

«Утверждаю»

Проректор Федерального государственного  
бюджетного образовательного учреждения  
высшего образования «Московский государственный  
университет имени М.В.Ломоносова»



А.А.Федянин

19 мая 2021г.

### Отзыв

ведущей организации ФГБОУ ВО «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова» на диссертационную работу Годовикова Ивана Александровича на тему «Спектроскопия ядерного магнитного резонанса высокого разрешения металлокарборанов группы переходных металлов», предоставленную на соискание ученой степени доктора химических наук по специальности: 02.00.04 – физическая химия.

**Актуальность исследования** определяется прежде всего выбранными диссертантом объектами исследования, а именно металлокарборановыми комплексами группы переходных металлов с различным лигандным окружением. Данный класс металлоорганических соединений в настоящее время широко используется прежде всего в металлокомплексном катализе в промышленном нефтехимическом и органическом синтезе, а также в медицинских целях для лечения онкологических и некоторых вирусных заболеваний. В связи с этим встает проблема определения строения и химических свойств этих соединений. Наиболее распространенными физико-химическими методами исследования структуры металлокарборанов в настоящее время являются методы рентгеноструктурного анализа. Развитие новых методов определения структуры и химических свойств металлокарборанов переходных металлов на основе спектроскопии ядерного магнитного резонанса высокого разрешения является в настоящий момент без сомнения актуальной темой поскольку, наряду с возможностью проведения исследований в жидкой фазе и неинвазивностью метода ЯМР, открываются новые перспективы исследования реакционной способности, механизмов протекания реакций, оптимизации методик синтеза.

**Научная новизна**

В работе определены структурные маркеры исследованных соединений и предложены критерии выбора и использования экспериментальных и интерпретационных методов ЯМР для решения поставленной структурно-химической задачи определения металлокарборанов переходных металлов. Впервые продемонстрировано применение адаптированных автором современных двумерных методов ЯМР  $^1\text{H}$ - $^{31}\text{P}$ -HOESY,  $^1\text{H}$ - $^{31}\text{P}$ -HSQC,  $^{31}\text{P}$ - $^{31}\text{P}$ -COSY для определения структуры и реакционной способности металлокарборанов группы переходных металлов. Впервые применены методы диффузионного ЯМР для решения структурных задач. Также впервые разработаны спектральные критерии определения типа координации лигандов металлокарборанов переходных металлов. С помощью разработанных спектральных критериев изучены специфические взаимодействия и динамические процессы в металлокарборанах переходных металлов. На основе комплексного подхода к определению строения металлокарборанов переходных металлов и их интермедиатов предложены новые механизмы протекания реакций с участием металлокарборанов, что позволило объяснить физико-химические свойства металлокарборановых комплексов в различных условиях.

#### **Общая структуры и апробация работы**

Для обеспечения наглядности и доступности подачи материала автором была использована схема построения диссертации с разделением на разделы по фактически обсуждаемым задачам и полученным результатам. Каждый из таких разделов включает специализированный обзор литературы и обсуждение результатов. Такое разделение полностью оправдано поскольку позволило с одной стороны уйти от множества повторений, а с другой дало возможность сгруппировать материал в логике решения поставленных автором задач.

Диссертация состоит из введения, обсуждения результатов, экспериментальной части, выводов и списка литературы (206 ссылок). Материал диссертации изложен на 311 страницах и включает 3 таблицы, 81 схему и 108 рисунков.

Результаты работы были представлены на IV Европейской конференции по химии бора (EUROBON IV, Бремен, ФРГ, 2007), XIII международной конференции по химии бора (IMEBORON XIII, Плаца Д'аро, Испания, 2008), Международной конференции по металлоорганической и координационной химии (Нижний Новгород, РФ, 2008), 10-ой международной конференции по неорганической химии (FIGIPAS 10, Палермо, Италия, 2009), 24-ой международной конференции по металлоорганической химии (ICOMC 24, Тайбей, Тайвань, 2010), международной конференции «Проблемы металлоорганической и координационной химии (V Разуваевские чтения)» (Нижний Новгород, РФ, 2010). 14-ом Азиатском химическом конгрессе (14-ACC, Бангкок, Таиланд 2011), 15-ом

международном конгрессе по нейтронозахватной терапии рака (ICNCT-15, Цукуба, Япония, 2012), международной конференции «Металлоорганическая и координационная химия. Фундаментальные и прикладные аспекты» (Нижний Новгород, РФ, 2013), международной конференции «Проблемы органической химии» (ISACS 14, Шанхай, КНР, 2014).

### **Публикации.**

По теме диссертационной работы опубликованы 41 научная работа в научных журналах, рекомендованных ВАК. **Содержание диссертации полностью отражено в представленных публикациях.**

**Обсуждение результатов** посвящено представлению полученных диссертантом экспериментальных результатов для более, чем 300 комплексов (МППМ). Проведено их детальное сопоставление с имеющимися литературными данными, сделано обоснование выбора тех или иных экспериментальных методик для решения поставленных автором в работе задач. Выделены структурные маркеры металлокарборанов переходных металлов и определены соответствующие им спектральные критерии выбора экспериментальных и интерпретационных методов ЯМР установления структуры металлокарборанов переходных металлов. Развита комплексный подход к структурной интерпретации спектральных данных ЯМР металлокарборанов переходных металлов за счет увеличения круга методов ЯМР, включенных в комплексный анализ, и их адаптации к объектам исследования с использованием выявленных структурных маркеров металлокарборанов переходных металлов. Методами динамической спектроскопии ЯМР изучены процессы заторможенного вращения, изомеризации, внутримолекулярной протонной миграции, в том числе для ряда структур в реакциях металлокарборанов переходных металлов. Это позволило автору в ряде случаев предложить новые механизмы протекания соответствующих процессов, интерпретировать полученные экспериментальные данные ЯМР и объяснить химические свойства, реакционную и каталитическую способность комплексов металлокарборанов переходных металлов в разных условиях.

Отдельный раздел посвящен практическому применению новых подходов к получению и интерпретации экспериментальных данных ЯМР на примере 11 разных групп металлокарборанов переходных металлов с учетом их структурных особенностей. Показана логика выбора методик экспериментов ЯМР и последовательность их проведения для оптимального решения структурно-химической задачи определения строения металлокарборанов переходных металлов и дальнейшего их промышленного аналитического сопровождения.

**Экспериментальная часть** диссертации состоит из 2 основных разделов: раздел условий проведения экспериментов ЯМР с использованными автором параметрами и раздел спектров ЯМР, содержащий спектры ЯМР более 130 обсуждаемых в работе металлокарборанов переходных металлов.

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

#### **Достоверность полученных результатов**

Результаты рецензируемой работы не вызывают никаких сомнений, поскольку получены на основе квалифицированного использования современных методов ЯМР спектроскопии и независимо проведенного для ряда случаев рентгеноструктурного анализа. Полученные результаты обсуждены с использованием последних данных современной литературы, посвященных химии металлокарборанов переходных металлов. Таким образом полученные в работе результаты и выводы строго аргументированы и не вызывают сомнений в их доказанности и достоверности.

#### **Практическая значимость**

Показана возможность применения и разработаны методики современных методов ЯМР спектроскопии для структурно-химического определения и дальнейшего промышленного аналитического сопровождения металлокарборанов переходных металлов, широко используемых в качестве катализаторов различных процессов в промышленном химическом синтезе, в фармацевтической промышленности в качестве противораковых, противовирусных препаратов, агентов противораковой БНЗТ терапии 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.**

Результаты, полученные в диссертации, могут быть рекомендованы для применения в научно-исследовательских организациях, в которых проводятся исследования широкого круга металлоорганических соединений современными методами спектроскопии ядерного магнитного резонанса 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. Результаты работы Годовикова И.А. могут быть полезны как химикам-синтетикам, так и спектроскопистам ЯМР. Диссертационная работа представляет несомненный интерес для

специалистов в области металлорганического синтеза, металлокомплексного катализа, спектроскопии ядерного магнитного резонанса.

### **Замечания**

Текст диссертации содержит ряд несущественных описок и опечаток (например, *йодсодержащих*, стр. 174) и далее тексту. Значок «штрих» в целом ряде фрагментов заменен на «верхнюю запятую», хотя в других фрагментах (например стр. 72) стоит привычный «штрих». Между ядрами при обозначении двумерных методик необходимо все-таки ставить дефис, например,  $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$ -НМВС (стандарт), хотя это вопрос вкуса, который определяет, в том числе, и автор настоящего исследования, как опытный и цитируемый специалист в области спектроскопии ЯМР. Часто без должного единообразия используются пробелы: -1.20 м.д. (стр. 14), 9.23м.д. (стр. 15), 0.1с (стр. 39), ( $\sigma, \pi$ )-комплекс (стр. 46) и далее по всему тексту. На стр. 21-22 автор мог бы обсудить термодинамические параметры изменения равновесия, т.е. какое соединение 10b или 11b термодинамически более устойчиво исходя из соотношения свободной энергии Гиббса и концентрации изомеров. Это заключение может быть сделано из температурных изменений и имеет определенный интерес при изучении процесса изомеризации. Такие оценки могли бы быть осуществлены для ряда других равновесий. Некоторое пренебрежение качественным описанием термодинамической устойчивости изомеров встречается и далее, хотя такие данные интересны и важны. Работа очень разнообразна, для решения поставленных задач используется большое число методов и подходов. Однако крайне полезный и не очень затратный метод функционала плотности (МФП, DFT, DFT-GIAO) уместный для расчета, в частности, термодинамической предпочтительности некоторых комплексов, наличия двойных связей металл-металл, например,  $I_r = I_g$  в кластерах (160) и (161) (стр. 91) и разницы химических сдвигов изомеров (в том числе и для гетероядер, отличных от  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$ ) для ряда соответствующих превращений применен не был. Использование МФП позволило бы сопоставить геометрию комплексов с данными довольно многочисленных РСА, что позволило получить дополнительную информацию и украсило бы работу. Проведен ряд кинетических измерения с использованием ЯМР, однако количественные оценки, например, константы скоростей, не говоря уж об активационных параметрах, не представлены. Смущает адаптированное из английского языка слово «кейс», пригодное скорее для юриспруденции, чем для описания сложных спектров ЯМР – не следует увеличивать количество «сущностей».

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

Таким образом, диссертация Годовикова И.А. является научно-квалификационной работой, в которой на основании выполненных автором исследований разработаны экспериментальные, теоретические положения и сформулированы выводы, совокупность которых можно квалифицировать как научное достижение, что соответствует

требованиям п. 9 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, а ее автор, Годовиков Иван Александрович, заслуживает присуждения искомой ученой степени доктора химических наук по специальности 02.00.04 – физическая химия.

Отзыв подготовил

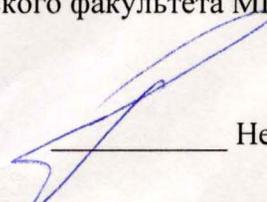
д.х.н. вед. науч. сотр.

 Опруненко Ю.Ф.

Отзыв заслушан и утвержден на заседании кафедры органической химии Химического факультета Московского государственного университета имени М.В.Ломоносова, протокол заседания № 7 от 29 03 2021г.

Заведующий кафедрой органической химии Химического факультета МГУ имени М.В.Ломоносова

д.х.н., проф.

 Ненайденко В.Г.

Почтовый адрес: Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова», Химический факультет

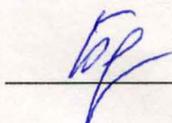
119991, Российская Федерация, Москва, Ленинские горы, д. 1, стр. 3,

Телефон: 8 (495) 939-40-20,

электронная почта: [bel@org.chem.msu.ru](mailto:bel@org.chem.msu.ru)

Секретарь заседания

д.х.н., проф.

 Белоглазкина Е.К.

Зам. декана Химического факультета МГУ имени М.В.Ломоносова по научной работе,

д.х.н., профессор

 М.Э.Зверева  
