

Кондрашова Светлана Андреевна

ОТЧЕТ по научным исследованиям за 3 курс, 1 семестр обучения

Направление подготовки	04.06.01 Химические науки
Направленность (специальность)	02.00.04 Физическая химия
Структурное подразделение	ИОФХ им. А.Е. Арбузова, лаборатория радиофизики ФИЦ КазНЦ РАН, Лаборатория
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.	Анализ возможностей квантово-химических методов расчетов ЯМР ^{31}P химических сдвигов в комплексах платины.	90 %
2.	Обзор возможностей методов анализа природы связей в координационных соединениях.	75 %
3.	Изомерная структура Pt комплексов на основе 1-алкил-1, 2-дифосфолов методами ДЯМР и квантово-химических расчетов.	90 %

2. Краткое описание полученных на текущий момент результатов

1) Сравнительный анализ рассчитанных (GIAO PBE1PBE/6-311G(2d,2p)//PBE1PBE/6-31+G(d)) и экспериментальных ^{31}P ЯМР химических сдвигов (ХС) для широкого спектра Pt комплексов на основе фосфорсодержащих лигандов показал корреляцию между ними. Однако эта корреляция несколько хуже, чем в случае Ni/Pd аналогов предположительно за счет влияния релятивистских эффектов в 5d металле. Попытка оценки этого вклада в ХС привела к противоречивым результатам. С одной стороны, для реальных структур (не малых молекул) на сегодня проведение таких расчетов невозможно или затруднительно даже используя относительно мощные ресурсы. С другой стороны, нередко практикуемый подход упрощения структуры приводит к некорректным оценкам. Таким образом, мы пришли к выводу, что на сегодня оценки ^{31}P ЯМР ХС в рамках нерелятивистского приближения в целом отражают структурные особенности комплексов платины и могут быть использованы при анализе деталей таких систем.

2) На основании проведенного обзора литературы, посвященной методам анализа электронной структуры в комплексах металлов перспективными выглядят метод граничных орбиталей, NBO, AIM, ELF. За отчетный этап были апробированы и рассмотрены возможности и ограничения методов граничных орбиталей, NBO и AIM на примере анализа комплексов металлов никелевой группы. Таким образом анализ граничных орбиталей позволяет получить оценку о типе и симметрии граничных орбиталей (HOMO-LUMO) и на качественном уровне

сделать вывод о характере связей. Например, такой анализ позволил сделать оценки характера координационной связи в случае двух изомеров в комплексах Ni на основе 1-алкил-1,2-дифосфолов. Однако для получения более точной, количественной оценки характера связей необходимы более "продвинутые" методы анализа электронной структуры. Например NBO анализ, в котором базисный набор атомных орбиталей преобразуется в орбитали естественных связей (NBO) позволил установить детали координационной связи для разных изомеров в комплексах Ni на основе 1-алкил-1,2-дифосфолов. Однако, более перспективным выглядит использование метода AIM, который в меньшей степени, чем NBO зависит от использованной теоретической модели, с помощью которого можно напрямую анализировать топологию электронной плотности. Например, по результатам AIM анализа удалось установить, что индексы делокализации между металлом и P_{1,2} в случае с Pt больше (в соответствующем изомере), чем с Ni, что говорит о большей металлоцикличности в комплексах Pt по сравнению с Ni.

3) В растворе Ni комплексы на основе 1-алкил-1,2-дифосфолов существуют в равновесии двух формально η²-координированных по P-P связи изомеров, один из которых можно охарактеризовать как металлоцикл с Ni, а во втором Ni связывается с лигандом через два взаимодействия с НЭП атомов фосфора. В этом отношении интересно, как повлияет замена Ni на Pt на структуру и динамику таких комплексов. Были исследованы комплексы Pt на основе 1-алкил-1,2-дифосфолов методами ЯМР спектроскопии (1D DPGNOE, ¹H-¹H COSY, ³¹P-³¹P COSY, ¹H-¹³C HSQC, ¹H-¹³C/¹H-³¹P/¹H-¹⁹⁵Pt HMBC) и квантово-химических расчетов.

В целом можно констатировать, что в комплексах платины имеет место координация по P-P связи с образованием изомера с характерным высокопольным сдвигом P₂. Следует отметить, что в отличии от Ni комплексов этот сдвиг P₂ намного сильнее и слабо зависит от температуры, а P_{3,4} неэквивалентны уже при комнатной температуре. Из чего можно сделать вывод, что данные комплексы Pt существуют в растворе в виде только одного плоско-квадратного изомера с медленным (в шкале ЯМР) вращением дифосфольного фрагмента. Результаты расчетов оказались в полном согласии с данными экспериментов. А именно, с одной стороны, расчетные ³¹P ХС только для одного, плоско-квадратного, изомера хорошо согласуются с экспериментальными. С другой стороны, рассчитанные барьеры вращения дифосфольного фрагмента заметно выше, чем в никелевых аналогах. Кроме того можно отметить, что ¹J_{PtP} между Pt-P₂ на два порядка меньше по сравнению с остальными фосфорами в комплексе (66 vs >3000 Гц), что может отражать особенность этой связи. Для того чтобы попытаться установить характер связей между Pt и лигандами был проведен анализ их электронной структуры методом AIM. Оказалось, что в критической точке связи между Pt-P₂ электронная плотность меньше, чем с остальными Pt-P связями. Кроме того, индекс делокализации (число делокализованных электронных пар) между атомами Pt и P₂ меньше, чем между Pt и остальными атомами P (0.7 vs 0.8-0.9). Однако, для получения информации о локализации электронных пар в этих комплексах на следующем этапе планируется их анализ метод ELF.

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.,	Organometallics (включен в

	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.	перечень ВАК)
2.	ГИАО 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.	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)
6.	Quantum chemical calculations of ³¹ P NMR chemical shifts in nickel complexes: Scopes and limitations / Kondrashova S.A. , Polyancev F.M., Ganushevich Y.S., Strelnik A.G., Latypov Sh.K. // II Научная конференция «Динамические процессы в химии элементоорганических соединений», посвященная 75-летию ИОФХ им. А.Е. Арбузова и Казанского научного центра РАН. 11-13 ноября 2020, Казань. Тезисы докладов. – С.60.	II Научная конференция «Динамические процессы в химии элементоорганических соединений», посвященная 75-летию ИОФХ им. А.Е. Арбузова и Казанского научного центра РАН. 11-13 ноября 2020, Казань

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

№ п/п	Название конференции	Тип доклада
1.	VIII Молодежная конференция ИОХ РАН	Устный доклад
2.	II Научная конференция «Динамические процессы в химии элементоорганических	Устный доклад

	соединений», посвященная 75-летию ИОФХ им. А.Е. Арбузова и Казанского научного центра РАН	
--	---	--

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