

ОТЗЫВ

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

Комплексы никеля интересны с точки зрения различных практических приложений. Ключом к рациональному дизайну таких систем является модификация лигандов для получения необходимого электронного окружения металла. С этой точки зрения перспективными выглядят 1-алкил-1,2-дифосфолы, в которых может реализоваться несколько типов координации, и изучение комплексов никеля на их основе несомненно является актуальной задачей. Однако для таких систем нет четких спектро-структурных корреляций, что затрудняет анализ их структуры, особенно в растворах. Это требует разработки новых методических подходов и решений. В этом отношении использование неэмпирических методов расчета параметров ЯМР выглядит перспективным. Однако возможность применения таких подходов для оценки параметров ЯМР в металлокомплексах, особенно для атомов, непосредственно связанных с металлом, оставалась под вопросом. Поэтому, разработка эффективной методологии расчета химических сдвигов (ХС) ЯМР атомов ^{13}C и ^{31}P для диамагнитных комплексов никеля также является актуальной задачей.

Целью диссертационной 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 работы показана принципиальная возможность расчета ХС ЯМР атомов ^{13}C и ^{31}P , непосредственно связанных с металлом, в диамагнитных комплексах никеля в рамках DFT метода. На основе анализа широкого спектра расчетных протоколов и приближений установлены возможности и ограничения при оценке ЯМР экранирования. Автором оптимизированы расчетные приближения, с помощью которых можно оценивать ХС ЯМР атомов ^{13}C и ^{31}P с хорошей точностью в комплексах никеля.

Автором комплексно используются методы спектроскопии ЯМР и расчетов химических сдвигов ЯМР атомов ^{13}C и ^{31}P в рамках метода DFT. Проведен анализ структуры и динамики комплексов никеля на основе 1-алкил-1,2-дифосфолов. Впервые показано, что искомые комплексы в растворе существуют в равновесии двух формально η^2 -координированных по P-P связи изомеров: фосфометаллацикл со степенью окисления Ni(II) и изомер координированный по η^1 , η^1 -типу со степенью окисления Ni(0). Выявлены детали электронной структуры, которые могут быть полезны для рационального дизайна катализаторов на основе таких систем.

Следует также отметить, что в работе продемонстрирована эффективность комплексного использования неэмпирических оценок ХС ЯМР и ЯМР-экспериментов для анализа структуры комплексов никеля в растворе. В принципе, это открывает новые возможности в анализе структуры аналогичных металлокомплексов в растворах, которые ранее были недоступны.

Имеется несколько замечаний, не влияющих на положительное впечатление от рецензируемой работы.

- 1) В выводах указано, что при использовании оптимальной расчетной схемы в случае расчета химических сдвигов ЯМР ^{31}P была достигнута общая RMSE на уровне 6,3

м.д. Однако, в разделе 1 автореферата указано, что для групп 1-3 комплексов были получены RMSE со значениями 7,0, 14,8 и 5,9 м.д. Не совсем ясно, каким образом была получена итоговая цифра в 6,3 м.д. – возможно, не учитывались какие-либо выбросы? Необходимо прояснить.

- 2) При обсуждении результатов расчета химических сдвигов ЯМР ^{31}P и ^{13}C сделан вывод о том, что использование модели учета эффектов неспецифической сольватации РСМ не приводит к улучшению корреляции с экспериментальными данными. С чем это связано, хотелось бы узнать подробнее.
- 3) При обсуждении влияния параметров расчета на качество теоретических химических сдвигов ЯМР ^{31}P сделан вывод, что улучшить расчётное приближение не удалось. При этом не обсуждался фактор расчета правильной, точной геометрии. Известно, что константы экранирования ядер весьма чувствительны к изменению их пространственного положения, по сути к изменению геометрии молекулы. Может быть, здесь существенное влияние имеет именно геометрический фактор?

Несмотря на высказанные замечания, в целом автореферат дает полное представление о работе и квалификации автора и позволяет считать, что диссертационная работа, безусловно, является важным современным исследованием. Полученные результаты будут полезны для многих исследователей, работающих в области органической и структурной химии.

По актуальности, новизне, уровню решения научной задачи, практической значимости полученных результатов диссертационная работа отвечает требованиям, предъявляемым к кандидатским диссертациям «Положением о присуждении учёных степеней» (Постановление Правительства Российской Федерации от 24.09.2013 г. № 842 с изменениями и дополнениями), а её автор Кондрашова Светлана Андреевна заслуживает присуждения учёной степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4. Физическая химия.

доктор химических наук по специальности

1.4.3. Органическая химия, главным

научный сотрудник лаборатории ЯМР

ИРИХ СО РАН

Кривдин Леонид Борисович

Подпись Кривдина Л.Б. заверяю

Материальник отдела кафедр

кандидат химических наук по

специальности 1.4.3. Органическая химия,

заведующий лабораторией ЯМР ИРИХ СО

РАН

Семенов Валентин Александрович

Подпись Семенова В.А. заверяю

Материальник отдела кафедр

«28» октября 2024 г

Российская Федерация, 664033, г. Иркутск, ул. Фаворского, 1. ФГБУН Федеральный исследовательский центр «Иркутский институт химии им. А.Е. Фаворского Сибирского отделения Российской академии наук»
e-mail: semenov@iriioch.irk.ru