\text{K}$).

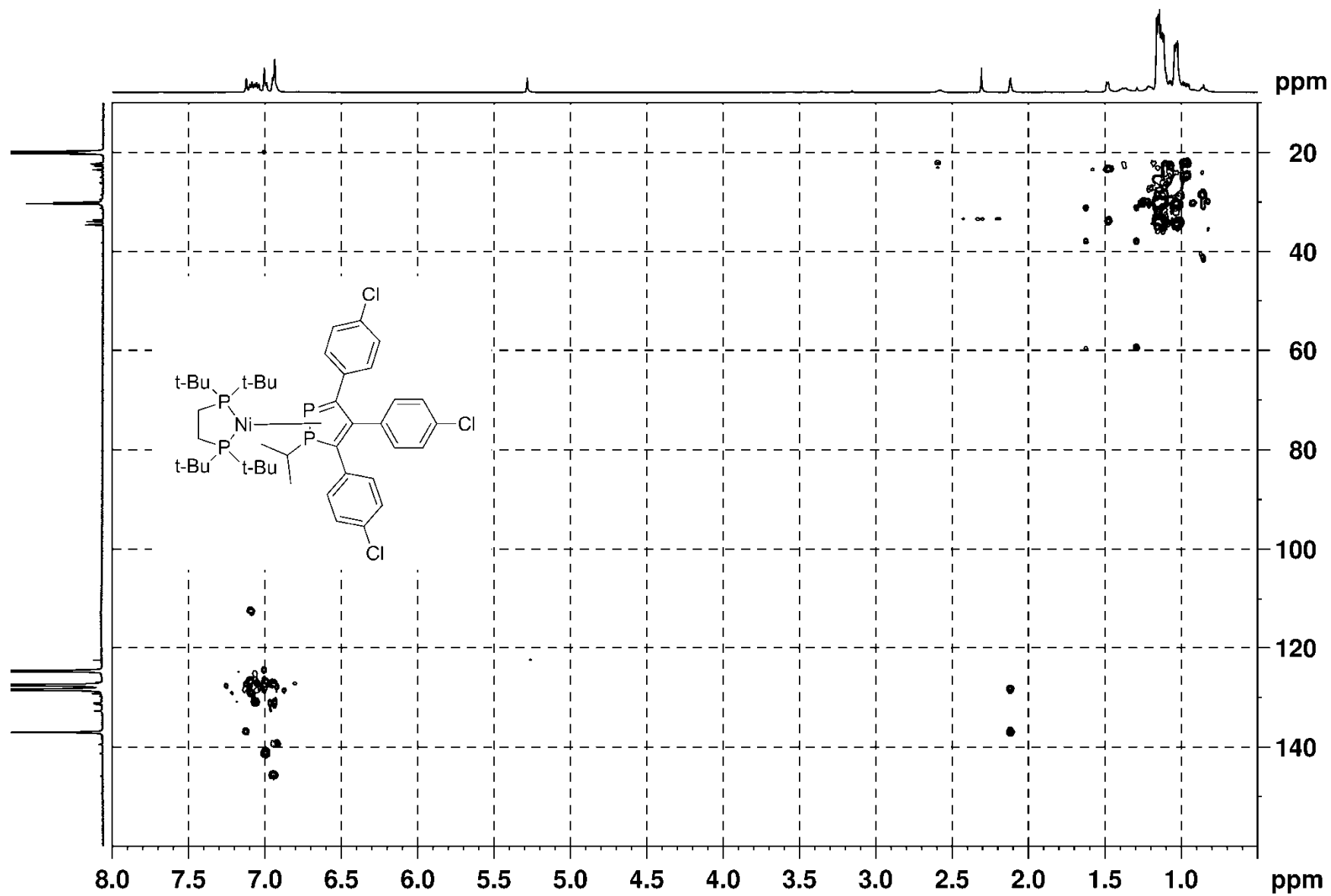


Рисунок П49. ^1H - ^{13}C HMBC ЯМР спектр комплекса **222** в толуоле ($T=303\text{K}$).

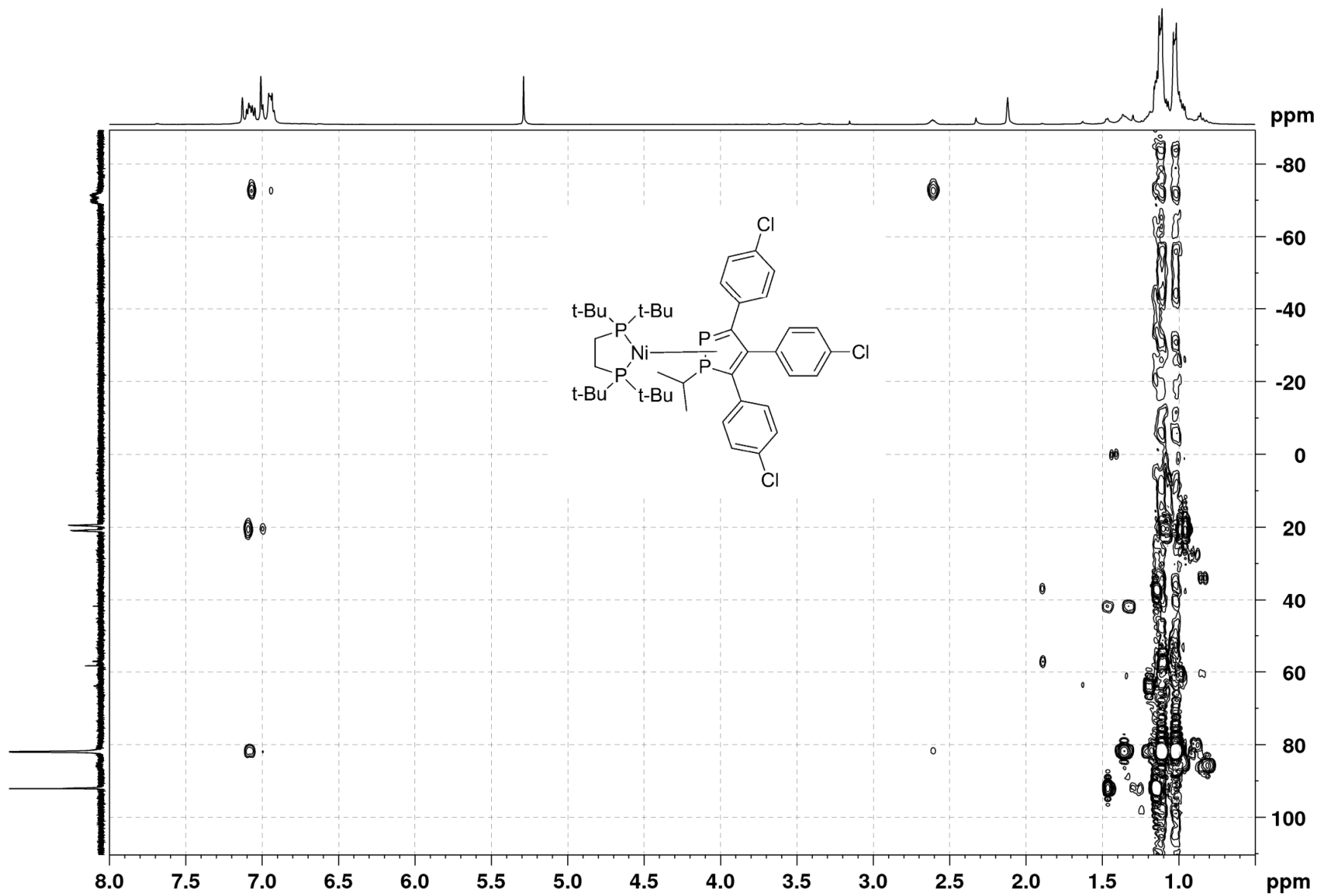


Рисунок П50. ^1H - ^{31}P НМВС ЯМР спектр комплекса **222** в толуоле ($T=293\text{K}$).

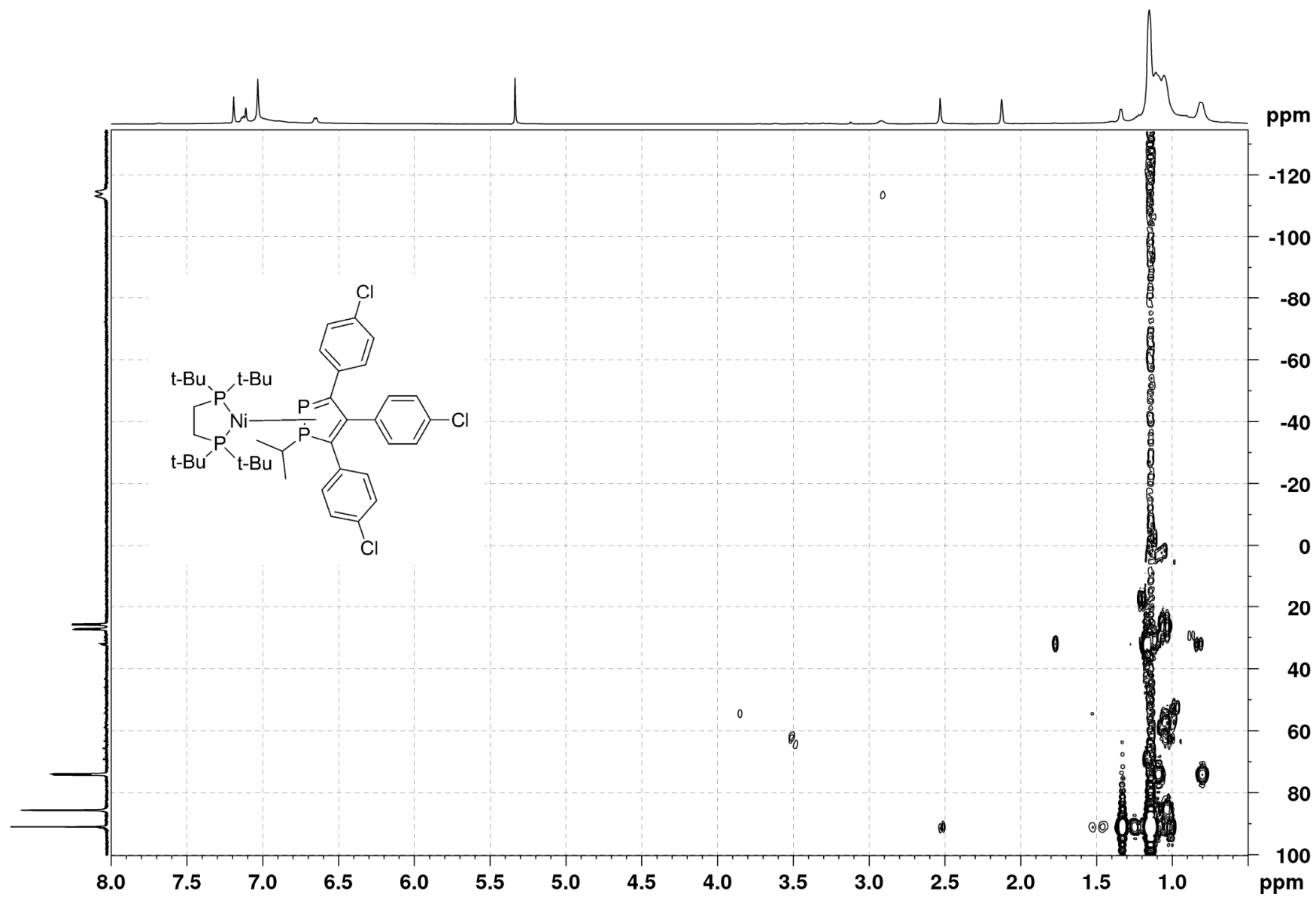


Рисунок П51. ^1H - ^{31}P HMBC ЯМР спектр комплекса **222** в толуоле ($T=203\text{K}$).

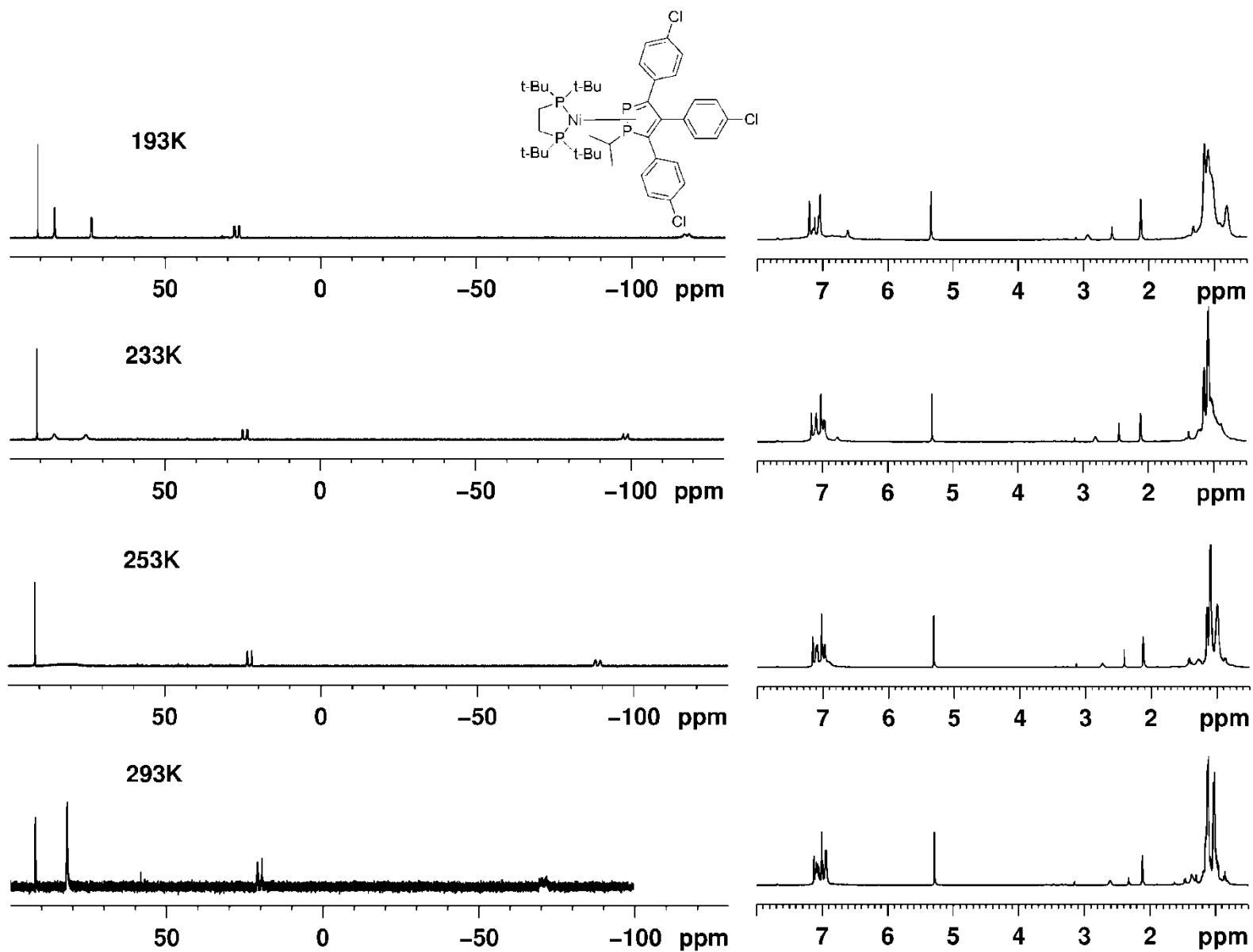


Рисунок П52. Эволюция ^1H , $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ спектра комплекса **222** с температурой в толуоле.

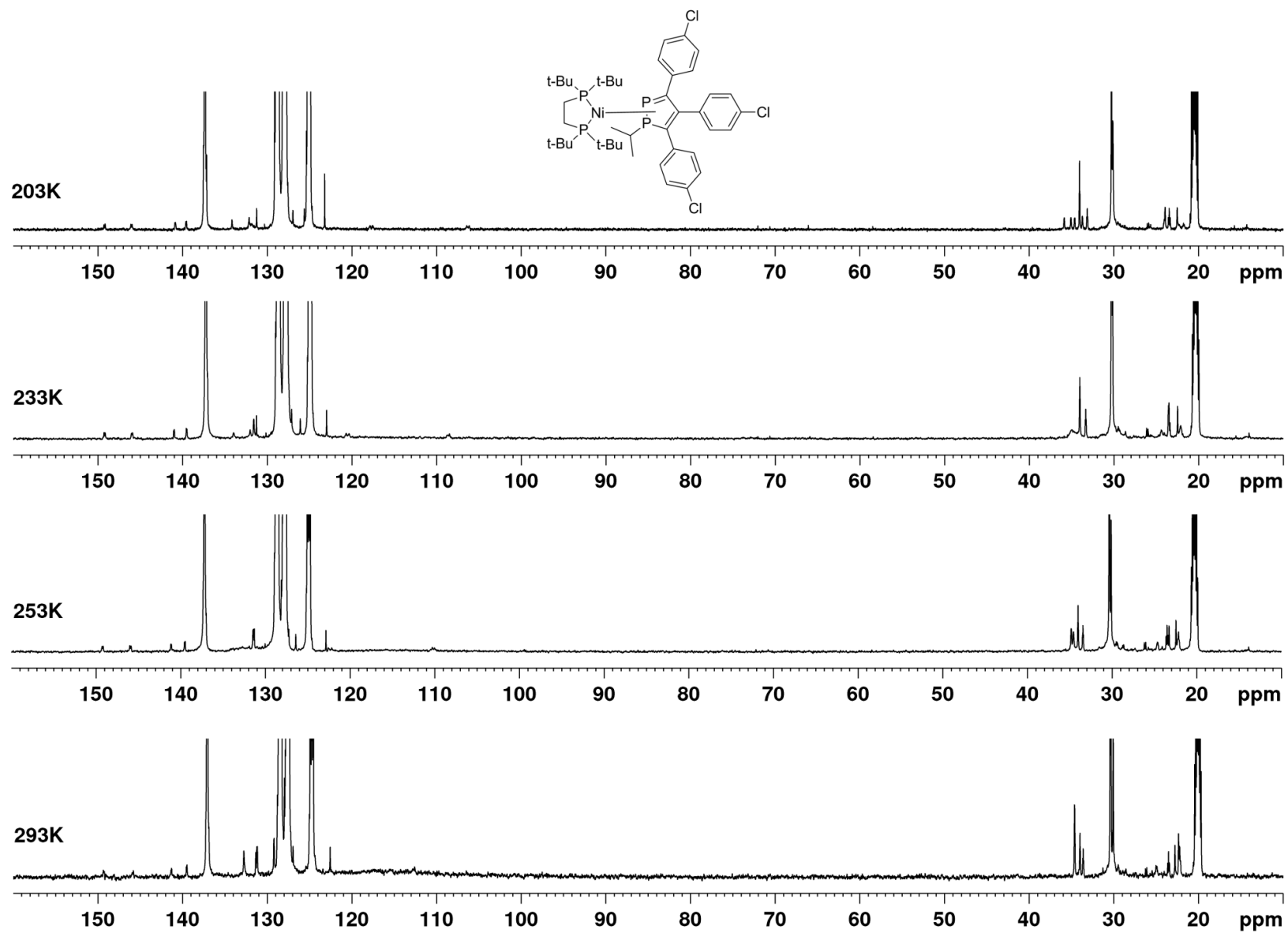


Рисунок П53. Эволюция $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ спектра комплекса **222** с температурой в толуоле.

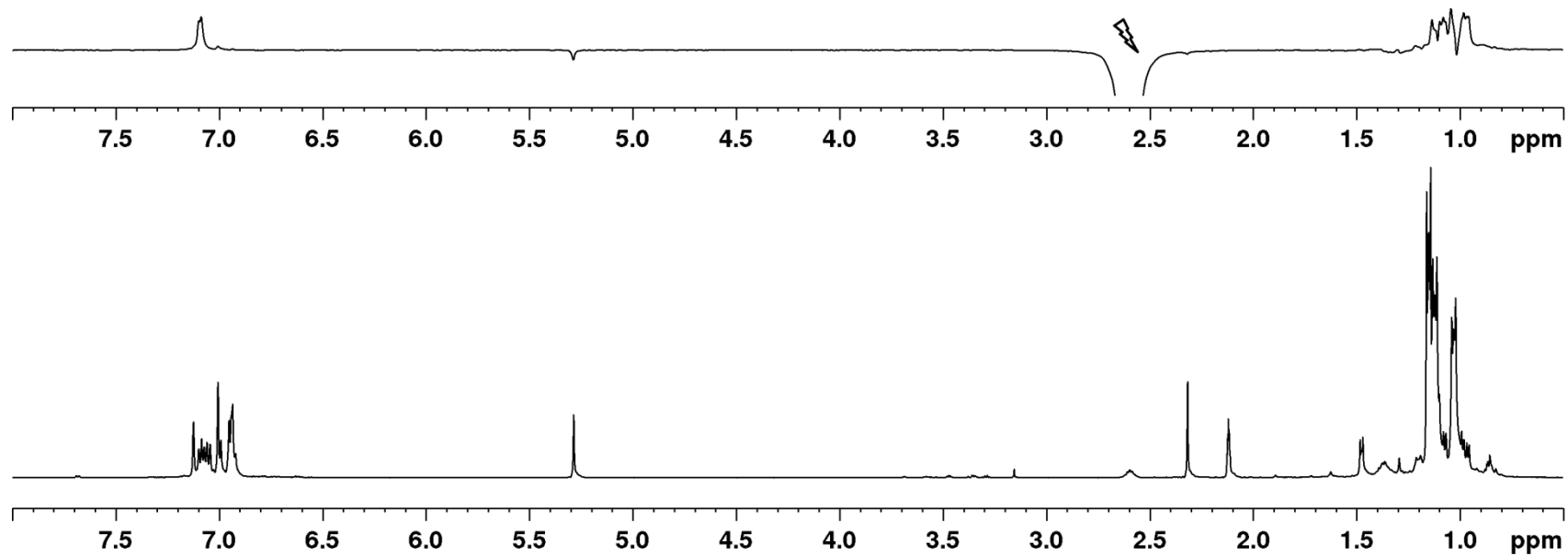


Рисунок П54. ^1H и DPGNOE спектр комплекса **222** в толуоле ($T=303\text{K}$).

Список литературы:

- П1. Berning D. E. Relative hydride, proton, and hydrogen atom transfer abilities of [HM(diphosphine)₂]PF₆ complexes (M= Pt, Ni) / D. E. Berning, B. C. Noll, D. L. DuBois // *J. Am. Chem. Soc.* – V. 121 (49). – 1999. – P. 11432–11447.
- П2. Pörschke K. R. Tris(phosphan)-Nickel(0)-Ethen-Komplexe (dmpe)(PR₃)Ni(C₂H₄). Molekülstruktur des (dmpe)(PO₃)Ni(C₂H₄) / K. R. Pörschke, R. Mynott, C. Krüger, M. J. Romao // *Z. Naturforsch. B Chem. Sci.* – V. 39 (8). – 1984. – P. 1076–1081.
- П3. Fischbach A. β-Phosphinoethylboranes as ambiphilic ligands in Nickel - methyl complexes / A. Fischbach, P. R. Bazinet, R. Waterman, T. D. Tilley // *Organometallics*. – V. 27 (6). – 2008. – P. 1135–1139.
- П4. Eckert N. A. Methyl transfer from methylcobaloxime to (triphos)Ni(PPh₃): Relevance to the mechanism of acetyl coenzyme A synthase / N. A. Eckert, W. G. Dougherty, G. P. Yap, C. G. Riordan // *J. Am. Chem. Soc.* – V. 129 (30). – 2007. – P. 9286–9287.
- П5. Kitto H. J. Synthesis, structure, and electrochemistry of di- and zerovalent nickel, palladium, and platinum monomers and dimers derived from an e-ntiopure (S, S)-tetra(tertiary phosphine) / H. J. Kitto, A. D. Rae, R. D. Webster, A. C. Willis, S. B. Wild // *Inorg. Chem.* – V. 46 (19). – 2007. – P. 8059–8070.
- П6. Yang J. Y. Reduction of oxygen catalyzed by nickel diphosphine complexes with positioned pendant amines / J. Y. Yang, R. M. Bullock, W. G. Dougherty, W. S. Kassel, B. Twamley, D. L. DuBois, M. R. DuBois // *Dalton Trans.* – V. 39 (12). – 2010. – P. 3001–3010.
- П7. Smith S. E. Reversible electrocatalytic production and oxidation of hydrogen at low overpotentials by a function-mimicking hydrogenase / S. E. Smith, J. Y. Yang, D. L. DuBois, R. M. Bullock // *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* – V. 51 (13). – 2012. – P. 3152–3155.
- П8. Elschenbroich C. Tetrakis (η¹-phospha-benzene) nickel / C. Elschenbroich, M. Nowotny, A. Behrendt, W. Massa, S. Wocadlo // *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* – V. 31 (10). – 1992. – P. 1343–1345.
- П9. LeFloch P. E. Use of 2, 2'-Biphosphinines for the Stabilization of Reduced Transition Metal Species: Electrochemical Reduction of Bis(2, 2'-biphosphinine)nickel(0) / P. E. LeFloch, L. Ricard, F. Mathey, A. Jutand, C. Amatore // *Inorg. Chem.* – V. 34 (1). – 1995. – P. 11–12.
- П10. Scherer O. J. Chelate Ligand-Controlled η¹-η² Change of Coordination in Amino(imino)phosphane Ligands and Their Conversion into a Nickelazadiphosphetidine / O. J. Scherer, R. Walter, W. S. Sheldrick // *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* – V. 24 (6). – 1985. – P. 525–526.

II11. Ganushevich Y. S. Nickel Phosphanido Hydride Complex: An Intermediate in the Hydrophosphition of U-ctivated Alkenes by Primary Phosphine / Y. S. Ganushevich, V. A. Miluykov, F. M. Polyancev, S. K. Latypov, P. Lönnecke, E. Hey-Hawkins, D. G. Yakhvarov, O. G. Sinyashin // *Organometallics*. – V. 32 (14). – 2013. – P. 3914–3919.

II12. Latypov S. K. Mechanism of intramolecular transformations of nickel phosphanido hydride complexes / S. K. Latypov, F. M. Polyancev, Y. S. Ganushevich, V. A. Miluykov, O. G. Sinyashin // *Dalton Trans.* – V. 45 (5). – 2016. – P. 2053–2059.

II13. Walther B. Unexpected reaction of $[\text{Ni}(\text{CO})_{4-n}(\text{R}_2\text{PCl})_n]$ ($n=1, 2$, $\text{R} = \text{Bu}^t, \text{Cy}, \text{Ph}$) with $^-2$ $[\text{Fe}_2(\text{CO})_8]$. Synthesis and electronic structure of the anions $[\text{Fe}_2(\mu\text{-CO})(\text{CO})_6(\mu\text{-Pr}_2)]^-$ and their reactions with H^+ and $[\text{M}(\text{PPh}_3)]^+$ ($\text{M} = \text{Cu}, \text{Ag}, \text{Au}$) / B. Walther, H. Hartung, H. C. Böttcher, U. Baumeister, U. Böhlend, J. Reinhold, J. Sieler, J. Ladriere, H. M. Schiebel // *Polyhedron*. – V. 10 (20–21). – 1991. – P. 2423–2435.

II14. Melaimi M. Syntheses of a 2, 6-bis-(methylphospholyl) pyridine ligand and its cationic Pd(II) and Ni(II) complexes-application in the palladium-catalyzed synthesis of arylboronic esters / M. Melaimi, C. Thoumazet, L. Ricard, P. Le Floch // *J. Organomet. Chem.* – V. 689 (19). – 2004. – P. 2988–2994.

II15. Latypov S. Conformatio-l A-lysis of P, N-Containing Eight-Membered Heterocycles and Their Pt/Ni Complexes in Solution / S. Latypov, A. Strelnik, A. Balueva, Y. Spiridonova, A. Karasik, O. Sinyashin // *Eur. J. Inorg. Chem.* – V. 7. – 2016. – P. 1068–1084.

II16. Dartigueve M. Stereochemically nonrigid pentacoordite nickel(II) complexes. X-ray structure of bromotetrakis (trimethylphosphine) nickel(II) tetrafluoroborate and the solution study of $[\text{NiX}(\text{PMe}_3)_4]\text{BF}_4$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) / M. Dartigueve, Y. Dartigueve, A. Gleizes, C. Saint-Joly, J. Galy, P. Meier, A. E. Merbach // *Inorg. Chem.* – V. 17 (12). – 1978. – P. 3503–3512.

II17. Mora G. Synthesis, X-ray, and electronic structures of a new nickel dibromide complex. Activity in the regioselective catalyzed dimerization of ethylene into 1-butene / G. Mora, S. Van Zutphen, C. Klemps, L. Ricard, Y. Jean, P. Le Floch // *Inorg. Chem.* – V. 46 (24). – 2007. – P. 10365–10371.

II18. Hwang S. J. Halogen photoelimitation from monomeric nickel(III) complexes enabled by the secondary coordination sphere / S. J. Hwang, B. L. Anderson, D. C. Powers, A. G. Maher, R. G. Hadt, D. G. Nocera // *Organometallics*. – V. 34 (19). – 2015. – P. 4766–4774.

II19. Bertini I., Luchit C., Parigi G. *Solution NMR of Paramagnetic Molecules: Applications to Metallobiomolecules and Models*, Elsevier: Amsterdam, 2001.

II20. La Mar G. N., Horrocks W., Holm R. H., Eds. *NMR of paramagnetic molecules: principles and applications*, Academic press: New York, 1973.

II21. Bertini I. Magnetic susceptibility in paramagnetic NMR / I. Bertini, C. Luchit, G. Parigi // *Prog. Nucl. Magn. Reson. Spectrosc.* – V. 40 (3). – 2002. – P. 249–273.

II22. Schäfer H. Übergangsmetallphosphidokomplexe, III [1] Neuartige Nickel-Phosphor-Drei- und Vierringkomplexe/Transition Metal Phosphido Complexes, III [1] Novel Nickel Phosphorus Three-, and Four-Membered Ring Complexes. / H. Schäfer // *Z. Naturforsch. B* – V. 34 (10). – 1979. – P. 1358–1361.

II23. Gómez-Ruiz S. Oxidative cleavage of tetraaryltetraphosphane-1, 4-diides by Ni(II) and Pd(II): formation of unusual Ni⁰ and Pd⁰ diaryldiphosphene complexes / S. Gómez-Ruiz, E. Hey-Hawkins // *Dalton Trans.* – V. 48. – 2007. – P. 5678–5683.

II24. Goesmann H. Reaktionen von ^tBu₂P–P=P(Me)^tBu₂ mit (Et₃P)₂NiCl₂ und [η^2 -C₂H₄]₂Ni(PEt₃)₂] / H. Goesmann, E. Matern, J. Olkowska-Oetzel, J. Pikies, G. Fritz // *Z. Anorg. Allg. Chem.* – V. 627 (6). – 2001. – P. 1181–1184.

II25. Cowley A. H. Synthesis and structure of an η^2 -phosphaalkene nickel complex / A. H. Cowley, R. A. Jones, C. A. Stewart, A. L. Stuart, J. L. Atwood, W. E. Hunter, H. M. V. Zhang // *J. Am. Chem. Soc.* – V. 105 (11). – 1983. – P. 3737–3738.

II26. Schisler A. Sodium Tetra-tert-butylcyclopentaphosphanide: Synthesis, Structure, and Unexpected Formation of a Nickel(0) Tri-tert-butylcyclopentaphosphene Complex / A. Schisler, P. Lönnecke, U. Huniar, R. Ahlrichs, E. Hey-Hawkins // *Angew. Chem. Int. Ed.* – V. 40 (22). – 2001. – P. 4217–4219.

II27. Schäfer H. Chelate-Stabilized Diphosphene and Diphosphorus Complexes of Nickel / H. Schäfer, D. Binder, D. Fenske // *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* – V. 24 (6). – 1985. – P. 522–524.

II28. Schäfer H. Übergangsmetallphosphidokomplexe. XV. (DRPE)Ni-Komplexe mit PH-haltigen η^2 -koordinierten Diphosphenliganden und die Diphosphorkomplexe [(DRPE)Ni]₂P₂ / H. Schäfer, D. Binder // *Z. Anorg. Allg. Chem.* – V. 557 (1). – 1988. – P. 45–58.

II29. Fenske D. The Reaction of [2, 3-bis(diphenylphosphino)-N-methylmaleimide]nickel(II) Chloride with PhE(SiMe₃)₂ (E= P, As) / D. Fenske, K. Merzweiler // *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* – V. 23 (8). – 1984. – P. 635–637.

II30. Jones R. A. Reactions of coordinated ligands: coupling of two diphosphenes (P=P) at a metal center to give a coordinated phosphometalocyclopentane. Synthesis and X-ray structure of cyclic (t-BuPP-t-Bu)Ni(t-BuP-t-BuP-t-BuP-t-BuP): a square-planar Ni(II) geometry imparted by sterically demanding ligands / R. A. Jones, M. H. Seeberger, B. R. Whittlesey // *J. Am. Chem. Soc.* – V. 107 (22). – 1985. – P. 6424–6426.

II31. Melenkivitz R. Monomeric phosphido and phosphinidene complexes of nickel / R. Melenkivitz, D. J. Mindiola, G. L. Hillhouse // *J. Am. Chem. Soc.* – V. 124 (15). – 2002. – P. 3846–3847.

II32. Latypov S. K. Quantum chemical calculations of ^{31}P NMR chemical shifts: scopes and limitations / S. K. Latypov, F. M. Polyancev, D. G. Yakhvarov, O. G. Sinyashin // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – V. 17. – 2015. – P. 6976–6987.

II33. Schaub T. Nickel(0) Complexes of N-Alkyl-Substituted N-Heterocyclic Carbenes and Their Use in the Catalytic Carbon – Carbon Bond Activation of Biphenylene / T. Schaub, M. Backes, U. Radius // *Organometallics.* – V. 25 (17). – 2006. – P. 4196–4206.

II34. Schaub T. Efficient C – F and C – C Activation by a Novel N-Heterocyclic Carbene–Nickel (0) Complex / T. Schaub, U. Radius // *Chem. Eur. J.* – V. 11 (17). – 2005. – P. 5024–5030.

II35. Hatnean J. A. Carbon– Hydrogen Bond Oxidative Addition of Partially Fluorinated Aromatics to a $\text{Ni}(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2$ Synthon: The Influence of Steric Bulk on the Thermodynamics and Kinetics of C–H Bond Activation / J. A. Hatnean, R. Beck, J. D. Borrelli, S. A. Johnson // *Organometallics.* – V. 29 (22). – 2010. – P. 6077–6091.

II36. Langer J. Nickelacyclic carboxylates derived from 3-hexyne and CO_2 and their application in the synthesis of a new muconic acid derivative / J. Langer, H. Görls, D. Walther // *Polyhedron.* – V. 32 (1). – 2012. – P. 60–67.

II37. Pörschke K. R. Neue Bis(phosphan)-nickel(0)-alkin-Komplexe/New Bis(phosphane)-nickel(0)-alkyne Complexes / K. R. Pörschke, R. Mynott, K. Angermund, C. Krüger // *Zeitschrift für Naturforschung B.* – V. 40 (2). – 1985. – P. 199–209.

II38. Bartik T. Synthesis and characterization of bis(phosphine)nickel(0) complexes containing nonsymmetrically substituted acetylenes / T. Bartik, B. Happ, M. Iglewsky, H. Bandmann, R. Boese, P. Heimbach, T. Hoffmann, E. Wenschuh // *Organometallics.* – V. 11 (3). – 1992. – P. 1235–1241.

II39. Rosenthal U. Zum Substituenteneinfluß in neuen Ni(0)-Butadiin-Komplexen/On the Influence of Substituents in New Ni(0) Butadiyne Complexes / U. Rosenthal, S. Pulst, P. Arndt, W. Baumann, A. Tillack, R. Kempe // *Zeitschrift für Naturforschung B.* – V. 50 (3). – 1995. – P. 377–384.

II40. Yamasaki R. Ni-Catalyzed [4+3+2] Cycloaddition of Ethyl Cyclopropylideneacetate and Dienynes: Scope and Mechanistic Insights / R. Yamasaki, M. Ohashi, K. Maeda, T. Kitamura, M. Nakagawa, K. Kato, T. Fujita, R. Kamura, K. Kinoshita, H. Masu, I. Azumaya, S. Ogoshi, S. Saito // *Chem. Eur. J.* – V. 19 (10). – 2013. – P. 3415–3425.

Π41. Rosenthal U. Zum Ligandeeinfluss in neuen Ni (0)-Komplexen disubstituierter Butadiyne/On the Influence of Ligands in New Ni (0) Complexes of Disubstituted Butadiynes / U. Rosenthal, S. Pulst, P. Arndt, W. Baumann, A. Tillack, R. Kempe // *Zeitschrift für Naturforschung B*. – V. 50 (3). – 1995. – P. 368–376.

Π42. Bennett M. A. Synthesis and Reactions of Nickel (0) η^2 -Cyclohexyne Complexes and X-ray Crystal Structure of $\text{Ni}(\eta^2\text{-C}_6\text{H}_8)((\text{C}_6\text{H}_{11})_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{P}(\text{C}_6\text{H}_{11})_2)$ / M. A. Bennett, J. A. Johnson, A. C. Willis // *Organometallics*. – V. 15 (1). – 1996. – P. 68–74.

Π43. Retbøll M. Preparation of Benzyne Complexes of Group 10 Metals by Intramolecular Suzuki Coupling of ortho-Metalated Phenylboronic Esters: Molecular Structure of the First Benzyne-Palladium(0) Complex / M. Retbøll, A. J. Edwards, A. D. Rae, A. C. Willis, M. A. Bennett, E. Wenger // *J. Am. Chem. Soc.* – V. 124 (28). – 2002. – P. 8348–8360.

Π44. Pulst S. Formation of the first heterobimetallic phosphido-bridged σ - π -acetylide complex $[(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Ti}(\mu\text{-}\sigma, \eta^2\text{-C}\equiv\text{CPh})(\mu\text{-PPh}_2)\text{Ni}(\text{PPh}_3)]$ by cleavage of the central C–C single bond in $\text{PhC}\equiv\text{C}\text{-C}\equiv\text{CSiMe}_3$ and of the P–C bond in Ph_3P , and coupling of the fragments to $\text{PhC}\equiv\text{CSiMe}_3$ / S. Pulst, P. Arndt, W. Baumann, A. Tillack, R. Kempe, U. Rosenthal // *J. Chem. Soc. Chem. Comm.* – V. 17. – 1995. – P. 1753–1754.

Π45. Edelbach B. L. Catalytic Carbon–Carbon Bond Activation and Functionalization by Nickel Complexes / B. L. Edelbach, R. J. Lachicotte, W. D. Jones // *Organometallics*. – V. 18 (20). – 1999. – P. 4040–4049.

Π46. Bonrath W. Mono- and Dinuclear Nickel(0) Complexes of Butadiyne / W. Bonrath, K. R. Pörschke, G. Wilke, K. Angermund, C. Krüger // *Angew. Chem. Int. Ed. Eng.* – V. 27 (6). – 1988. – P. 833–835.

Π47. Minami Y. Highly Chemoselective Carbon–Carbon σ -Bond Activation: Nickel/Lewis Acid Catalyzed Polyfluoroarylcyanation of Alkynes / Y. Minami, H. Yoshiyasu, Y. Nakao, T. Hiyama // *Angew. Chem.* – V. 125 (3). – 2013. – P. 917–921.

Π48. Ruhland K. Cleavage of Unstrained $\text{C}(\text{sp}^2)\text{-C}(\text{sp}^2)$ Single Bonds with Ni(0) Complexes Using Chelating Assistance / K. Ruhland, A. Obenhuber, S. D. Hoffmann // *Organometallics*. – V. 27 (14). – 2008. – P. 3482–3495.

Π49. Staudaer N. D. Synthesis, mechanism of formation, and catalytic activity of Xantphos nickel π -complexes / N. D. Staudaer, R. M. Stolley, J. Louie // *ChemComm.* – V. 50 (98). – 2014. – P. 15577–15580.

Π50. Chan W. Y. Toward highly metallized polymers: Synthesis and characterization of silicon-bridged [1]ferrocenophanes with pendent cluster substituents / W. Y. Chan, A. Berenbaum,

S. B. Clendenning, A. J. Lough, I. Manners // *Organometallics*. – V. 22 (19). – 2003. – P. 3796–3808.

II51. Sgro M. J. Synthesis and exchange reactions of Ni-dimine-COD, acetylene and olefin complexes / M. J. Sgro, D. W. Stephan // *Dalton Trans.* – V. 39 (25). – 2010. – P. 5786–5794.

II52. Walther D. Bis(tetramethylbutynediol)nickel(0), the first pure monoalkyne complex of nickel and its chemistry / D. Walther, A. Schmidt, T. Klettke, W. Imhof, H. Görls // *Angew. Chem. Int. Ed. Eng.* – V. 33 (13). – 1994. – P. 1373–1376.

II53. Rosenthal U. Darstellung und eigenschaften des komplexes (dipy) Ni (η^2 -PhC₂SiMe₃). Zur korrelation struktureller bindungsparameter mit IR-und NMR-spektroskopischen daten in übergangsmetall-alkin-komplexen / U. Rosenthal, C. Nauck, P. Arndt, S. Pulst, W. Baumann, V. V. Burlakov, H. Görls // *J. Organomet. Chem.* – V. 484 (1–2). – 1994. – P. 81–87.

II54. Braga D. From alkynols to alkynol complexes. A molecular assembly study / D. Braga, F. Grepioni, D. Walther, K. Heubach, A. Schmidt, W. Imhof, H. Görls, T. Klettke // *Organometallics*. – V. 16 (22). – 1997. – P. 4910–4919.

II55. Walther D. Homoleptische Alkin—Nickel(0) Komplexe: Kombination von Nickel(0) Zentren mit Alkynylsilanen R_n¹Si(-C≡C-R₂)_{4-n} zu nickelorganischen Analoga von Siloxanen / D. Walther, T. Klettke, H. Görls, W. Imhof // *J. Organomet. Chem.* – V. 534 (1–2). – 1997. – P. 129–137.

II56. Rosenthal U. Pyridine-based mono(ligand)nickel(0) complexes of 1,6-heptadiene,1-phenyl-2-trimethylsilyl-acetylene, and 1,4-bis(trimethylsilyl)-1,3-butadiyne / U. Rosenthal, S. Pulst, R. Kempe, K. R. Pörschke, R. Goddard, B. Proft // *Tetrahedron*. – V. 54 (7). – 1998. – P. 1277–1287.

II57. Weng Z. Stabilization of nickel(0) by hemilabile P, N-ferrocene ligands and their ethylene oligomerization activities / Z. Weng, S. Teo, T. A. Hor // *Organometallics*. – V. 25 (20). – 2006. – P. 4878–4882.

II58. Hao J. On the Stability of a POC_{sp3}OP-Type Pincer Ligand in Nickel(II) Complexes / J. Hao, B. Mougang-Soumé, B. Vabre, D. Zargarian // *Angew. Chem.* – V. 126 (12). – 2014. – P. 3282–3286.

II59. Ferrara J. D. Synthesis and characterization of the first transition metal complex of 1, 2:5, 6:9, 10-tribenzocyclododeca-1, 5, 9-triene-3,7,11-triyne / J. D. Ferrara, C. Tessier-Youngs, W. J. Youngs // *J. Am. Chem. Soc.* – V. 107 (23). – 1985. – P. 6719–6721.

II60. Guo L. Planar Silicon and Germanium Heterocyclotriynes and Their Isomorphous Nickel (0) Complexes / L. Guo, J. D. Bradshaw, D. B. McConville, C. A. Tessier, W. J. Youngs // *Organometallics*. – V. 16 (8). – 1997. – P. 1685–1692.

Π61. Brun S. Nickel(0) Complexes of Acyclic Polyunsaturated Aza Ligands / S. Brun, O. Torres, A. Pla-Quintana, A. Roglans, R. Goddard, K. R. Pörschke // *Organometallics*. – V. 32 (6). – 2013. – P. 1710–1720.

Π62. Nelson D. J. Methoxy-functionalized N-heterocyclic carbenes / D. J. Nelson, A. Collado, S. Manzini, S. Meiries, A. M. Slawin, D. B. Cordes, S. P. Nolan // *Organometallics*. – V. 33 (8). – 2014. – P. 2048–2058.

Π63. Silva L. C. Synthesis, structure, and solution dynamics of neutral allylnickel complexes of N-heterocyclic carbenes / L. C. Silva, P. T. Gomes, L. F. Veiros, S. I. Pascu, M. T. Duarte, S. Namorado, J. R. Ascenso, A. R. Dias // *Organometallics*. – V. 25 (18). – 2006. – P. 4391–4403.

Π64. Langer J. Saturated and unsaturated nickelalactones with N-heterocyclic carbene ligands: Synthesis and structures / J. Langer, D. Walther, H. Görls // *J. Organomet. Chem.* – V. 691 (23). – 2006. – P. 4874–4881.

Π65. Brendel M. Bis-NHC Chelate Complexes of Nickel(0) and Platinum (0) / M. Brendel, C. Braun, F. Rominger, P. Hofmann // *Angew. Chem. Int. Ed.* – V. 53 (33). – 2014. – P. 8741–8745.

Π66. Bai G. A β -Diketiminato–Nickel(II) Synthone for Nickel(I) Complexes / G. Bai, P. Wei, D. W. Stephan // *Organometallics*. – V. 24 (24). – 2005. – P. 5901–5908.

Π67. Avent A. G. Synthesis, structures, characterization, dynamic behavior, and reactions of novel late transition metal(II) 1-azaallyls / A. G. Avent, P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, R. Sablong, J. R. Severn // *Organometallics*. – V. 23 (11). – 2004. – P. 2591–2600.

Π68. Schaub T. A diazabutadiene stabilized nickel(0) cyclooctadiene complex: synthesis, characterization and the reaction with diphenylacetylene / T. Schaub, U. Radius // *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*. – V. 632 (5). – 2006. – P. 807–813.

Π69. Nickel T. Cyclotrimerization of Ethyne on the Complex Fragment $[(\eta^1\text{-}^t\text{Bu}_2\text{PCH}_2\text{P}^t\text{Bu}_2)\text{Ni}0]$ with Formation of an η^6 -Benzene-Nickel(0) Complex / T. Nickel, R. Goddard, C. Krüger, K. R. Pörschke // *Angew. Chem. Int. Ed. Eng.* – V. 33 (8). – 1994. – P. 879–882.

Π70. Bach I. Synthesis, Structure, and Properties of $\{(^t\text{Bu}_2\text{PC}_2\text{H}_4\text{P}^t\text{Bu}_2)\text{Ni}\}_2(\mu\text{-}\eta^2\text{:}\eta^2\text{-C}_6\text{H}_6)$ and $(^t\text{Bu}_2\text{PC}_2\text{H}_4\text{P}^t\text{Bu}_2)\text{Ni}(\eta^2\text{-C}_6\text{F}_6)$ / I. Bach, K. R. Pörschke, R. Goddard, C. Kopiske, C. Krüger, A. Ruffiniska, K. Seevogel // *Organometallics*. – V. 15 (23). – 1996. – P. 4959–4966.

Π71. Schneider J. J. Bimetallische Allylkomplexe polycyclischer Kohlenwasserstoffe: Erste Beispiele aus der Übergangsmetallchemie / J. J. Schneider, D. Wolf, U. Denninger, R. Goddard, C. Krüger // *J. Organomet. Chem.* – V. 579 (1–2). – 1999. – P. 139–146.

Π72. Buchowicz W. Anion exchange in $[\text{Ni}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{R})(\text{Cl})(\text{NHC})]$. Counterion effect on the structure and catalytic activity / W. Buchowicz, Ł. Banach, J. Conder, P. A. Guńka, D. Kubicki, P. Buchalski // *Dalton Trans.* – V. 43 (15). – 2014. – P. 5847–5857.

73. Ritleng V. Half-sandwich NHC-nickel(II) complexes as pre-catalysts for the fast Suzuki coupling of aryl halides: a comparative study / V. Ritleng, A. M. Oertel, M. J. Chetcuti // *Dalton Trans.* – V. 39 (35). – 2010. – P. 8153–8160.

Π74. Abernethy C. D. Reactions of transition-metal metallocenes with stable carbenes / C. D. Abernethy, J. A. Clyburne, A. H. Cowley, R. A. Jones // *J. Am. Chem. Soc.* – V. 121 (10). – 1999. – P. 2329–2330.

Π75. Lee T. Y. Nickel-catalyzed coupling of carbon dioxide with cyclohexene oxide by well-characterized Bis(N-heterocyclic carbene) carbazolide complexes / T. Y. Lee, Y. J. Lin, Y. Z. Chang, L. S. Huang, B. T. Ko, J. H. Huang // *Organometallics.* – V. 36 (2). – 2017. – P. 291–297.

Π76. Herrmann W. A. Homoleptic chelating N-heterocyclic carbene complexes of palladium and nickel / W. A. Herrmann, J. Schwarz, M. G. Gardiner, M. Spiegler // *J. Organomet. Chem.* – V. 575 (1). – 1999. – P. 80–86.

Π77. Vinh Huynh H. Formation of Homoleptic Tetracarbene versus cis-Chelating Dicarbene Complexes of Nickel(II) and Applications in Kumada–Corriu Couplings / H. Vinh Huynh, R. Jothibasu // *Eur. J. Inorg. Chem.* – V. 2009 (13). – 2009. – P. 1926–1931.

Π78. Breitmaier E., Voelter W. Carbon-13 NMR spectroscopy: high-resolution methods and applications in organic chemistry and biochemistry. New York, USA, 1987.