

## Отзыв

официального оппонента Макаренко Сергея Валентиновича на диссертационную работу Годовикова Ивана Александровича на тему «Спектроскопия ядерного магнитного резонанса высокого разрешения металлокарборанов группы переходных металлов», представленную на соискание ученой степени доктора химических наук по специальности: 02.00.04 – физическая химия.

Спектроскопия ядерного магнитного резонанса (ЯМР) является одним из наиболее популярных и востребованных физико-химических методов для структурных и динамических исследований молекул различной природы. Появление экспериментальных методов на основе переноса когерентных состояний с помощью последовательностей радиочастотных импульсов привело к созданию целого направления – корреляционной спектроскопии ЯМР, позволяющей решать задачи, сама постановка которых ранее казалась невозможной. Таким образом, на сегодняшний день спектроскопию ЯМР следует рассматривать как самостоятельную науку о когерентных взаимодействиях ядерных спинов с внешними магнитными полями, основной задачей которой является создание новых более эффективных способов извлечения информации о строении химических соединений и происходящих в них динамических процессах.

Устойчивым трендом последних десятилетий является индивидуализированный подход к каждому классу химических соединений, для которого характерен выбор и оптимизация параметров одномерных и корреляционных методов, максимально подходящих для решения структурных и динамических задач, что можно рассматривать как создание и развитие новой методологии исследования спектроскопии ЯМР. Диссертационное исследование Годовикова Ивана Александровича, посвященное изучению строения и физико-химических свойств металлокарборанов переходных металлов современными методами спектроскопии ЯМР, является ярким примером создания и успешной реализации такого методологического подхода.

Высокая **актуальность** диссертационной работы Годовикова И.А. обусловлена выбором объектов исследования ряда металлокарборанов. Известно, что металлокарбораны группы переходных металлов широко применяются в современной медицине в качестве агентов антираковой (БНЗТ) и противовирусной терапии, в промышленности в качестве поглотителей радионуклидов, катализаторов, а также новых перспективных материалов, включая жидкие кристаллы и ионные жидкости. Круг применений этих соединений постоянно расширяется, что обуславливает возрастающую потребность в разработке эффективных физико-химических методов исследования,



которые могут быть использованы для аналитического определения металлокарборанов переходных металлов.

**Научная новизна** диссертационного исследования Годовикова И.А. определяется развитием нового направления использования методов спектроскопии ЯМР в жидкой фазе для исследования структуры и химических свойств металлокарборанов переходных металлов. Полученные результаты дают возможность эффективно и неинвазивно исследовать строение металлокарборанов переходных металлов современными методами спектроскопии ЯМР в жидкой фазе. При этом автором впервые определены структурные маркеры изучаемых соединений и предложены критерии выбора и использования экспериментальных методов спектроскопии ЯМР для решения структурно-химических задач.

**Практическая значимость** исследования заключается в показанной возможности применения методик спектроскопии ЯМР для структурно-химического определения и возможного дальнейшего промышленного аналитического сопровождения металлокарборанов переходных металлов, широко используемых в качестве катализаторов различных процессов в промышленном химическом синтезе, противораковых, противовирусных препаратов в медицине и других современных областях практического применения. Проведено определение структуры более 300 металлокарборановых комплексов группы переходных металлов различного строения с разным лигандным окружением. Таким образом, практическая значимость выполненной работы в приложении к практическому применению **не вызывает сомнений**.

Убедительно сформулированная автором **цель** диссертационного исследования, а именно, «обобщение, систематизация, развитие и адаптация современных экспериментальных и интерпретационных методов ЯМР высокого разрешения для определения структуры и физико-химических свойств металлокарборанов переходных металлов в жидкой фазе» опирается на огромный опыт исследований в области спектроскопии ЯМР координационных соединений, проведенных в стенах Института элементарноорганических соединений им. А.Н. Несмеянова. Среди наиболее известных представителей этой Школы ЯМР можно отметить создателя лаборатории ЯМР в ИНЭОС им. А.Н. Несмеянова – д.ф.-м.н. Эрлена Ильича Федина, а также д.х.н. Владимира Ивановича Бахмутова и многих других. В этой связи, Иван Александрович Годовиков достойно представляет школу спектроскопии ЯМР ИНЭОС им. А.Н. Несмеянова, РАН.

Диссертация включает введение, обсуждение результатов, экспериментальную часть, выводы и список литературы (206 ссылок). Материал диссертации изложен на 304 страницах и включает 3 таблицы, 81 схему и 108 рисунков.



Прежде чем приступить к анализу возможностей каждого из использованных в работе методов спектроскопии ЯМР в отношении исследования металлокарборанов переходных металлов, Ивану Александровичу необходимо было выбрать удобную для изложения форму представления полученного огромного экспериментального материала, чтобы отобрать и донести до читателя все наиболее характерные особенности применения и взаимодополняемости/взаимозаменяемости каждого из методов спектроскопии ЯМР, использованных для решения конкретных структурных и динамических задач исследования металлокарборанов переходных металлов. В результате, автором выбрано последовательное изложение наиболее существенных возможностей каждого из методов. В диссертации сначала представлены простые одномерные методы спектроскопии ЯМР по возрастанию атомного номера магнитного ядра ( $^1\text{H}$ ,  $^{11}\text{B}$ ,  $^{13}\text{C}$  и  $^{31}\text{P}$ ), в том числе ядер металлов ( $^{103}\text{Rh}$  и  $^{119}\text{Sn}$ ), а затем специализированные одномерные методы с широкополосной и селективной развязкой от всех или одного из гетероядер, спектроскопия ЯМР  $^2\text{H}$  и ее возможности при исследовании обменных процессов и применение одномерных методов для кинетического мониторинга реакций с участием металлокарборанов переходных металлов. Изложение материала сопровождается демонстрацией специфических возможностей каждого из перечисленных одномерных методов на литературных и/или собственных примерах исследований металлокарборанов переходных металлов в растворе, а также подробным обсуждением эффективности и надежности каждого из них и их совокупности.

При анализе проблем спектрального представления металлокарборанов переходных металлов и их решения с помощью методов спектроскопии ЯМР необходимо особо отметить обилие магнитных ядер в исследуемых соединениях и, как следствие, существование многоядерной системы скалярных взаимодействий, приводящей к сложной мультиплетной структуре в одномерных спектрах не только ядер  $^1\text{H}$ , но и других магнитных ядер. С одной стороны, это значительно осложняет процедуру идентификации всех сигналов, но, с другой стороны, является информативным источником о взаимном расположении ядер в исследуемых соединениях. Эти скалярные взаимодействия активно используются автором практически в каждом из представленных в диссертации примеров применения одномерных методов и объясняют необходимость их дополнительного подтверждения с помощью двумерных гомо- и/или гетероядерных корреляционных методов. Вместе с тем, использование результатов двумерных экспериментов является прямым подтверждением взаимодополняемости и/или взаимозаменяемости различных источников информации, а также возможности выбора среди них наиболее удобного или достоверного в данном конкретном случае.



Любопытным и крайне простым представляется подход, предложенный автором для доказательства строения комплекса (76) и обоснования механизма образования *псевдоклозо*-родакарборанов с  $\eta^3$ -циклооктенильным лигандом (с. 44), на основе сопоставления между собой спектров ЯМР на ядрах  $^1\text{H}$ ,  $^2\text{H}$  и протонного спектра с широкополосной развязкой от ядер  $^{11}\text{B}$  (с. 45).

Обращает на себя внимание, рассмотрение автором спектроскопии ЯМР на ядрах  $^{11}\text{B}$  и описание эффективности применения упрощенного подхода, основанного на использовании так называемого средневзвешенного значения химического сдвига этого ядра в качестве критерия для определения типа геометрии (*клозо*-, *псевдоклозо*-, *экзо*-, *эндо*-, *арахно*-, *коммо*-, *эксонидо*-, *нидо*- или др.) изучаемых металакарборанов переходных металлов.

Отдельно следует отметить демонстрацию автором возможностей методов спектроскопии ЯМР, основанных на селективной развязке скалярных взаимодействий, обратив особое внимание на качество исполнения этих экспериментов. Крайне удачными в экспериментальном (и эстетическом) плане выглядят протонные спектры с развязкой от ядер  $^{31}\text{P}$ , представленные, например, на рис. 24 (с. 69) и рис. 28 (с. 73). Они просто просятся на страницы учебных пособий по применению спектроскопии ЯМР в элементоорганической химии и для экспериментальных разделов учебников по квантовым методам исследования.

В диссертации Ивана Александровича довольно много внимания уделено исследованию динамических процессов в изучаемых металакарборанах переходных металлов, при этом автором активно и эффективно используется спектроскопия EXSY.

Раздел 2.4 диссертации представляет собой набор 11 кейсов, можно сказать, для гурманов. Разнообразие спектрального представления и столь же разнообразный набор методических приемов для анализа, интерпретации и выводов являются великолепной демонстрацией возможностей предлагаемой автором методологии спектроскопии ЯМР, основанной на всевозможных примерах решения структурно-химических задач. Трудно выбрать среди них наилучший – это дело вкуса и пристрастий. Например, в четвертом кейсе (с. 135) представлены спектры ЯМР  $^1\text{H}$  и  $^1\text{H}\{^{31}\text{P}\}$  для соединения (214), двумерные спектры ( $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$  COSY,  $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$  HSQC и  $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$  HMBC), а также спектр ЯМР  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ ,  $^{31}\text{P}$ - $^{31}\text{P}$  COSY и  $^1\text{H}$ - $^{31}\text{P}$  HSQC. Подробное и последовательное описание всего этого массива информации дает полное представление о «технологии» анализа и извлечения необходимой для доказательства структуры соединения (214) на основе комплексного использования перечисленных методов. При этом не возникает сомнений в достоверности полученных таким образом результатов и сделанных выводов.

В целом, представленный автором набор из 28-ти разновидностей спектров ЯМР (половина из них – двумерные), апробированных для решения задач по исследованию металлокарборанов переходных металлов, может быть полезным и при решении задачи выявления структурных маркеров и выбора спектральных критериев наиболее подходящих методов спектроскопии ЯМР.

Необходимо отметить, что каждый из использованных в диссертационном исследовании методов спектроскопии ЯМР в отдельности вполне обычен, но в совокупности, предложенной автором, они дают синергетический эффект убедительности, взаимно дополняя друг друга, что крайне важно, особенно, при изучении сложных (в спектральном и структурном смысле) систем, каковыми представляются большинство исследуемых металлокарборанов переходных металлов.

В экспериментальной части диссертации представлены условия проведения экспериментов ЯМР и спектральные характеристики более 150 обсуждаемых в работе металлокарборанов переходных металлов.

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

**Достоверность** результатов, полученных автором, не вызывает сомнений, так как для их получения использован широкий ассортимент современного научного оборудования, а именно спектрометров ЯМР с рабочими частотами 300, 400, 500, 600 МГц. Результаты работы достаточно **апробированы** на ряде Международных, европейских и азиатских конференциях по химии бора, металлоорганической и координационной химии, по нейтронозахватной терапии рака и др.

По теме диссертационной работы опубликована 41 научная работа в виде статей в научных журналах, рекомендованных ВАК. **Автореферат диссертации и публикации полностью отражают содержание диссертации.**

Результаты, полученные в диссертации, могут быть рекомендованы для применения в научно-исследовательских организациях, в которых проводятся исследования широкого круга металлоорганических соединений современными методами спектроскопии ЯМР: МГУ им. М.В. Ломоносова, ИОХ РАН им. Н.Д. Зелинского, РХТУ им. Д.И. Менделеева, ННГУ им. Лобачевского, РУДН, Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, ИОФХ им. А.Е. Арбузова и др. Диссертационная работа представляет несомненный интерес для специалистов в области спектроскопии ядерного магнитного резонанса, металлоорганического синтеза, металлокомплексного катализа, химической технологии.



Несмотря на общее удовлетворение от представленного исследования, в столь масштабной работе обнаруживаются некоторые замечания и вопросы:

1. Представляется несколько поверхностным перевод на русский язык некоторых значимых для работы терминов в списке сокращений на стр. 4 (COSY – Двумерная гомо-корреляция прямых констант, ROESY – Обменная/NOE Гомокорреляция во вращающемся поле, HS-HSQC – инверсная протон-углеродная корреляция прямых взаимодействий (условия одноквантовой когерентности), HS-HMQC – инверсная протон-углеродная корреляция прямых взаимодействий (условия многоквантовой когерентности) и HS-HMBC – инверсная протон-углеродная корреляция дальних взаимодействий).

2. Представляется несколько некорректным в перечислении простейших лигандов упоминание Me (метил) и Ph (фенил) (стр. 8).

3. Несколько неясным остается неиспользование в работе для анализа мультиплетов методов dqf-COSY и J-COSY, учитывая довольно сложную картину спин-спиновых взаимодействий в спектрах изучаемых соединений.

4. Не кажется ли автору, что проблемы некогда «популярных методов селективного насыщения DEPT ... значений длительности импульсов, которые могут сильно меняться в зависимости от природы соединения, выбранного растворителя и настройки датчика спектрометра» присущи и фазочувствительным последовательностям типа JMOD-ECHO- $^{13}\text{C}$  и двумерным инверсным экспериментам  $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$  HSQC или  $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$  HMBC?

5. В экспериментальной части (стр. 188), начиная с соединения (9a), для некоторых веществ приводится выход, а иногда и масса. Без наличия методики синтеза (хотя бы общей) эти данные не несут особой смысловой нагрузки и могли быть исключены из текста диссертации.

6. В тексте диссертации встречаются опечатки и неудачные выражения, например, «детекции соответствующих ЯМР переходов» (стр. 32), «p-xylol» (стр. 170); в формуле соединения 260 отсутствует катион цезия (стр. 246); соединение 288 (стр. 269) по структурной формуле является соединением 8a (С. 186) и другие.

**Указанные замечание носят непринципиальный характер, не вступают в противоречие с основными положениями диссертации и не ставят под сомнение достоверность полученных экспериментальных данных.**

На основании вышеизложенного можно заключить, что представленная диссертационная работа «Спектроскопия ядерного магнитного резонанса высокого разрешения металлокарборанов группы переходных металлов» представляет собой научно-квалификационную работу, которая по уровню проведенных исследований, актуальности выбранной темы, степени обоснованности научных положений и выводов

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 2016 г. № 335), предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени доктора наук, соответствует паспорту специальности 02.00.04 – физическая химия (пункт 1 «Экспериментальное определение и расчет параметров строения молекул и пространственной структуры веществ»), а ее автор, Годовиков Иван Александрович, заслуживает присуждения искомой ученой степени доктора химических наук по специальности 02.00.04 – физическая химия.

Декан факультета химии,  
и.о. заведующего кафедрой  
органической химии ФГБОУ ВО «Российский  
государственный педагогический  
университет имени А. И. Герцена»,  
доктор химических наук  
(специальность 02.00.03 – органическая химия),  
доцент

Макаренко Сергей Валентинович

Адрес: 191186, Санкт-Петербург, наб. реки Мойки, 48  
Телефон: + 7 (812) 570-04-96  
E-mail: [makarenkosv@herzen.spb.ru](mailto:makarenkosv@herzen.spb.ru)

РГТУ им. А. И. ГЕРЦЕНА

подпись

*Макаренко С. В.*



Удостоверяю *07 июля* 2014 года

Удостоверяю *Удостоверяю* начала и социальной работы

Удостоверяю *Удостоверяю* кадров и социальной работы

*Навозле КЕФ*

