

ОТЗЫВ

официального оппонента Мусиной Эльвиры Ильгизовны 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.

Химия металлокарборанов переходных металлов (МПМ) начала свое развитие и выделилась в отдельный раздел металлоорганической химии уже достаточно давно. Этому способствовало как уникальное строение этих соединений, так и их свойства. Среди многообразия синтезированных металлокарборанов найдены представители, проявляющие высокую каталитическую активность в различных органических реакциях, а также соединения с противовирусной и противораковой активностью. Также известно их использование в качестве поглотителей радионуклеидов и основы для создания новых перспективных материалов, включая жидкие кристаллы и ионные жидкости. Очевидно, что разработка физико-химических методов исследования, методик анализа для характеристики металлокарборанов переходных металлов, для выяснения и глубокого понимания механизмов реакции, для аналитического определения является **актуальной задачей**. Современные методы спектроскопии ядерного магнитного резонанса в жидкой фазе дают возможность эффективно и неинвазивно проводить физико-химические исследования металлокарборанов переходных металлов, что особенно важно, учитывая тот факт, что основные промышленные и биологические процессы проходят именно в условиях классических жидких фаз, где другие физико-химические методы не всегда применимы.

Диссертационная работа Годовикова И.А. представляет собой обширное экспериментальное исследование металлокарборанов группы переходных металлов методами современной спектроскопии ядерного магнитного резонанса высокого разрешения. **Целью** данной работы было развить и адаптировать современные экспериментальные и интерпретационные методы ЯМР высокого разрешения для определения структуры и физико-химических свойств МПМ в жидкой фазе; обобщить и систематизировать известные и полученные в данной работе результаты.

Научная новизна диссертационной работы состоит в создании комплексного подхода к решению структурно-химической задачи исследования структуры и химических свойств МПМ на основе современных методов ЯМР спектроскопии в жидкой фазе. Впервые для

определения структуры металлокарборанов группы переходных металлов применены адаптированные двумерные методы ЯМР $^1\text{H}^{31}\text{P}$ -HOESY, $^1\text{H}^{31}\text{P}$ -HSQC, $^{31}\text{P}^{31}\text{P}$ -COSY, а также диффузионные методы ЯМР. Установлено и подтверждено строение новых, неизвестных до настоящего времени, металлокарборановых комплексов переходных металлов (Rh, Ir, Co, Cu, Fe, Co). Впервые выявлены и систематизированы спектральные критерии структурно-химического определения МПМ. Продемонстрированы возможности использования методов динамического ЯМР для исследования процессов заторможенного вращения, изомеризации и внутримолекулярной протонной миграции в МПМ, в том числе для ряда переходных состояний в реакциях МПМ.

Содержание диссертации полностью отражено в 41 публикации в высокорейтинговых журналах российского и международного уровня.

Диссертация Годовикова И.А. изложена на 304 страницах и состоит из введения, обсуждения результатов, экспериментальной части, выводов и списка литературы (206 источников). В начале диссертационной работы приведен список сокращений, что облегчает чтение диссертации.

Во *введении* раскрыта актуальность выбранной тематики, поставлены цель и задачи диссертационного исследования, сформулированы научная новизна, практическая значимость работы.

Обсуждение результатов состоит из четырех подглав, где полученные автором экспериментальные данные и литературные данные совместно обсуждаются в рамках применяемых конкретных методов ЯМР.

В первой подглаве автор рассматривает применение одномерных методов ЯМР на ядрах ^1H , ^2H , ^{13}C , ^{11}B , ^{31}P . При этом автор выделяет следующие структурные критерии, важные для характеристики МПМ: химические сдвиги ядер ^1H (характеристичные для гидридных атомов, для атомов водорода в агостических и эндо-положениях, для водородсодержащих заместителей); средневзвешенные химические сдвиги ядер ^{11}B и относительные интегральные интенсивности сигналов, позволяющие определить геометрию и симметрию карборанового каркаса; константы спин-спиновых взаимодействий ядер ^1H друг с другом и с другими ядрами; положение и характер сигналов в спектрах ЯМР ^{13}C , ^{31}P , позволяющих установить строение и тип координации со-лигандов. Отдельно обсуждаются возможности применения спектроскопии ЯМР на ядрах ^2H и специальных методов подавления ядер для установления структуры и механизмов реакций с участием МПМ.

Во второй подглаве автор проводит примеры успешного применения современных двумерных методов ядерного магнитного резонанса для установления структуры

комплексов с дифосфиновыми со-лигандами, в частности, для 3,3-(k²-dppe)-3-(k¹-dppe)-клозо-3,1,2-RuC₂B₉H₁₁ (dppe - 1,2-бис(дифенилфосфино)этан), и для исследований равновесия между симметричным и несимметричным изомерами *экзо-нидо*-рутенакарборанов. Обсуждаются логика выбора и адаптации двумерных методов для оптимизации получения экспериментального материала.

Третья часть обсуждения результатов посвящена применению динамического ЯМР в химии МПМ как одного из наиболее популярных методов исследования равновесных процессов и их механизмов. Диссертантом проведены исследования внутримолекулярной динамики в ряду 16-электронных рода(III)- и -ирида(III)-карборанов для объяснения их необычной стабильности и специфических свойств, и убедительно доказано, что для них реализуется два механизма стабилизации - за счет образования агостической связи H...Me или дополнительной s-связи CН(AlI)-Me.

В четвертой части главы диссертант на конкретных примерах, отраженных в 11 кейсах, демонстрирует комплексное решение структурно-химических задач, включающее алгоритм действий от постановки задачи до формулирования выводов и обобщения полученных результатов. При этом обсуждается выбор того или иного метода ЯМР, детали оптимизации эксперимента ЯМР, сложности и проблемы, которые могут возникнуть при интерпретации спектров для установления структуры. Следует отметить, что разные кейсы содержат в себе отличающиеся задачи, которые требуют индивидуального подхода. В то же время, предлагаемые диссертантом для конкретных случаев решения могут быть применены для родственных соединений, что определяет практическую значимость данной работы.

Экспериментальная часть диссертации включает краткое описание методик проведения экспериментов ЯМР и ЯМР-спектральные характеристики соединений, исследованных в рамках данной диссертационной работы.

В заключении диссертационной работы сформулированы основные **результаты и выводы**, которые **в полной мере соответствуют** проведенному исследованию и адекватно описывают полученные результаты.

Диссертантом разработан комплексный подход установления структуры и некоторых свойств МПМ с использованием современных методов ЯМР, включая адаптированные двумерные методы ЯМР ¹H³¹P-HOESY, ¹H³¹P-HSQC, ³¹P³¹P-COSY и адаптированные диффузионные методы ЯМР спектроскопии, динамический ЯМР. На основе выделенных структурных маркеров, выявленных при анализе более 300 новых металакарборановых комплексов переходных металлов, включая полиядерные металакластерные продукты Ru, Rh, Ir, Co, Cu, конъюгаты группы различных нуклеозидов с дикарболлидами Fe/Co

коммо-строения, диссертантом определены соответствующие им спектральные критерии и обоснован выбор экспериментальных и интерпретационных методов ЯМР установления структуры МПМ. Методами динамической спектроскопии ЯМР изучены процессы заторможенного вращения, изомеризации, внутримолекулярной протонной миграции в МПМ, что позволило в некоторых случаях прояснить механизмы протекания соответствующих процессов и объяснить реакционную способность комплексов МПМ в разных условиях. Эффективность разработанного комплексного подхода детально продемонстрирована на примере 11 разных групп МПМ с учетом их структурных особенностей, что может в дальнейшем служить методической основой для анализа аналогичных систем.

Достоверность полученных результатов также подтверждается их апробацией на большом количестве авторитетных научных мероприятий, где были представлены результаты диссертации. Результаты, полученные в диссертации, могут быть рекомендованы для применения в научно-исследовательских организациях, в которых проводятся исследования в области классического органического и металлоорганического синтеза, металлокомплексного катализа, спектроскопии ядерного магнитного резонанса, причем они, безусловно, могут быть полезны как химикам-синтетикам, так и специалистам в области ЯМР-спектроскопии.

Принципиальных недостатков, затрагивающих существо диссертации, у оппонента не возникло, однако к работе имеется **ряд вопросов и замечаний**:

- 1) В приведенном списке аббревиатур лигандов и катионов названия некоторых соединений и радикалов приведены неверно (в частности, верно будет $Xu1 = o$ -ксилил, DCP = дициклопентадиенил, DPPB = 1,4-бис(дифенилфосфино)бутан, DPPE = 1,4-бис(дифенилфосфино)этан, DPPP = 1,3-бис(дифенилфосфино)пропан, PPN = бис(трифенилфосфино)иминий).
- 2) Выбранная автором структура изложения, где литературные данные «вплетены» в текст обсуждения, требует четкого обозначения ссылок с собственными работами, иначе возникают сложности с оценкой личного вклада автора и степени опубликованности результатов. В частности, для соединений 13a-d вообще не указана ссылка, для соединений 14a-d – ссылка указывает на других авторов, хотя в изложении материала создается ощущение, что работа проведена автором.
- 3) Для соединений 61 - 63, 153 автором приведены неверные ссылки на опубликованные работы.
- 4) Автор достаточно часто «увлекается» описанием спектров исследованных соединений в тех подглавах, где эта информация несущественна, а по сути, должна содержаться в

другом разделе. Так, в разделе, посвященном средневзвешенным хим.сдвигам ^{11}B ЯМР, последним посвящена лишь одна страница изложения, тогда как далее автор приводит анализ спектров ^{13}C и их преимущества для характеристики комплекса 72; исследование механизма образования псевдоклозо-родакарборанов 76 с циклооктеновым лигандом с применением дейтериевых меток. Аналогичное замечание касается части обсуждения особенностей спектров ЯМР ^{31}P .

- 5) Для комплексов иридия 125 и 126 автором делается вывод о η^2 -координации ксилитенового заместителя на основании положения сигналов *inco*-атомов углерода, которые соответствуют аналогичным, описанным в литературе. На мой взгляд, важно указать не только положение сигнала, а его смещение относительно случая с некоординированным заместителем. Кроме того, данное доказательство следовало подтвердить квантово-химическими расчетами.
 - 6) На стр. 58, в подразделе, посвященном спектроскопии ЯМР ^{13}C , автор для соединений 127 и 128 приводит значения хим.сдвигов метильных групп в спектрах ЯМР ^1H , и не приводит их значения в спектре ЯМР ^{13}C
 - 7) Чем, по мнению автора, объясняется значительное различие в хим. сдвигах дифосфиновых лигандов *dppe* и *dppp* в спектрах ЯМР ^{31}P для соединений 129 и 130 (δ_{P} 69 и 24 соответственно). Влияет ли карборановое ядро на хим.сдвиги фосфиновых лигандов в спектрах ЯМР ^{31}P
 - 8) Для комплекса 138 автор предполагает, что мультиплетность гидридного сигнала обусловлена расщеплением от двух атомов фосфора дифосфинового лиганда и от атома водорода В-Н через пространство. Какие доказательства этого предположения? Рассматривалась ли возможность расщепления гидридного сигнала от протонов метиленовой группы дифосфинового лиганда по связям (H-Ru-P-C-H) - $^4J_{\text{HH}}$?
 - 9) Окислительное образование кластера родия 168 изучено на примере комплекса 10a. Согласно приведенным автором ранее данным, этот комплекс в растворе существует в виде смеси изомеров 10a и 11a в соотношении 1 : 1,5. Что происходит быстрее – изомеризация или отщепление диенового лиганда? Из приведенных спектров видно появление свободного диенового лиганда, тогда как остальные стадии предложенного механизма остались недоказанными. Кроме того, ожидается, что кинетические исследования должны завершаться получением кинетических параметров реакции (скорость, константы скорости и т.д.), что автором не показано ни для 10a, ни для 10b. Аналогично, были ли результаты динамического ЯМР, использованного в кейсе 8 для обнаружения изомеров комплексов, использованы для расчета кинетических параметров?
-

- 10) Несколько странным кажется подраздел «использование анализа литературных данных для интерпертации спектров ЯМР МПМ», где для характеристики бипиридных комплексов рутения использовались литературные данные о положении сигналов в спектрах ЯМР ^1H для других известных бипиридных комплексов рутения. Очевидно, что методология любой исследовательской работы всегда включает анализ литературных данных, будь то бипиридные лиганды, дифосфиновые или любые другие.
- 11) В целом, многие результаты, полученные на основе сложных экспериментальных исследований, выглядели бы ярче и убедительнее, если бы были подтверждены квантово-химическими расчетами.
- 12) Поскольку в экспериментальной части не приводятся методики получения комплексов (это и не нужно в данном случае), не имеет смысла упоминать какие количества комплексов получены, тем более, что эти данные приведены не для всех комплексов. В то же время, было бы более наглядным пронумеровать атомы на схемах для более удобного восприятия спектральных данных.

Приведенные замечания и возникшие у оппонента вопросы не затрагивают основных положений и итогов представленной диссертации, которая в целом производит хорошее впечатление как по актуальности решаемых проблем, так и по уровню применяемых подходов, и **не ставят под сомнение достоверность** полученных экспериментальных данных.

Аннотация полностью отражает содержание диссертации.

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 вносит существенный вклад в развитие современных физико-химических методов анализа металлокарборанов, что позволяет классифицировать ее как крупное научное достижение в области физической химии. 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, 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.

Официальный оппонент

Ведущий научный сотрудник

лаборатории фосфорорганических лигандов

Института органической и физической химии им. А.Е.Арбузова-

обособленного структурного подразделения

ФГБУН «Федеральный исследовательский центр

«Казанский научный центр Российской академии наук»

доктор химических наук (02.00.08 – химия элементоорганических соединений)

доцент, Мусина Эльвира Ильгизовна

420088, Казань, ул.Академика Арбузова, 8,

Тел. +7(843)273-48-93,

e-mail: elli@iopc.ru

31.05.2021

