

Кондрашова Светлана Андреевна

ОТЧЕТ по научным исследованиям за 2 курс, 2 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.	Поиск эффективных методов для расчетов химических сдвигов ЯМР атомов фосфора непосредственно участвующих в образовании координационной связи с Ni.	100 %
2.	Анализ возможностей и ограничений квантово-химических методов расчетов ХС ^{31}P ЯМР в Pt-комплексах на ряде модельных систем.	100 %
3.	Поисковое исследование структуры Pt комплексов на основе 1-алкил-1,2-дифосфолов методами ЯМР.	100 %

2. Краткое описание полученных на текущий момент результатов

1) Предложен надежный и эффективный метод расчета при оценке химических сдвигов (ХС) ЯМР атомов фосфора непосредственно участвующих в образовании координационной связи с Ni. Проведен сравнительный анализ экспериментальных и расчетный ХС для широкого ряда модельных комплексов никеля на основе фосфорорганических лигандов малого и среднего размера. Сравнивался целый ряд комбинаций функционалов и базисных наборов.

В целом, для нейтральных синглетных комплексов никеля на основе σ - и π -донирующих лигандов ХС ЯМР атомов фосфора могут быть достаточно хорошо рассчитаны в рамках теории функционала плотности (формализм Кона-Шема) с использованием гибридных функционалов (PBE0, B3LYP, B97-2). В случае заряженных комплексов оценки менее точны из-за большей неопределенности структуры. Для комплексов с заметным влиянием триплетных состояний данный подход использовать нельзя. Наиболее эффективной оказалась комбинация PBE0/6-311G(2d,2p)//PBE0/6-31+G(d)

(RMSE <7 ppm). В то же время функционалы GGA типа оказались неэффективны, особенно для π -донирующих атомов фосфора.

Таким образом, в комплексах никеля можно использовать метод функционала плотности (в рамках формализм Кона-Шема) для оценки ХС ЯМР непосредственно координированных атомов фосфора.

2) Как логическое продолжение предыдущего этапа нами проведен предварительный анализ принципиальной возможности расчета (PBE0/6-311G(2d,2p)//PBE0/6-31+G(d)) ХС ^{31}P ЯМР в комплексах Pt. В целом, на примере 30 моделей наблюдается корреляция расчетов с экспериментом, но хуже, чем в случае с Ni комплексами. Это может быть обусловлено как более сильными эффектами электронной корреляции, так и возможными вкладами за счет релятивистских эффектов. На следующем этапе необходимо попытаться найти решение этим проблемам.

3) Нами была обнаружена реализация необычных структур в никелевых комплексах на основе полидентатных фосфорсодержащих гетероциклов (1-алкил-1,2-дифосфолов). Согласно данным ДЯМР экспериментов и DFT расчетов, в растворе эти комплексы находятся в равновесии двух η^2 -координированных по Р-Р связи изомеров.

В этом отношении интересно посмотреть, как замена Ni на более тяжелый элемент того же ряда – Pt, повлияет на структуру и динамику комплексов на основе таких лигандов. С этой целью были синтезированы такие комплексы и исследованы в растворе методами ЯМР спектроскопии (1D DPFNOE, ^1H - ^1H COSY, ^{31}P - ^{31}P COSY, ^1H - ^{13}C HSQC, ^1H - $^{13}\text{C}/^1\text{H}$ - $^{31}\text{P}/^1\text{H}$ - ^{195}Pt NMBC). В целом можно констатировать, что в комплексах платины имеет место координация платины по Р-Р связи с образованием комплекса с характерным высокопольным сдвигом P_2 , структура которого более жесткая, чем в соответствующих никелевых комплексах. В то же время пока не до конца ясна природа дополнительных сигналов в ^{31}P и ^{195}Pt спектрах. Необходим детальный анализ ЯМР параметров методами квантовой химии, что планируется на следующем этапе работы.

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 /	Научно-техническая конференция по итогам

	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	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.	Структура и динамика комплексов никеля с полидентатными фосфорсодержащими лигандами / Кондрашова С. А., Латыпов Ш. К., Ганушевич Ю. С. // VIII Молодежная конференция ИОХ РАН. 22-23 мая 2019, Москва. Сборник тезисов докладов. – С.20.	VIII Молодежная конференция ИОХ РАН. 22-23 мая 2019, Москва
5.	Latypov Sh. K., Kondrashova S. A., Polyancev F. M., Sinyashin O. G. Quantum Chemical Calculations of ³¹ P NMR Chemical Shifts in Nickel complexes: Scopes and Limitations // Organometallics. – 2020. – V. 39, No. 8. – P. 1413–1422.	Organometallics (включен в перечень ВАК)

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

№ п/п	Название конференции	Тип доклада
1.	VIII Молодежная конференция ИОХ РАН	Устный доклад

5. Иные достижения аспиранта:

Участие в гранте РФФИ №18-43-160003 "Квантово-химические расчеты ЯМР параметров в комплексах металлов никелевой группы – надежный инструмент в структурном анализе комплексов".

Подпись аспиранта

Подпись научного руководителя