

ОТЗЫВ

официального оппонента Кузьминой Наталии Евгеньевны на диссертационную работу

Годовикова Ивана Александровича

**«Спектроскопия ядерного магнитного резонанса высокого разрешения
металлакарборанов группы переходных металлов»**

представленную на соискание ученой степени доктора химических наук
по специальности **02.00.04 – Физическая химия**

Диссертационная работа И.А. Годовикова представляет собой комплексное экспериментальное исследование в области изучения строения и свойств металлокарборанов переходных металлов методами спектроскопии ядерного магнитного резонанса (ЯМР).

Актуальность темы, выбранной диссертантом, несомненна. Металлакарбораны в настоящее время занимают важнейшее место среди всех металлоорганических соединений благодаря своему разнообразию, необычному строению и широким возможностям по применению в медицине, фармацевтике, нефтехимии и нефтехимическом синтезе, промышленном органическом синтезе, радиохимии, технологии радиоактивных материалов и т.д. В этой связи исследование строения и свойств металлокарборанов переходных металлов представляет собой важную научную задачу. Одним из основных прямых методов идентификации соединений является спектроскопия ЯМР. Проблема изучения структуры металлокарборанов переходных металлов методами спектроскопии ЯМР заключается в том, что из-за специфичности строения этого химического класса металлоорганических соединений значения химических сдвигов и мультиплетностей сигналов в ЯМР-спектрах существенно отличаются от канонических значений. Как следствие, описанные в литературе закономерности структурной интерпретации ЯМР-спектральных данных «не работают» в отношении металлокарборанов переходных металлов. Поэтому актуально выявление закономерностей, характерных для данных объектов исследования.

Сложные механизмы взаимодействия ядер металлокарборанов переходных металлов и их более длительные времена релаксации приводят к тому, что в стандартных ЯМР-экспериментах с типичной задержкой между импульсами ряд сигналов приобретает вид «фантомного шума», что существенно усложняет процедуру их структурной интерпретации. В связи с этим актуальна адаптация методов ЯМР к объектам исследования и подбор условий ЯМР-экспериментов таким образом, чтобы число сигналов в спектрах максимально совпадало с числом структурных фрагментов в комплексах металлокарборанов переходных металлов.

Неопределенность результата установления структуры сложного объекта методами ЯМР значительно снижается при увеличении спектральной информации, поэтому очень важно использовать комплексный подход к расшифровке структуры таких соединений. Актуально проводить структурную интерпретацию металлокарборанов переходных металлов с привлечением новых методов ЯМР, еще не вошедших в рутинную практику расшифровки структуры (например, методов диффузионно упорядоченной спектроскопии ЯМР).

В металлокарборанах переходных металлов реализуются различные внутри- и межмолекулярные динамические процессы (равновесные превращения изомеров друг в друга, разного рода миграции протонов или целых фрагментов соединений в процессе реакции или при дальнейшем стоянии, взаимные переходы продуктов реакции друг в друга и т.д.). Поэтому очевидна актуальность адаптации динамических методов ЯМР для решения задачи их изучения.

Таким образом, развитие и адаптация современных методов ЯМР для определения строения и изучения механизмов образования металлокарборанов переходных металлов является крупной научной проблемой, имеющей важное практическое значение, которую, на наш взгляд, диссертанту удалось решить в полной мере.

Научная новизна. В результате выполнения диссертационного исследования И.А. Годовиковым развит комплексный подход к решению аналитической задачи определения строения комплексов металлокарборанов переходных металлов методами современной спектроскопии ЯМР. Впервые для этих объектов применены адаптированные методы ^1H - ^{31}P -NOESY, ^1H - ^{31}P -HSQC, ^{31}P - ^{31}P -COSY, DOSY и использован прием селективного декаплинга по конкретным ядрам. Используя комплексный подход, систематизируя и обобщая собственные и литературные данные, автору удалось сформулировать правила структурной интерпретации спектров комплексов металлокарборанов переходных металлов, которые позволили в дальнейшем устанавливать строение различных структурных классов данных металлоорганических соединений без использования технически нестандартной спектроскопии ЯМР на ядрах переходных металлов, специальной конструкции датчика и специальных ЯМР-ампул. С применением разработанных правил структурной интерпретации спектральных данных было идентифицировано строение новых комплексов металлокарборанов переходных металлов, таких как диен-гидридные комплексы, полиядерные металл-кластерные продукты Rh, Ir, Co, Cu, конъюгаты нуклеозидов с дикарболлидами Fe/Co *коммо*-строения. Диссертантом впервые предложен инверсный способ детекции ядра металла и определения типа координации лиганда на основе анализа констант спин-спиновых взаимодействий в углеродном спектре. С помощью разработанных спектральных критериев изучены специфические взаимодействия и динамические процессы

в металлокарборанах переходных металлов. Установлено, что существование симметричных и ассиметричных изомеров в растворах *экзо-нидо*-комплексов металлокарборанов, в отличие от кристаллов, является типичным явлением. Определены спектральные характеристики в ^1H и ^{31}P спектрах, позволяющие оценить присутствие симметричных и ассиметричных изомеров, а также количественно оценить их долю. Впервые проведен температурный мониторинг процесса изомеризации новых ациклических π -аллил-*клозо*-родакарборанов, вызванного агостическим взаимодействием между ядрами ^1H и металла, и оценена температурная динамика изменения соотношения изомеров в образце. Внедрение комплексного подхода открыло новые перспективы проведения кинетического мониторинга для определения состава реакционных смесей, соотношения между продуктами реакции и интермедиатами, механизмов протекания реакций с их участием. Впервые изучен механизм образования псевдоклозо-родакарборанов с η^4 -циклооктодиенильным лигандом и предложен новый механизм *экзо-нидо*- \rightarrow *клозо*- перегруппировки *экзо-нидо*-(η^4 -циклооктадиен) титродакарборанов. Впервые проведен кинетический мониторинг методами ЯМР реакции образования новых, не описанных в литературе кубических тетракластеров родия. Все перечисленное дает основание рассматривать работу И.А. Годовикова как крупный вклад в развитие методологии современной ЯМР-спектроскопии и в химию металлоорганических соединений.

Практическая значимость. И.А. Годовиков адаптировал методы ЯМР к объектам исследования и на их основе разработал более 300 экспрессных и надежных методик установления подлинности представителей различных структурных классов металлокарборанов переходных металлов. Данные методики рекомендуется использовать при аналитическом контроле различных промышленных процессов. Диссертантом оптимизирована методика получения биридакарборановых кластеров, позволившая увеличить скорость реакции и степень выхода конечных продуктов. Результаты, полученные И.А. Годовиковым, могут быть рекомендованы для применения химиками-синтетиками и ЯМР-спектроскопистами в научно-исследовательских организациях, в которых проводятся исследования широкого круга металлоорганических соединений современными методами спектроскопии ЯМР высокого разрешения: Химический факультет МГУ им. М.В. Ломоносова, ИОХ РАН им. Н.Д. Зелинского, РХТУ им. Д.И. Менделеева, Химический факультет ННГУ им. Лобачевского, РУДН им. Патриса Лумумбы, Институт Катализа СО РАН, ИОФХ им. А.Е. Арбузова и др.

Содержание диссертационной работы. Диссертация И.А. Годовикова состоит из введения, обсуждения результатов, экспериментальной части, выводов и списка литературы

(206 ссылок). Материал диссертации изложен на 304 страницах и включает 3 таблицы, 81 схему и 108 рисунков.

Во **введении** автором обоснована актуальность проблемы, сформулированы цель и задачи работы, ее научная новизна и практическая значимость.

Обсуждение результатов представляет собой обобщение и анализ литературных и полученных непосредственно диссертантом экспериментальных спектральных данных металлокарборанов переходных металлов. В соответствии с поставленными задачами материал структурирован по четырем разделам. В первом разделе И.В. Годовиков проводит анализ современных одномерных методов спектроскопии ЯМР, используемых для исследования строения металлокарборанов переходных металлов. Диссертант определяет спектральные характеристики основных структурно-определяющих положений атомов Н в комплексах металлокарборанов (структурных маркеров): гидридных, агостических и эндоводородных положений ядер ^1H , а также ядер ^1H лигандов и их спин-спиновых взаимодействий друг с другом и ядрами других фрагментов структуры. В этом же разделе указаны особенности спектроскопии ЯМР металлокарборанов на ядрах ^{11}B , ^2H , ^{13}C , ^{31}P , а также на ядрах переходных металлов, специальные методы селективного подавления сигналов ядер, упрощающие процедуру расшифровки структуры, и кинетический мониторинг ЯМР реакций металлокарборанов группы переходных металлов.

Во втором разделе диссертант проводит анализ современных двумерных методов ЯМР для исследования металлокарборанов переходных металлов. Обсуждаются логика выбора и адаптации двумерных методов для оптимизации получения экспериментального материала для данного класса металлоорганических соединений.

В следующем разделе И.А. Годовиковым наглядно показана возможность использования методов динамического ЯМР для исследования равновесий изомеризации, заторможенного вращения, внутримолекулярных прототропных перегруппировок и других динамических процессов, протекающих с участием комплексов металлокарборанов. Подробно обсуждены условия, параметры проведения и оптимизации экспериментов ЯМР.

В заключительном разделе диссертант подробно рассматривает 11 практических примеров использования комплексного подхода для получения максимального количества информации для интерпретации спектральных данных различных структурных классов металлокарборанов переходных металлов. В каждом конкретном случае представлено детальное обсуждение выбора экспериментальных методов ЯМР, постановки и оптимизации эксперимента ЯМР, алгоритма решения поставленной задачи. Фактически данный раздел является практическим методическим пособием высокого уровня по использованию методов

ЯМР высокого разрешения для решения задачи определения строения металлокарборанов переходных металлов.

Экспериментальная часть содержит описание используемого оборудования, методики идентификации металлокарборанов переходных металлов и спектры ЯМР более 150 обсуждаемых в работе комплексов металлокарборанов переходных металлов различных структурных классов. Объем экспериментальной части отражает всю полноту проделанной диссертантом работы, сами методики обладают несомненной практической значимостью.

Выводы в полной мере соответствуют проведенному исследованию и адекватно описывают полученные результаты

Замечания к диссертационной работе.

1. Представленная в работе структуризация материала, целесообразная с точки зрения его обобщения, существенно затрудняет оценку научной новизны и личного вклада диссертанта в решение научной проблемы.
2. Не объяснена экспериментально установленная различная способность к таутомерной миграции метильной группы в ациклических π -аллил-*клозо*-родокарборанах 8a, 8b, 12a, 12b и 10a, 10b, 11a, 11b (стр. 20-22).
3. Отсутствует объяснение одного сигнала протонов метильной группы, участвующей в агостическом взаимодействии с переходным металлом, на спектрах комплексов 10b и 11b (стр. 21). Протоны, участвующие и не участвующие в агостическом взаимодействии, не эквивалентны. Как следствие, химические сдвиги сигналов таких протонов должны различаться.
4. На рис. 7 не идентифицированы сигналы метильных групп комплексов 10b и 11b, не участвующих в агостическом взаимодействии с металлом (стр. 21).
5. Наличие мостиковых гидроксильных групп в комплексе 168 было подтверждено присутствием полосы 3204 см^{-1} в ИК спектре данного соединения (стр. 91). Было бы желательно усилить доказательную базу строения комплекса 168 методом ЯМР. Для этого необходимо увеличить время релаксационной задержки ЯМР-эксперимента таким образом, чтобы сигналы гидроксильных групп проявились в ^1H спектре.
6. В тексте диссертационной работы нет указаний на таблицы и отсутствуют подписи к схемам и названия таблиц.
7. В экспериментальной части в некоторых методиках идентификации металлокарборанов переходных металлов не приведены значения межимпульсных задержек, отличных от стандартных величин.
8. Выводы характеризуются чрезмерным лаконизмом.

Следует отметить, что эти замечания не являются принципиальными. Они не вступают в противоречие с основными положениями диссертации, не ставят под сомнение достоверность полученных экспериментальных данных и не влияют на, безусловно, положительную оценку работы, отличающейся высоким качеством по достигнутым результатам.

Текст автореферата адекватно отражает содержание диссертации. Выводы по работе в полной мере соответствуют основным достигнутым результатам. Выводы, приведенные в текстах диссертации и автореферата, идентичны.

Достоверность результатов, полученных диссертантом, не вызывает сомнения. Полученные результаты трактуются диссертантом корректно на основе современных научных представлений и хорошо согласуются с данными рентгеноструктурного анализа. Полнота доказательства строения всех синтезированных соединений является несомненным достоинством работы.

Полнота опубликования научных результатов. Основные научные результаты диссертационной работы отражены в 41 научной работе, которые опубликованы в ведущих научных журналах, рекомендованных ВАК. Работа также прошла обстоятельную апробацию: ее результаты были доложены на значимых международных научных конференциях и конгрессах. Опубликованные статьи и тезисы докладов в полной мере раскрывают и передают содержание диссертационной работы.

Анализ содержания диссертационной работы И.А. Годовикова позволяет сделать однозначный вывод о том, что она представляет собой законченную научно-квалификационную работу, выполненную на актуальную тему; сформулированные в ней положения, выводы и рекомендации полностью обоснованы и их достоверность и новизна сомнений не вызывают. Диссертационная работа содержит решение научных и прикладных задач, имеющих существенное значение для развития методологии современной ЯМР-спектроскопии и химии металлоорганических соединений. Область фактически выполненных И.А. Годовиковым исследований соответствует заявленной специальности. Структура и объем диссертации соответствуют требованиям, предъявляемым к квалификационным работам на соискание ученой степени доктора химических наук.

Таким образом, представленная диссертационная работа "Спектроскопия ядерного магнитного резонанса высокого разрешения металлокарборанов группы переходных металлов" полностью соответствует требованиям п. 9-14 Постановления Правительства РФ от 24 сентября 2013 г. № 842 "О порядке присуждения ученых степеней" (с изменениями, внесенными Постановлением Правительства РФ от 21 апреля 2016г. № 335), предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени доктора наук, полностью соответствует

паспорту специальности ВАК 02.00.04 – физическая химия, а ее автор, Годовиков Иван Александрович, заслуживает присуждения искомой ученой степени доктора химических наук по специальности 02.00.04 – физическая химия.

Начальник лаборатории спектральных методов анализа
ФГБУ «Научный центр экспертизы средств медицинского применения»
Министерства здравоохранения Российской Федерации
доктор химических наук
(02.00.03 – органическая химия, 02.00.04 – физическая химия),

Кузьмина Наталия Евгеньевна

«14» мая 2021 г.

Адрес организации:

127051 Москва, Петровский бульвар д. 8

Телефон: 8 (499) 190-18-18 (доб. 31-50)

E-mail: KuzminaN@expmed.ru

Собственноручную подпись Кузьминой Наталии Евгеньевны заверяю.

Ученый секретарь Ученого совета

ФГБУ «Научный центр экспертизы средств медицинского применения»

Министерства здравоохранения Российской Федерации

кандидат медицинских наук,

старший научный сотрудник



В.И. Климов