

Кондрашова Светлана Андреевна

ОТЧЕТ по научным исследованиям за 1 курс, 1 семестр обучения

Направление подготовки	04.06.01 Химические науки
Направленность (специальность)	02.00.04 Физическая химия
Структурное подразделение ФИЦ КазНЦ РАН, Лаборатория	ИОФХ им. А.Е. Арбузова, лаборатория радиофизики
Научный руководитель	д.х.н. Латыпов Шамиль Камильевич
Тема научно-квалификационной работы	DFT расчеты ^{31}P ЯМР химических сдвигов в никелевых комплексах: структура и динамика никелевых комплексов с полидентатными фосфорсодержащими гетероциклами

1. Выполнение индивидуального плана научных исследований (за соответствующий период)

№ п/п	Запланировано	Выполнено (% выполнения)
1.	Обзор литературы посвященной возможностям и ограничениям квантово-химических методов расчетов ХС ЯМР в металлокомплексах. Поиск расчетного приближения для анализа ХС ^{31}P в никелевых комплексах.	50 %
2.	Исследование структуры и динамики ряда никелевых комплексов на основе 1-алкил-1,2-дифосфолов методами ДЯМР и квантово-химических расчетов.	100 %

2. Краткое описание полученных на текущий момент результатов

1) Проведен предварительный обзор литературы посвященной основным проблемам при квантово-химических расчетах ХС ЯМР в металлокомплексах. На основании сравнительного анализа рассчитанных (GIAO PBE1PBE/6-311G(2d,2p)//PBE1PBE/6-31+G(d)) и экспериментальных ^{31}P ЯМР химических сдвигов для широкого диапазона модельных никелевых комплексов показано, что в целом они согласуются хорошо ($\Delta\delta \leq 15$ м.д.), даже без учета релятивистских эффектов. Была отмечена лишь несколько случаев заметного отклонения расчета от эксперимента, которая связана с наличием парамагнитных вкладов, а также с ошибочным установлением структуры в литературе.

2) Установлена структура и динамика ряда Ni(0) комплексов на основе 1-алкил-1,2-дифосфолов [Ni(1-алкил-1,2-дифосфол)(dtbpe)]. На основании ЯМР экспериментов и DFT расчетов ХС показано, что эти комплексы в растворе существуют в равновесии двух η^2 -координированных по Р-Р связи изомеров. На основании NBO анализа показано, что в низкоэнергетическом изомере реализуется необычная η^2 -связь по $\text{P}_2\text{-P}_1$, видимо за счет

вицинальной π -системы P_2-C_1 . Во втором изомере связь металла с лигандом осуществляется, по всей видимости, через взаимодействие с двумя НЭП фосфоров лиганда. Химический сдвиг P_2 сильно зависит от изомерной структуры и служит хорошим индикатором заселенности этих изомеров.

3. Публикации по теме научно-квалификационной работы (за все время обучения, включая тезисы докладов):

№ п/п	Библиографическое описание	Название издания (отметить издания из перечня ВАК)
1.	Latypov Sh.K., Ganushevich Y.S., Kondrashova S.A. , Kharlamov S.V., Milyukov V.A., Sinyashin O.G. Structural diversity and dynamics of nickel complexes with ambidentate phosphorus heterocycles // Organometallics. – 2018. – V. 37, No. 14. – P. 2348–2357.	Organometallics (включен в перечень ВАК)
2.	GIAO DFT расчеты ^{31}P ЯМР химических сдвигов в никелевых комплексах / Кондрашова С.А. , Полянцев Ф.М., Ганушевич Ю.С., Стрельник А.Г., Латыпов Ш.К. // Научно-техническая конференция по итогам совместного конкурса фундаментальных исследований РФФИ - РТ в 2018 году, - Казань 2018-11-22 - с.68	Научно-техническая конференция по итогам совместного конкурса фундаментальных исследований РФФИ - РТ в 2018 году
3.	Кондрашова С.А. , Ганушевич Ю.С., Харламов С.В., Милуков В.А., Латыпов Ш.К. Исследование методом ЯМР структуры комплексов никеля на основе 1-алкил-1, 2-дифосфолов // Известия Академии наук. Серия химическая. – 2019. – №. 2. – С. 374-379.	Известия Академии наук. Серия химическая. (включен в перечень ВАК)

4. Апробация результатов научно-квалификационной работы (за все время обучения):

№ п/п	Название конференции	Тип доклада

5. Иные достижения аспиранта:

Участие в гранте РФФИ №18-43-160003.

Подпись аспиранта

Подпись научного руководителя