

УТВЕРЖДАЮ

Директор
государственного
учреждения науки
элементоорганических
им. А. Н. Несмеянова
академии наук (ИНЭОС РАН), доктор
химических наук, член-
корреспондент РАН



А.А. Трифонов

«02» декабря 2021 г.

ОТЗЫВ ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ

Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института элементоорганических соединений им. А. Н. Несмеянова Российской академии наук (ИНЭОС РАН) на диссертационную работу Жукова Ивана Владимировича "Динамика спинов ядер в диамагнитных гетероядерных спиновых системах, в бирадикальных интермедиатах и продуктах фотоиндуцированных реакций в переключаемых магнитных полях" представленной на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 1.3.17. – химическая физика, горение и взрыв, физика экстремальных состояний вещества.

Диссертация Жукова И.В. посвящена разработке и применению методов ядерного магнитного резонанса в переключаемых магнитных полях для изучения спиновой динамики различных химических процессов и строения некоторых химических соединений.

Основной идеей разработанных в настоящей диссертационной работе методов и подходов является перемещение изучаемой спиновой системы между зонами различных внешних магнитных полей. Данная техническая возможность была реализована в МТЦ СО РАН ранее сотрудниками А.С. Кирютиным и Ю.А. Гришиным и не относится к результатам настоящей работы. Варьирование

внешнего магнитного поля позволяет изменять энергию ядерного Зеемановского расщепления, при этом не оказывая влияния на энергию спин-спинового взаимодействия. Это позволяет быстро перемещать спиновую систему между режимами сильной и слабой связи, что делает возможным манипулирование когерентностью спинов для получения необходимого сигнала ЯМР. Кроме того, данная техническая установка также дает возможность регистрировать полевые зависимости различных наблюдаемых характеристик ЯМР, не нарушая при этом принцип однородности поля.

В настоящей диссертационной работе данная возможность была использована для детального изучения спиновой динамики долгоживущих гетероядерных пар ^1H - ^{13}C в молекуле метилпропиолата. Следует отметить, что объект исследования выбран крайне удачно, так как, несмотря на малый размер молекулы, в нем присутствуют различные типы ядер ^{13}C : изолированные от влияния протонов четвертичные ядра, а также первичный и третичный атомы углерода, в которых скалярные J_{HC} -константы сильно различаются (258 и 148 Гц), что позволяет переводить их в режим сильной связи при разных полях. Для пары ^1H - ^{13}C группы СН обнаружено формирование долгоживущего синглетного состояния в режиме сильной связи в ультраслабом поле, время релаксации которого равно 90 с. При помощи моделирования экспериментальных спектров был установлен механизм формирования этого состояния. Актуальность и практическая значимость данного результата связана с использованием долгоживущих спиновых состояний в МРТ-зондах.

Техническая возможность точно изменять значение внешнего магнитного поля также была использована Жуковым И.В. для изучения полевой зависимости химической поляризации ядер (ХПЯ) для фотовозбужденных состояний различных химических объектов. Следует также отметить высокий уровень технической реализации экспериментов по фотовозбуждению *in situ* в спектрометре ЯМР. В частности, было исследовано строение короткоживущего бирадикала флавинадениндинуклеотида (ФАД). Этот результат имеет несомненную практическую важность в свете значимости ФАД в механизме навигации перелетных птиц.

Однако, наиважнейшим результатом диссертационной работы Жукова И.В. представляется разработка нового метода двумерной спектроскопии ЯМР TOCSY в нулевом и очень слабом поле (ZULF). В основе этой методики лежит элегантная научная идея о переводе образца в область низких полей во время этапа смешивания импульсной последовательности для достижения возможности переноса поляризации между гетероядрами. Разработанный метод ZULF TOCSY имеет перспективы широкого применения в будущем для анализа строения химических соединений, так как он значительно расширяет границы применимости классической методики TOCSY. Немаловажно, что предлагаемый метод был запатентован, что подтверждает перспективы его практического применения.

По результатам диссертационной работы было опубликовано 7 научных статей в рецензируемых научных изданиях и получен патент Российской Федерации на изобретение. Таким образом, можно сделать вывод о достоверности и значимости полученных результатов.

Диссертация имеет традиционную структуру из введения, трех глав, заключения, выводов, списка используемых обозначений, списка литературы и одного приложения. Полный объем диссертации составляет 121 страниц с 44 рисунком (включая 3 рисунка в приложении). Список литературы насчитывает 136 наименований.

Во **Введении** отражена актуальность темы диссертации, сформулированы цели и задачи исследования, описаны новизна и практическая значимость работы, положения, выносимые на защиту, личный вклад автора, апробация работы, структура и объем диссертации.

В **Главе 1** представлен литературный обзор. Первая часть обзора посвящена описанию базовых теоретических представлений о поведении спиновых пар в магнитном поле; сделан обзор методов ЯМР в нулевом и ультраслабом полях. Во второй части обзора рассмотрено явление химической поляризации ядер, а также метода его моделирования. В целом, литературный обзор не позволяет сомневаться в обширности и актуальности знаний Жукова И.В. в области спиновой химии.

Глава 2 представляет собой, по сути, экспериментальную часть работы, в которой описаны методы исследования, включая детальный обзор установки быстрого переключения внешнего магнитного поля. Также приведена информация об исследуемых химических соединениях.

В **Главе 3** подробно обсуждаются научные результаты диссертационной работы. В частности, можно выделить следующие:

1. Изучена спиновая динамика долгоживущих спиновых состояний в гетероядерных спиновых парах протон-углерод в молекуле метилпропиолата.
2. Разработан и запатентован новый метод ЯМР ZULF-TOCSY, который позволяет детектировать гетероядерные корреляции всех взаимодействующих ядер в рамках изолированной спиновой системы.
3. На основании исследования и моделирования полевой зависимости ХПЯ были изучены структурные и магнитные параметры некоторых химических соединений.

В целом, диссертационная работа Жукова И.В. выполнена на высоком научном и академическом уровнях, обладает целостностью, ясной логикой. В работе решены все поставленные научные задачи, а объем диссертации соответствует требованиям, предъявляемым к научно-квалификационной работе на соискание степени кандидата наук. Автореферат диссертации соответствует основным положениям диссертации, ее содержанию. Личный вклад автора не вызывает сомнений.

Тем не менее, в ходе изучения данной работы возник ряд вопросов и замечаний. Характер указанных ниже замечаний технический, а приведенные вопросы скорее вызваны живым научным интересом, возникшим у автора данного отзыва при прочтении диссертации, и ни коим образом не влияют на общее сугубо положительное впечатление.

1. Почему при регистрации спектров по методике ZULF TOCSY регистрация спада свободной индукции производится по гетероядрам, а не по протонам?

2. В диссертационной работе методика ZULF TOCSY тестировалась на ^{13}C и ^{15}N изотопно-меченных соединениях. Можно ли использовать данную методику для исследования немеченных молекул? Какие в этом случае будут ограничения?

3. Авторы указывают (стр. 69), что "В то же время, в спектре отсутствуют сигналы более массивных молекул, с молекулярной массой более 150 Да. Вероятно, это обусловлено как их низкой концентрацией, так и более короткими временами продольной релаксации ядерных спинов, приводящими к потере поляризации за время переключения поля".

Если методика ZULF-TOCSY действительно не позволяет работать с молекулами более 150 Да, то это является критическим ограничением данного метода для химии, так как подавляющее большинство новых перспективных химических соединений имеют бóльшую молекулярную массу.

4. В разделе 2.1.2 описывается метод измерения полевой зависимости эффекта ХПЯ. Возникают некоторые сомнения по поводу того, что предложенный подход обеспечивает эффективное облучение раствора по всей его высоте. Проверялось ли это как-то перед экспериментами? Близость световода к РЧ катушке не влияла негативно на однородность магнитного поля?

5. В разделе 3.5 следовало бы привести параметры квантово-химического расчета констант СТВ, так как точность такого расчета может сильно различаться в зависимости от используемого метода. Тем более, что рассчитанные таким образом константы СТВ задействованы количественно в установлении линейной корреляции с ХПЯ. Возможно было использовать какие-либо методики ЭПР-спектроскопии для экспериментального определения констант СТВ?

6. "При естественном содержании изотопов ^{13}C в метилпропиолате только 4.4 % молекул метилпропиолата в растворе содержали по одному ядру углерод-13" (стр. 44).

Не вполне ясно идет ли речь о молекулах, содержащих "одно ядро" или "как минимум одно ядро". В обоих случаях вероятность 4.4 % не может быть получена

простым перемножением природного содержания изотопа ^{13}C ($p = 1.1\%$) на количество ядер в молекуле (4 ядра). Следует применять следующие формулы для расчета доли молекул, содержащих одно ядро ^{13}C :

$$4p(1 - p)^3 = 0.042.$$

И как минимум одно ядро ^{13}C :

$$1 - (1 - p)^4 = 0.043.$$

7. На некоторых рисунках (10 и 13) резко различается количество точек для разных ядер. С чем это связано?

8. Обнаружены следующие опечатки:

с.44: "спектры" следует писать с заглавной буквы.

с.52: "обсуждалась", следует писать "обсуждались".

с.54: "между в разных".

с.61. "Например, кросс-пики в спектрах, полученных методами COSY [116], HSQC [117] и HMBC [118] возникают при наличии прямого скалярного взаимодействия ... и поэтому являются индикатором существования между ними ковалентной химической связи."

HMBC фиксирует непрямую скалярную константу. Возможно, речь идет о методе HMQC или о наличии нескольких ковалентных связей.

с.67. Вероятно, следует писать " ^{15}N - ^1H ZULF-TOCSY", а не " ^1H - ^{15}N ZULF-TOCSY".

На основании вышеизложенного можно заключить что, диссертационная работа Жукова Ивана Владимировича "Динамика спинов ядер в диамагнитных гетероядерных спиновых системах, в бирадикальных интермедиах и продуктах фотоиндуцированных реакций в переключаемых магнитных полях" по уровню

выполнения, объему, актуальности, новизне и значимости полученных результатов представляет собой полноценное законченное научное исследование, соответствующее требованиям, предъявляемым к кандидатским диссертациям, в т.ч. соответствует пункту 9 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного Постановлением Правительства Российской Федерации №842 от 24 сентября 2013 года (в ред. Постановлений Правительства РФ от 21.04.2016 № 335, от 02.08.2016 № 748, от 29.05.2017 № 650, от 28.08.2017 № 1024, от 01.10.2018 № 1168, от 20.03.2021 № 426), а автор работы, Жуков Иван Владимирович, **заслуживает** присуждения ему искомой степени кандидата физико-математических наук по специальности 1.3.17. – химическая физика, горение и взрыв, физика экстремальных состояний вещества.

Отзыв на диссертационную работу заслушан и утвержден на научном семинаре лаборатории ЯМР ИНЭОС РАН (протокол № 7 от 01.12.2021 года).

Кандидат химических наук
по специальности
02.00.04 - Физическая химия,
старший научный сотрудник
лаборатории ЯМР
ИНЭОС РАН

Павлов Александр Александрович

1 декабря 2021 года
119991, ГСП-1, Москва, В-334, ул. Вавилова, 28. Тел. (499) 135-92-02;
e-mail: pavlov@ineos.ac.ru, larina@ineos.ac.ru

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт элементоорганических соединений им. А.Н.Несмеянова Российской академии наук (ИНЭОС РАН)

Подпись Павлова А.А. заверяю:

Ученый секретарь ИНЭОС РАН,
кандидат химических наук



Гулакова Елена Николаевна

1 декабря 2021 года