

15.11.2024

№12104-863.1/2171-01

«УТВЕРЖДАЮ»

Директор Федерального государственного
бюджетного учреждения науки «Институт
органической химии имени Н.Д.
Зелинского» Российской академии наук,
член-корреспондент РАН




Терентьев Александр Олегович

« 15 » ноября 2024 г.

ОТЗЫВ ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ

на диссертацию 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», представленную на соискание ученой степени кандидата химических
наук по специальности 1.4.4 Физическая химия

Представленная диссертационная работа является частью большого и широко известного научного направления, развиваемого в Институте органической и физической химии им. А.Е. Арбузова «Федерального исследовательского центра «Казанский научный центр Российской академии наук» и связанного с изучением фосфорорганических соединений, включая уникальные полифосфорные производные, и различных аспектов их структуры и свойств. Данное диссертационное исследование сосредоточено в области изучения и разработки квантово-химических методов расчета химических сдвигов ЯМР атомов ^{13}C и ^{31}P в комплексах никеля и экспериментальный анализ их структуры и динамики с помощью методов современной ЯМР спектроскопии для новых перспективных представителей комплексов никеля на основе 1-алкил-1,2-дифосфоловых лигандов в растворе. Актуальность данного исследования связана с возможностью использования полученных расчетных подходов и корреляций по анализу химсдвигов для различных прикладных аспектов изучения и дизайна новых никелевых комплексов с фосфорными лигандами, а также применение самих разработанных расчетных подходов и методов для различных ЯМР систем. Отдельно следует отметить

высокую значимость объектов исследования: комплексов никеля с фосфорными лигандами, которые очень широко используются для катализа различных практически важных реакций в органическом синтезе, а также для других прикладных аспектов. При этом крайне важным является однозначное установление строения выделяемых соединений, контроль их чистоты и выявление основных химических превращений в общем контексте изучения зависимости структура–свойство.

Целью работы диссертанта является детальное изучение возможностей и ограничений квантово-химических методов расчета химических сдвигов ЯМР атомов ^{13}C и ^{31}P в комплексах никеля и на этой основе проведения анализа структуры и динамики новых перспективных диамагнитных комплексов никеля на основе 1-алкил-1,2-дифосфолов в растворе. Особую сложность представляет расчет химических сдвигов атомов ^{13}C и ^{31}P , связанных непосредственно с атомом металла. Достоверность полученных результатов основана на использовании большого набора экспериментальных методов ЯМР на современном оборудовании.

Описанию собственных результатов автора предшествует информативный литературный обзор, посвященный обзору структурного разнообразия комплексов металлов с фосфорсодержащими лигандами, рассмотрению возможностей и ограничений современных методов расчета химических сдвигов ЯМР в комплексах переходных металлов, а также описаны имеющиеся на сегодняшний день примеры таких расчетов в литературе. При этом, учитывая важную роль ЯМР методов в собственной работе диссертанта, может быть целесообразно было бы включить в литературный обзор некоторые экспериментальные спектральные ЯМР примеры обсуждаемых классов металлокомплексов, обуславливающие выбор той или иной методики.

В процессе работы для решения поставленных целей и задач диссертантом был выполнен большой объем квантово-химических расчетов, и экспериментальных ЯМР исследований. Диссертантом был разработан эффективный протокол в рамках нерелятивистского приближения DFT, позволяющий с практически значимой точностью рассчитать химические сдвиги ЯМР атомов ^{13}C и ^{31}P , непосредственно связанных с металлом, в диамагнитных комплексах Ni. Были установлены основные структурные и динамические характеристики комплексов Ni с 1-алкил-1,2-дифосфолами, выявлены неочевидные тонкие детали электронной структуры, установлены спектро-структурные корреляции, которые могут быть использованы при анализе аналогичных систем и для рационального дизайна катализаторов. Также диссертантом была продемонстрирована эффективность подхода, основанного на совместном использовании неэмпирических оценок химических сдвигов ЯМР и ЯМР-эксперимента для анализа тонких деталей структуры комплексов никеля, что до сих пор всё еще редко применяется в структурном анализе.

Экспериментальные ЯМР исследования структуры и динамики диамагнитных комплексов никеля на основе 1-алкил-1,2-дифосфолов в растворе проведены на

современном уровне с привлечением всех необходимых одномерных и двумерных ЯМР методик. Кропотливый анализ гомоядерных ^1H - ^1H и гетероядерных ^1H - ^{13}C / ^1H - ^{31}P ЯМР экспериментов, таких как ^1H , ^{13}C , ^{13}C DEPT, ^{31}P , 1D NOESY; 1D TOCSY, 2D ^1H - ^1H COSY, ^1H - ^{13}C HSQC, ^1H - ^{13}C HMBC, ^{31}P - ^{31}P COSY; ^1H - ^{31}P HMBC, с использованием спектрометров ЯМР Bruker Avance 600, 500, 400, сравнение экспериментально измеренных спектральных характеристик с литературными данными и полученными расчетными значениями в рамках DFT метода, позволили диссертанту не только однозначно доказать пространственное и динамическое строение каждой изученной молекулы, но и сделать полное отнесение всех сигналов в спектрах ЯМР, а также выявить неочевидные тонкие детали электронной структуры. Кроме того, удалось получить большое количество корреляционных данных для выявления природы и прогнозирования химических сдвигов ^{13}C и ^{31}P . Квантово-химические расчеты проводились в рамках DFT метода с использованием программных пакетов Gaussian для расчетов на нерелятивистском уровне Кона-Шэма и ReSpect для расчетов в рамках полностью релятивистского четырех-компонентного матричного формализма Дирака-Кона-Шэма, с применением большого количества различных 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, V3PW 91, V3LYP, B97-2), проведено подробное изучение зависимости результатов расчета от используемых методов и причины этого. В целом, следует констатировать, что расчетная квантово-химическая и ЯМР-спектральная части работы проведены с большой тщательностью и аккуратностью и не вызывают замечаний.

Диссертация написана в классическом стиле и изложена на 196 страницах, включая большое и подробное приложение с экспериментальными данными на 94 страницы. Структура диссертационной работы является стандартной и включает в себя введение, литературный обзор, обсуждение результатов в трёх главах, экспериментальную часть, список сокращений, заключение, список литературы из 204 наименований и приложение.

Таким образом, диссертационная работа Кондрашовой Светланы Андреевны представляет собой комплексное цельное научное исследование, выполненное на хорошем теоретическом и экспериментальном уровне. Все расчеты подробно описаны, проверены, обоснованы и объяснены, и приведены расчеты для очень большого ряда различных фосфиновых никелевых комплексов, также проведено много сравнений с экспериментально полученными ЯМР спектрами. Целый ряд полученных никелевых фосфиновых комплексов выделены в индивидуальном состоянии, их строение строго доказано с помощью комплекса методов современной ЯМР спектроскопии, изучения динамического ЯМР при различных температурах, а также некоторые химические трансформации комплексов в ампулах ЯМР. Другие физико-химические методы

характеризации комплексов, такие как масс-спектры высокого разрешения или результаты РСА, не приводятся, т.к. диссертация в первую очередь представляет собой расчетный проект, но очевидно, что они есть и были получены вместе с коллегами в процессе приготовления веществ.

Замечания по диссертационной работе Кондрашовой Светланы Андреевны не носят принципиального характера. Опечатки, встречающиеся в изложении материала диссертации, являются минимальными, и некоторые из них приведены ниже. В структурных формулах и рисунках явных опечаток не обнаруживается. В целом, диссертация производит очень добротное впечатление и является качественно написанным и выверенным трудом, также поражает очень большой объем выполненных расчетных исследований и количество отработанных структур никелевых комплексов.

Некоторые замечания и мелкие дискуссионные моменты:

При съемке спектров ^1H - ^{13}C НМВС указана константа 1J , что говорит об использовании lowpass-фильтра, что является обычной практикой в спектроскопии. Но то же указание константы для фосфорного НМВС является либо избыточным, т.к. отсутствует спиновое взаимодействие $^1J_{\text{H-P}}$, либо ошибочным, так как величина спинного взаимодействия $^1J_{\text{H-P}}$ зачастую значительно превышает указанное значение 145 Гц.

В приведенной работе вычисления были выполнены в программном комплексе для квантово-химических расчетов Gaussian, что широко распространено среди исследователей. Использование больших базисных наборов с диффузными составляющими создает значительно высокие требования к вычислительным мощностям, которые были удовлетворены с помощью доступного для автора вычислительного кластера. Однако несмотря на уменьшение стоимости хранения и обработки информации современными компьютерами вычислительные кластеры не всегда доступны для исследователей. В связи с этим было бы интересным рассмотреть в диссертации сравнение менее требовательных расчетных программных комплексов, таких как ORCA и PRIRODA, по точности и скорости получения данных. Такое сравнение было бы полезным для студентов, которые смогли бы предсказывать или объяснять результаты своих изысканий при помощи персонального компьютера.

Приведённые замечания несколько не умаляют значимость приведённых результатов и научную ценность диссертации.

Другие мелкие замечания и орфографические ошибки:

Страница 8: "и в то же время варьируя заместители" следует выделять деепричастный оборот запятыми.

Страница 10: "25°C" - использования знака градуса для обозначения температуры следует писать через пробел после последней цифры значения самой температуры.

Страница 18: "С другой стороны, ошибки возникающие при" следует выделять причастный оборот запятыми.

Страница 24: "Однако, следует иметь ввиду" слово "однако" не является вводным словом в данном предложении, а употребляется как союз в значении "но", запятая не нужна.

Страница 32: "комплекс 37 является достаточно полярной молекулой" - употребление "достаточно" неуместно, так как не обозначено достаточной для чего является молекула. Следовало употребить "довольно".

Страница 32: "в которой плоскости двух фрагментов примерно перпендикулярны друг другу" придаточное предложение следует выделять запятыми.

Страница 40: "Для оценки качества расчетного приближения для анализа ХС ЯМР ^{13}C в качестве" неоправданный лексический повтор. Следовало подыскать синонимы для слова "качество".

Страница 41: "приписание сигналов в спектрах достаточно однозначно" - аналогично, употребление "достаточно" должно быть распространено дополнением, как и во всех последующих местах.

Страница 59: "(например КТ2)" - слово "например" является вводным, выделяется запятыми. Далее "однако" выступает в роли союза, запятая не требуется.

Там же: "мы попытались выяснить - а на каком" вместо тире следует писать запятую.

Страница 71: "И наконец несмотря на то, что ХС ЯМР ^{13}C " - слово "наконец" является вводным, выделяется запятыми.

Также есть и несколько других подобных опечаток и мелких орфографических ошибок.

Приведенные замечания не умаляют достоинства и научную значимость выполненного исследования, отражающего большой фактический материал. Полученные результаты носят довольно широкий междисциплинарный характер и могут быть использованы исследовательскими коллективами в различных Институтах, занимающихся исследованиями в различных областях химии. Публикации и представление полученных результатов на научных конференциях в полном объеме раскрывают и передают содержание диссертационной работы. Автореферат хорошо отражает содержание диссертации.

Считаем, что рассматриваемая диссертационная работа по поставленным задачам, уровню их решения и научной новизне полученных результатов соответствует требованиям пунктов 9 – 11, 13, 14 Положения о присуждении ученых степеней, утвержденного Постановлением Правительства РФ № 842 от 24.09.2013 г.,

предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата наук, а ее автор, Кондрашова Светлана Андреевна, безусловно заслуживает присуждения ей искомой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4 — Физическая химия.

Отзыв на диссертационную работу 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» обсужден и утвержден на коллоквиуме Лаборатории металлокомплексных и наноразмерных катализаторов (№ 30) Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Институт органической химии имени Н.Д. Зелинского» Российской академии наук, протокол заседания № 01-11/24 от «11» ноября 2024 г.

Отзыв составили:

Заведующий Лабораторией металлокомплексных и наноразмерных катализаторов (№ 30) Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Институт органической химии имени Н.Д. Зелинского» Российской академии наук, доктор химических наук, академик РАН

Анаников Валентин Павлович

Старший научный сотрудник, и.о. руководителя ЦКП ИОХ РАН (группа №48), кандидат химических наук

Новиков Роман Александрович

Подписи заведующего Лабораторией металлокомплексных и наноразмерных катализаторов (№ 30), академика РАН, д.х.н. **Ананикова Валентина Павловича** и старшего научного сотрудника, и.о. руководителя ЦКП ИОХ РАН (группа №48), к.х.н. **Новикова Р.А.** удостоверяю.

Ученый секретарь Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Институт органической химии имени Н.Д. Зелинского» Российской академии наук, кандидат химических наук

Коршевец Ирина Константиновна

119991, г. Москва, Ленинский проспект, д. 47
Телефон +7 (499) 137-29-44
e-mail: secretary@ioc.ac.ru