

ОТЗЫВ

на автореферат диссертации Кондрашевой Светланы Андреевны «DFT-расчеты химических сдвигов ЯМР атомов ^{13}C и ^{31}P непосредственно связанных с Ni: структура и динамика комплексов на основе 1-алкил-1,2-дифосфолов», представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4. Физическая химия

Диссертационная работа Кондрашевой С.А. представляет собой комбинированное спектрально-структурное теоретическое и экспериментальное исследование низкоспиновых комплексов никеля с 1-алкил-1,2-дифосфолатами в качестве лигандов. Работа выполнена на высоком теоретическом и экспериментальном уровне. Особое внимание уделялось квантово-химическим расчетам химических сдвигов атомов ^{31}P и ^{13}C , непосредственно связанных с атомом металла, что является нетривиальной задачей, поскольку находящийся рядом металл оказывает существенное и специфическое воздействие на упомянутые химические сдвиги, которое весьма сложно спрогнозировать заранее. Автором работы были предприняты тщательные поиски ранее неизвестных протоколов расчета для решения проблемы точного расчета этих химических сдвигов. Варьировались в широком ряду как базисные наборы для расчета, так и функционалы, пригодные для решения поставленной задачи. При этом учитывалась возможность проявления динамического равновесия между низкоспиновым и высокоспиновым состояниями комплекса, которое могло обуславливать резкие отклонения наблюдаемых экспериментально химических сдвигов от рассчитанных методами квантовой химии при любом уровне используемой теории. Анализировалась также возможное влияние релятивистских эффектов, прежде всего спин-орбитального вклада, в величину рассчитываемой константы экранирования. Было показано, что нерелятивистские расчеты на уровне DFT оказались достаточными для адекватного воспроизведения химических сдвигов ^{31}P и ^{13}C в исследуемых никелевых комплексах, тогда как возможную заселенность высокоспиновых состояний этих комплексов необходимо учитывать.

Тонкие детали строения никелевых комплексов с 1-алкил-1,2-дифосфолатами устанавливались с использованием спектроскопии ЯМР ^1H , ^{13}C и ^{31}P , а также с применением комплекса разнообразных гомо- и гетероядерных двумерных экспериментов. На этой основе была надежно установлена структура всех изученных комплексов и произведено точное отнесение всех сигналов. Изучались обменные процессы в этих комплексах с привлечением динамического ЯМР.

Обращает внимание тот факт, что основные результаты диссертационной работы опубликованы в высокорейтинговом журнале «Organometallics» американского химического общества, а это значит, результаты работы и полученные выводы подвергались квалифицированной внешней экспертизе.

Полагаю, что работа Кондрашевой С.А. по всем критериям полностью отвечает требованиям ВАК РФ (п. 9 «Положение о порядке присуждения ученых степеней №842 от 24.09.2013 г. в действующей редакции), предъявляемым к кандидатским диссертациям, а сам соискатель достоин присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4. Физическая химия

Главный научный сотрудник
лаборатории неперехватных гетероатомных соединений
ФГБУН Федерального исследовательского центра
«Иркутский институт химии им. А.Е. Фаворского
Сибирского отделения Российской академии наук» -

д.х.н., профессор

Афонин Андрей Валерьевич

664033, Иркутск, ул. Фаворского, 1
8 (3952) 51-14-31
E-mail: irk_inst_chem@irioch.irk.ru
11.11.2024 г.

