

ЗАКЛЮЧЕНИЕ диссертационного совета **24.1.225.01**,
созданного на базе Федерального государственного
бюджетного учреждения науки
«Федеральный исследовательский центр
«Казанский научный центр Российской академии наук»
Министерства науки и высшего образования Российской Федерации
по диссертации на соискание ученой степени кандидата наук

Аттестационное дело № _____

Решение диссертационного совета от 4 декабря 2024 г., протокол № 36

о присуждении **Кондрашовой Светлане Андреевне**, гражданке Российской Федерации, ученой степени кандидата химических наук.

Диссертация «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» по специальности 1.4.4. Физическая химия принята к защите 3 октября 2024 года, протокол № 31, диссертационным советом 24.1.225.01, созданным на базе Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Федеральный исследовательский центр «Казанский научный центр Российской академии наук» (ФИЦ КазНЦ РАН) Министерства науки и высшего образования Российской Федерации, 420111, Республика Татарстан, г. Казань, ул. Лобачевского, д. 2/31, приказ Минобрнауки РФ № 553/нк от 23.05.2018.

Соискатель, Кондрашова Светлана Андреевна, 16.03.1995 года рождения, в 2018 г. окончила магистратуру Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Казанский (Приволжский) федеральный университет» по направлению 03.04.03 «Радиофизика»; с 2018 по 2022 год обучалась в очной аспирантуре ФИЦ КазНЦ РАН по направлению подготовки 04.06.01 Химические науки. С 2018 года и по настоящее время является младшим научным сотрудником лаборатории радиоспектроскопии Института органической и физической химии им. А.Е. Арбузова – обособленного структурного подразделения ФИЦ КазНЦ РАН (ИОФХ им. А.Е. Арбузова ФИЦ КазНЦ РАН).

Диссертация выполнена в лаборатории радиоспектроскопии ИОФХ им. А.Е. Арбузова – обособленного структурного подразделения ФИЦ КазНЦ РАН.

Научный руководитель – доктор химических наук **Латыпов Шамиль Камильевич**, главный научный сотрудник лаборатории радиоспектроскопии ИОФХ им. А.Е. Арбузова ФИЦ КазНЦ РАН.

Официальные оппоненты:

доктор химических наук, профессор **Халилов Леонард Мухибович**, главный научный сотрудник, заведующий лабораторией структурной химии Института нефтехимии и катализа - обособленного структурного подразделения Федерального государственного бюджетного научного учреждения Уфимского федерального исследовательского центра Российской академии наук,

доктор химических наук, профессор **Назмутдинов Ренат Равильевич**, профессор кафедры неорганической химии имени профессора Н.С. Ахметова Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Казанский национальный исследовательский технологический университет»,

дали положительные отзывы на диссертацию. В отзывах официальных оппонентов имеются следующие замечания:

Халилов Л.М.: 1) *Отсутствие промежуточного вывода к главе 4 о различии/сходстве в электронной структуре комплексов 219, 221, 222, различающихся заместителем в пара-положении бензольных циклов в дифосфоле;*

Назмутдинов Р.Р.: 1) *Отсутствие обоснования выбора и описания метода GIAO, используемого в работе для расчета химических сдвигов; 2) Отсутствие обоснования выбор метода РСМ; 3) Отсутствие расчетов энергии образования и свободной энергии координационных соединений; 4) Избыточное исследование релятивистских эффектов для рассматриваемых комплексных соединений никеля, играющих заметную роль лишь для тяжелых элементов с большим порядковым номером; 5) Отсутствие в*

диссертации данных по оптимизированной геометрии наиболее важных комплексов Ni.

Ведущая организация – Федеральное государственное бюджетное учреждение науки **Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского Российской академии наук** – в своем положительном заключении, подписанным заведующим лабораторией металлокомплексных и наноразмерных катализаторов (№ 30), доктором химических наук, академиком РАН **Ананиковым Валентином Павловичем** и старшим научным сотрудником, и.о. руководителя ЦКП ИОХ РАН (группа №48), кандидатом химических наук **Новиковым Романом Александровичем** *отметила в качестве замечания избыточное указание константы для экспериментов ^1H - ^{31}P НМВС и предложила сравнить использованный в диссертации программный комплекс Gaussian с менее требовательными расчетными программными комплексами, такими как ORCA и PRIRODA, по точности и скорости получения данных.*

Сделанные замечания являются частными и не снижают общей ценности работы. В отзыве также указано, что «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», «... 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». Отдельно была отмечена высокая значимость объектов исследования.

Выбор официальных оппонентов и ведущей организации проводился из числа специалистов, компетентных в области спектроскопии ЯМР, квантово-химических расчетов, обосновывался их публикационной

активностью в рамках данной тематики и способностью предоставить профессиональную оценку новизны, практической и теоретической значимости рассматриваемой диссертационной работы.

На автореферат диссертации поступило 6 отзывов, все положительные. Отзывы получены от:

1) д.х.н., профессора Кривдина Л.Б. и к.х.н. Семенова В.А. (ФИЦ «Иркутский институт химии им. А.Е. Фаворского Сибирского отделения Российской академии наук»); в качестве замечаний отмечено: *1) неясность расчета итоговой средне-квадратической ошибки, приведенной в выводах; 2) соискателем без учета факторов расчета точной геометрии сделан преждевременный вывод о невозможности улучшения расчетного приближения;*

2) д.х.н. Годовикова И.А. (Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН); в качестве замечания отмечено: *1) отсутствие четких критериев применимости тех или иных расчетных методов;*

3) д.х.н. Русакова Ю.Ю. (ФИЦ «Иркутский институт химии им. А.Е. Фаворского Сибирского отделения Российской академии наук»); в качестве замечаний отмечено: *1) отсутствие информации о рассмотрении колебательных поправок при разработке методологии расчета химических сдвигов;*

4) профессора Мамедова И. (Бакинский государственный университет); *отзыв без замечаний;*

5) д.х.н., профессора Афолина А.В. (ФИЦ «Иркутский институт химии им. А.Е. Фаворского Сибирского отделения Российской академии наук»); *отзыв без замечаний;*

6) д.х.н., профессора Толстого П.М. (Санкт-Петербургский государственный университет); *отзыв без замечаний.*

Соискатель является соавтором 17 статей, из них по теме диссертации – 4, все опубликованы в рецензируемых научных изданиях, рекомендованных ВАК при Минобрнауки России. Работы написаны соискателем в соавторстве с другими исследователями, личный вклад диссертанта заключается в выполнении экспериментальной работы по оптимизации, регистрации и

интерпретации спектров ЯМР, проведении основного массива расчетов, в анализе литературных данных и обобщении полученных результатов. Основные результаты диссертации изложены в следующих публикациях:

1. Latypov, S.K. Structural Diversity and Dynamics of Nickel Complexes with Ambidentate Phosphorus Heterocycles / S.K. Latypov, Y.S. Ganushevich, **S.A. Kondrashova**, S.V. Kharlamov, V.A. Milyukov, O.G. Sinyashin // Organometallics. – 2018. – Vol. 37.– P. 2348–2357.

2. **Кондрашова, С.А.** Исследование методом ЯМР структуры комплексов никеля на основе 1-алкил-1,2-дифосфолов / С.А. Кондрашова, Ю.С. Ганушевич, С.В. Харламов, В.А. Милюков, Ш.К. Латыпов // Изв. АН, сер. хим. – 2019. – Т. 2. – С. 374–379.

3. Latypov, S.K. Quantum Chemical Calculations of ^{31}P NMR Chemical Shifts in Nickel Complexes: Scope and Limitations / S.K. Latypov, **S.A. Kondrashova**, F.M. Polyancev, O.G. Sinyashin // Organometallics. – 2020. – Vol. 39. – P. 1413–1422.

4. **Kondrashova, S.A.** DFT Approach for Predicting ^{13}C NMR Shifts of Atoms Directly Coordinated to Nickel / S.A. Kondrashova, F.M. Polyancev, Y.S. Ganushevich, S.K. Latypov // Organometallics. – 2021. – Vol. 40. – P. 1614–1625.

Диссертационная работа не содержит недостоверных сведений об опубликованных соискателем работах, в которых изложены основные научные результаты диссертации.

Диссертационный совет отмечает, что на основании выполненных соискателем исследований:

1. **Впервые показано**, что для диамагнитных комплексов химические сдвиги (ХС) ЯМР атомов ^{31}P , непосредственно связанных с металлом, могут быть рассчитаны с практически значимой точностью (6.3 м.д.) в рамках нерелятивистского приближения Кона-Шэма. **Показано**, что комплексы никеля с остаточным парамагнетизмом можно идентифицировать с помощью оценки энергий основного и возбужденного состояний.

2. На основании сравнительного анализа расчетных и экспериментальных данных для широкого спектра никелевых комплексов

продемонстрировано, что ХС ЯМР атомов ^{13}C , непосредственно связанных с никелем, можно рассчитать с достаточной точностью в рамках DFT-метода с использованием гибридных функционалов. **Предложены** оптимальные с практической точки зрения комбинации, которые позволяют оценивать ХС ЯМР атомов ^{13}C с хорошей точностью (4.6 м.д.).

3. Впервые установлено, что использование функционалов обобщенного градиентного приближения приводит к завышению экранирования при расчете ХС ЯМР атомов ^{13}C и ^{31}P в комплексах никеля с доминирующим парамагнитным вкладом в экранирование.

4. Впервые установлено, что комплексы никеля на основе 1-алкил-1,2-дифосфолов в растворе существуют в равновесии двух формально η^2 -координированных по Р–Р связи изомеров, один из которых можно охарактеризовать как фосфометаллацикл со степенью окисления Ni(II), а в другом реализуются две σ -связи, и его можно охарактеризовать как координированный по η^1, η^1 -типу со степенью окисления Ni(0). **Показано**, что эти изомеры отличаются гибридизацией атома P_2 , которая изменяется с $\sigma^2\lambda^3$ на $\sigma^3\lambda^3$, что приводит к сильному высокопольному сдвигу его сигнала в спектре ЯМР ^{31}P .

Теоретическая значимость исследования:

Установлены основные структурные и динамические характеристики комплексов Ni с 1-алкил-1,2-дифосфолами. Показано, что в растворе эти комплексы существуют в равновесии двух формально η^2 -координированных по Р–Р связи изомеров: доминирующего, плоско-квадратного изомера, в котором реализуется η^2 -тип координации по $\text{P}_1\text{-P}_2$ за счет электронов вицинальной π -системы $\text{C}_1\text{-P}_2$, и который можно охарактеризовать как фосфометаллацикл со степенью окисления Ni(II), и второго изомера с искаженно-тетрагональной геометрией, в котором связь осуществляется через два σ -взаимодействия между металлом и НЭП атомов фосфора, и который можно охарактеризовать как координированный по η^1, η^1 -типу со степенью окисления Ni(0). Установлено, что химический сдвиг атома P_2 , сильно зависящий от структуры изомера, можно использовать как индикатор

заселенности этих изомеров, что может быть использовано при анализе аналогичных систем.

Показано, что применимость функционалов обобщенного градиентного приближения, в том числе оптимизированных для расчета магнитных свойств (КТ2, В97-2), ограничена при расчете ХС ЯМР атомов ^{13}C и ^{31}P в системах с доминирующим парамагнитным вкладом в экранирование.

Значение полученных соискателем результатов исследования для практики подтверждается тем, что:

Продемонстрирована эффективность подхода, основанного на совместном использовании неэмпирических оценок ХС ЯМР и ЯМР-эксперимента для анализа тонких деталей структуры комплексов никеля. Это открывает новые возможности при анализе структуры, динамики и электронных свойств комплексов никеля, что в свою очередь может помочь в рациональном дизайне катализаторов на основе такого типа комплексов.

Оценка достоверности результатов исследования выявила, что:

Достоверность полученных результатов основана на использовании целого ряда 1D и 2D ЯМР-экспериментов, в том числе с вариацией температуры, на современном оборудовании и квантово-химических расчетов в рамках нерелятивистского приближения Кона-Шэма и полностью релятивистского четырехкомпонентного матричного формализма Дирака-Кона-Шэма.

Личный вклад соискателя Данные, приведенные в диссертационной работе, получены автором лично или при его непосредственном участии. Диссертант проанализировала и обобщила актуальные литературные данные, участвовала в постановке целей и задач работы, планировала и выполняла ЯМР-эксперименты, квантово-химические расчеты, участвовала в интерпретации и обобщении экспериментальных и расчетных данных, а также принимала непосредственное участие в подготовке публикаций и докладов по теме диссертационной работы.

*В ходе заседания критических замечаний высказано не было.
Соискатель аргументированно ответил на все заданные вопросы.*

На заседании 4 декабря 2024 года диссертационный совет принял решение присудить **Кондрашовой Светлане Андреевне** ученую степень кандидата химических наук по специальности 1.4.4. Физическая химия за решение актуальной научной задачи, имеющей важное значение для развития физической химии, а именно: разработку эффективного протокола оценки химических сдвигов ЯМР атомов ^{13}C и ^{31}P , непосредственно связанных с металлом, для диамагнитных комплексов никеля в рамках нерелятивистского приближения квантовой химии и установление структурно-динамических характеристик комплексов никеля на основе 1-алкил-1,2-дифосфолов в растворе.

При проведении тайного голосования диссертационный совет в количестве **16** человек, из них **6** докторов наук по специальности 1.4.4. Физическая химия, участвовавших в заседании, из 24 человек, входящих в состав совета, проголосовали за – **16**, против – **нет**, недействительных бюллетеней – **нет**.

Заместитель председателя совета

д.х.н., профессор

Игорь Анатольевич Литвинов

Ученый секретарь совета

к.х.н.

Асия Васильевна Торопчина

04.12.2024