

## ОТЗЫВ

официального оппонента по диссертационной работе Кондрашовой Светланы Андреевны «DFT-расчеты химических сдвигов ЯМР атомов  $^{13}\text{C}$  и  $^{31}\text{P}$ , непосредственно связанных с Ni: структура и динамика комплексов никеля на основе 1-алкил-1,2-дифосфолов», представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4 – Физическая химия.

В диссертации представлены новые экспериментальные данные, полученные методом ядерного магнитного резонанса (ЯМР), и оригинальные результаты квантово-химических расчетов. Молекулярное моделирование и эксперимент удачно дополняют друг друга, формируя в целом прочную конструкцию всей работы.

В настоящее время метод функционала плотности (DFT) приобрёл большую популярность, позволяя надёжные расчеты геометрии и электронной структуры сложных молекулярных систем и периодических структур за вполне приемлемое время. Следует, однако, отметить, что DFT является, по сути, полуэмпирическим методом (хотя его иногда ошибочно относят к *ab initio*), и качество расчёта существенно зависит от используемого обменно-корреляционного функционала ( $\varepsilon_{ex-corr}$ ). Уже сейчас можно говорить об обширном и постоянно пополняемом «зоопарке» различных  $\varepsilon_{ex-corr}$ , каждый из которых лучше воспроизводит определённые детали электронной структуры, геометрии и энергетики молекулярных и кристаллических систем. Поскольку «универсального» обменно-корреляционного функционала не существует, систематические модельные расчёты с целью поиска  $\varepsilon_{ex-corr}$  и соответствующего набора базисных функций, наиболее приспособленных для решения конкретной задачи в рамках DFT, представляют собой важную и актуальную проблему. С другой стороны, радиоспектроскопия (в частности, ЯМР) – один из мощных экспериментальных методов исследования структуры вещества, хотя в некоторых случаях однозначная интерпретация результатов измерения затруднительна. Теория ЯМР хорошо разработана, а методы расчета химических сдвигов (ХС) реализованы в современных квантово-химических программных пакетах. Поэтому модельные расчеты ключевых параметров ЯМР важны и актуальны. Наконец, выбранный объект исследования – координационные соединения никеля с фосфорорганическими лигандами – можно отнести к системам, интересным как для фундаментальной науки, так и для практики. Таким образом, и по выбранным методам, и по объектам исследования тематика диссертации является весьма актуальной.

Остановимся подробнее на сильных сторонах диссертации.

1. Проведен впечатляющий объем исследований, требующих серьезной и кропотливой работы; получены оригинальные данные о структуре большого количества комплексов никеля. Построены корреляции между теоретическими и экспериментальными значениями ХС на ядрах  $^{13}\text{C}$  и  $^{31}\text{P}$ .
2. Обстоятельный литературный обзор позволяет судить о современном состоянии в данной области науки.
3. С помощью модельных расчетов были пересмотрены полученные ранее экспериментальные данные о химических сдвигах  $^{13}\text{C}$  в ряде комплексов никеля и сделано правильное отнесение сигналов ЯМР. В итоге получены отличные корреляции между расчетными и экспериментальными значениями ХС.
4. На основе комбинированного подхода получены интересные результаты по динамическому поведению некоторых координационных соединений никеля, проявляемому в эксперименте как уширение сигнала ЯМР и связанному с перегруппировкой атомов  $^{31}\text{P}$  в молекуле лиганда.
5. В методическом плане важен проведенный автором детальный анализ различных уровней модельных расчетов, связанных с использованием различных обменно-корреляционных функционалов, базисных наборов, учетом растворителя в рамках континуальной теории и противоионов (в случае заряженных комплексных соединений). Сделан вывод, что учет растворителя ухудшает согласие с экспериментом. Показано, что в системах с противоионом с сильной координирующей способностью (Cl<sup>-</sup>) лучше учитывать его в явном виде, а со слабо-координирующим анионом (PF<sub>6</sub><sup>-</sup> и BF<sub>4</sub><sup>-</sup>) – считать без него. Интересно, что наилучшее согласие с экспериментальными данными ЯМР удалось получить с помощью относительно простого функционала PBE0 (Perdew–Burke–Ernzerhof), а также достаточно скромного базиса: 6-31+G(d) – для оптимизации геометрии комплексов и 6-311G(2d, 2p) – для расчета химических сдвигов  $^{13}\text{C}$  и  $^{31}\text{P}$ . Влияние уровня моделирования на значения ХС объясняется с привлечением теории ЯМР.



6. Для обсуждения некоторых результатов квантово-химических расчетов используется метод NBO (Natural Bond Orbitals), дающий наглядную картину химической связи лигандов с центральным атомом никеля.
7. Диссертация написана отличным литературным языком и хорошо структурирована. Автор удачно разделил весь текст на основную часть и приложение, в котором собраны исчерпывающие детали экспериментов и квантово-химических расчетов.

По диссертационной работе имеется несколько замечаний.

1. В секции «Методы и подходы» не описаны основы метода GIAO (Gauge Invariant Atomic Orbital), используемого в работе для расчета химических сдвигов. Кроме того, остается неясным, почему автор выбрал именно данную схему расчета, а не, например, CSGT (Continuous Set of Gauge Transformations), также включенную в пакет *Gaussian 16*.
2. Не понятно, почему для учета эффектов среды в работе используется PCM (Polarizable Continuum Model), а не SMD (Solvent Model Density), набирающая популярность в настоящее время.
3. Экранирование магнитного поля в процессах ЯМР происходит с участием преимущественно быстрых мод среды. Следовательно, при расчете ХС в континуальных моделях растворителя следует учитывать оптическую диэлектрическую константу (квадрат индекса рефракции среды), а не статическую проницаемость, соответствующую медленным модам и включенную в PCM по умолчанию.
4. Не рассчитывались свободные энергии координационных соединений никеля, что особенно важно для анализа изомерных форм и структур с различной спиновой мультиплетностью. Таким образом, остаётся неясной роль энтропийного фактора (с основным вкладом от колебательных мод).
5. Не исследована взаимосвязь между энергией связи «центральный атом» - «лиганд» и расчетными химическими сдвигами на атомах  $^{13}\text{C}$  и  $^{31}\text{P}$ . Энергия образования комплексов никеля вообще не рассчитывалась.
6. Изомерные формы комплексов *DT* и *SP-1* (рис. 41) являются нейтральными, заряд молекулы лиганда также равен нулю. Следовательно, атом Ni находится в нулевой

степени окисления. Поэтому не вполне ясны рассуждения автора о двух различных степенях окисления центрального атома (0 и +2) в данных изомерах. Для реализации степени окисления +2 в рассматриваемом комплексе необходимо протекание внутримолекулярного редокс-процесса, что представляется маловероятным. Скорее всего, следует вести речь о различных эффективных зарядах (заселённостях) атома Ni, но тогда непонятно, почему эта характеристика не была рассчитана напрямую в рамках различных подходов к анализу заселённостей.

7. Исследование релятивистских эффектов для рассматриваемых в работе комплексных соединений представляется излишним, поскольку такие эффекты начинают играть заметную роль для тяжелых элементов с большим порядковым номером.
8. К сожалению, автор не использует при описании комплексных соединений координационную теорию А. Вернера, согласно которой внутренняя сфера комплекса помещается в квадратные скобки, а нейтрализующие ионы (внешняя сфера) – за их пределами. Это скрывает информацию о заряде внутренней сферы и затрудняет понимание работы.
9. В «аппендиксе» диссертации не приведены \*.xyz файлы с декартовыми координатами оптимизированной геометрии наиболее важных комплексов Ni, а в списке сокращений отсутствует расшифровка названий лигандов. Это несколько затрудняет чтение работы и её оценку.

Сделанные замечания ни в коей мере не умаляют достоинств работы, оставляющей приятное и сильное впечатление. Исследования проводились в одной из ведущих российских лабораторий радиоспектроскопии с хорошей научной школой. Представленные в диссертации результаты в полной мере отражены в автореферате и в четырёх статьях (из них три в *Organometallics*, Q1), а также прошли хорошую апробацию на научных конференциях различного уровня; её содержание полностью соответствует паспорту специальности 1.4.4. Физическая химия по пунктам 1, 5, 10, 11.

По актуальности, новизне и научной значимости полученных результатов и по другим критериям диссертация удовлетворяет требованиям ВАК (в том числе пунктам 9–11,13,14 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации № 842 от 24 сентября 2013 г., в действующей

редакции). Представляемая работа соответствует специальности 1.4.4. Физическая химия, а ее автор, Кондрашова Светлана Андреевна, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4. Физическая химия.

14 ноября 2024 г.

Официальный оппонент:

Назмутдинов Ренат Равильевич

доктор химических наук (специальность 02.00.05 – Электрохимия),

должность: профессор кафедры неорганической химии им. Н.С. Ахметова

место работы: Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Казанский национальный исследовательский технологический университет»

e-mail: [nazmutdi@mail.ru](mailto:nazmutdi@mail.ru)

Рабочий телефон: +7 (843) 231-89-83

Почтовый адрес: 420015, г. Казань, ул. Карла Маркса, д. 68.

28