

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

Работа С.А. Кондрашовой посвящена, безусловно, актуальной задаче – разработке теоретических методов изучения структуры координационных соединений никеля с помощью спектроскопии ядерного магнитного резонанса (ЯМР). Надо отметить, что в начале работы по новой тематике и при работе с новыми объектами выбор подходящего под задачу метода расчета – это постоянная «проблемная точка» и для профессиональных химиков-теоретиков, и для экспериментаторов, которые используют квантово-химические расчеты как дополнительный инструмент получения структурных данных, труднодоступных экспериментально. Фактически, в этом случае приходится полагаться на ранее кем-то проделанную работу по калибровке расчетных методов. Что касается расчета спектральных параметров ЯМР, то такая калибровка методов необходима, в частности, чтобы стало возможным достоверно решать обратную спектральную задачу – восстанавливать структуру, динамику и другие свойства исследуемых систем по их экспериментальным спектрам ЯМР. В свою очередь, на возможности решать обратную спектральную задачу базируется существенная часть пользы спектроскопии ЯМР и та гигантская роль, которую она играет в современной синтетической, аналитической и физической химии. В случае работы С.А. Кондрашовой самостоятельный интерес представляют и выбранные объекты исследования – координационные соединения никеля, являющиеся перспективными катализаторами ряда практически важных реакций, что определяет практическую значимость проведенного исследования. Научная новизна и достоверность результатов подтверждаются тем, что материалы диссертации опубликованы в 4-х статьях, 3 из которых – это статьи в высокорейтинговом журнале Organometallics Американского Химического Общества (ACS; журнал Q1).

В работе показано, что удается подобрать комбинации функционалов и базисных наборов для оптимизации геометрии комплексов и расчета химических сдвигов, а также выбрать коэффициенты эмпирической линейной коррекции таким образом, что на широких наборах комплексов (масштаб измерения химсдвигов ^{31}P порядка сотен м.д.) расчетные и экспериментальные значения ЯМР параметров в целом отлично коррелируют. Исключения представляют комплексы с остаточным парамагнетизмом, комплексы с сильным взаимодействием с противоионом и еще несколько менее очевидных случаев. В одном случае на основе полученных расчетных значений химсдвигов ^{31}P удалось предложить

альтернативную структуру продукта экспериментальной реакции. Также несколько встреченных в литературе ошибочных отнесений сигналов ^{13}C были исправлены на основе рассчитанных значений химсдвигов. Можно сказать, что в этих случаях решение обратной спектральной задачи, когда уверенность в качестве расчетов (хорошо «откалиброванная» методика) позволила из спектров сделать обоснованные выводы о структуре и/или отнесении сигналов. К достоинствам этой части работы можно отнести и то, что помимо подбора наилучших расчетных протоколов автор также попыталась нащупать границы их применимости и выяснить причины, почему некоторые из методов «работают» хуже остальных.

Основная часть решения обратной спектральной задачи (задачи типа «спектр-структура») выполнялась в работе на примере серии комплексов Ni с 1,2-дифосфолами. Наличие в диссертации экспериментальной части с регистрацией и анализом набора 1D и 2D спектров ЯМР безусловно является достоинством. Тип координации в исследованных системах *a priori* неизвестен и весьма полезными оказываются проверочные квантово-химические расчеты по отработанным в первой части работы протоколам. Экспериментальные спектры содержали признаки двух обменных процессов, один из которых оставался быстрым в шкале времен ЯМР и при пониженных температурах. Сравнение экспериментальных спектров с рассчитанными позволило выбрать наиболее вероятную пару обменивающихся конформеров. Важным представляется сделанный на этой основе вывод о том, что относительно небольшое изменение конформации может вызывать весьма существенное изменение спектральных параметров ЯМР – свойство, которое неоднократно подмечали в литературе для спектров ^{31}P других систем. Этот факт потенциально делает очень важным правильный учет динамики систем, учет влияния среды и учет тепловых флуктуаций структуры – факторы, которым уделялось не так много внимания в первой части работы.

К недостаткам автореферата можно отнести то, что положения, выносимые на защиту, сформулированы так, что опровергнуть их невозможно. Например, «Структурно-динамические характеристики комплексов Ni на основе 1-алкил-1,2-фосфонолов в растворе и неочевидные тонкие детали электронной структуры и спектро-структурные корреляции для таких систем» – это, по сути, название диссертации. При этом выводы, приведенные в заключении автореферата, сформулированы хорошо и вполне годятся в качестве защищаемых положений. Данное замечание, однако, не изменяет общую положительную оценку работы.

Также при прочтении автореферата возникли два вопроса:

- 1) Указано, что «использование функционалов GGA-типа приводит к существенному систематическому отклонению от общей зависимости для ХС ЯМР π -донирующих атомов фосфора» (стр. 9). Так ли это критично, если все равно используется «процедура эмпирической линейной коррекции» (стр. 6)?
- 2) Можно ли на основе полученных данных предположить, что именно на данном этапе является основным фактором, ограничивающим точность

вычисления химсдвигов ^{31}P ? Неточность в описании электронной оболочки жесткого комплекса (недостатки функционала/базисного набора)? Отсутствие учета конформационной подвижности лигандов (особенно с учетом того, что именно с этим пришлось иметь дело в выполненных в работе экспериментах)? Отсутствие учета колебательного усреднения химсдвигов? Отсутствие учета влияния специфических взаимодействий с растворителем, в т.ч. их тепловых флуктуаций?

В целом можно заключить, что 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.

Толстой Петр Михайлович

подпись

дата

профессор, доктор химических наук,
специальность 1.4.4. Физическая химия,
заведующий кафедрой физической органической химии Института химии
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования Санкт-Петербургский государственный университет
(СПбГУ)
199034, г. Санкт-Петербург, Университетская набережная, д. 7/9
Тел. +7 (921) 430-81-91, электронная почта: peter.tolstoy@spbu.ru

Подпись Толстого П.М. заверяю

Дата: 21.11.2024

В соответствии Федеральным законом от 27.07.2006 № 152-ФЗ «О персональных данных» настоящим даю согласие на обработку моих персональных данных в целях включения в аттестационное дело для защиты диссертации соискателя.

Толстой Петр Михайлович

Текст документа размещен
в открытом доступе
на сайте СПбГУ по адресу
<http://spbu.ru/science/expert.html>