

«УТВЕРЖДАЮ»

Директор ФГБУН Институт элементоорганических
соединений им. А.Н. Несмеянова
Российской академии наук

д.х.н. _____ А.А. Трифонов

«27» сентября 2019 г.

ОТЗЫВ

ведущей организации – Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук на диссертационную работу Шеберстова Кирилла Федоровича «Долгоживущие состояния в системах ядерных спинов, близких к эквивалентности», представленную на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.17 – «химическая физика, горение и взрыв, физика экстремальных состояний вещества»

Спектроскопия ядерного магнитного резонанса (ЯМР) является одним из самых мощных физических методов исследования с широчайшими областями применения – от химии и физики до структурной биологии и медицинской диагностики. Хорошо известно, что основное ограничение спектроскопии ЯМР связано с ее низкой чувствительностью, вызванной исключительно небольшой разницей заселенностей ядерных спиновых состояний при комнатной температуре. Увеличение чувствительности, таким образом, возможно при помощи ряда подходов, призванных существенно увеличить указанную разницу заселенностей, т.е. достичь так называемой гиперполяризации. Тем не менее, во многих случаях только создание новых методов получения неравновесной спиновой поляризации не способно обеспечить желаемое увеличение чувствительности метода ЯМР в реальных экспериментах ввиду быстрой (в течение нескольких секунд) магнитной релаксации таких гиперполяризованных ядер. Одно из прорывных направлений в этой области связано с сохранением неравновесной поляризации за счет создания так называемых долгоживущих спиновых состояний, время жизни которых значительно (на несколько порядков) превышает стандартные времена магнитной релаксации. В связи с этим **диссертационная работа Шеберстова К.Ф.**, выполненная в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте «Международный томографический центр» Сибирского отделения Российской академии наук, посвященная развитию методов для создания и изучения долгоживущих спиновых состояний в системах ядерных спинов, **является, без сомнения, актуальной.**

Работа представляет собой логическое продолжение и дополнение систематических исследований, проводимых в ФГБУН МГЦ СО РАН в области спиновой гиперполяризации ядер, широко известных в России и за рубежом.

бюджетном учреждении науки Институте «Международный томографический центр» Сибирского отделения Российской академии наук и посвященная развитию новых подходов к созданию и изучению долгоживущих спиновых состояний в системах ядерных спинов, **без сомнения, является актуальной.**

Работа представляет собой логическое продолжение и дополнение систематических исследований, проводимых в ФГБУН МТЦ СО РАН в области спиновой гиперполяризации ядер, широко известных в России и за рубежом.

Диссертационная работа изложена на 149 страницах, включает 8 таблиц и 86 рисунков. Она состоит из введения, литературного обзора, главы «Результаты и обсуждение», включающей экспериментальную часть и четыре подглавы, выводов, а также списка цитируемой литературы (152 ссылки).

Во *введении* исчерпывающе обоснована актуальность темы диссертации, сформулированы цель и задачи исследования, а также основные положения, выносимые на защиту, описан личный вклад соискателя, показана научная новизна проведенных исследований и очерчена их практическая и теоретическая ценность.

Литературный обзор состоит из пяти основных разделов, обобщающих различные современные представления о природе долгоживущих состояний в спектроскопии ЯМР и методах их создания. Несмотря на относительную краткость (25 страниц), обзор дает достаточно полную картину рассматриваемых проблем (92 ссылки), соответствует теме диссертационной работы и свидетельствует о профессиональной компетентности К.Ф. Шерберстова в данной области. Очевидно, что обзор позволил автору определить наиболее актуальное направление развития собственных исследований, сформулировать цели и задачи работы и оценить полученные результаты на фоне общего состояния проблемы.

Глава «Результаты и обсуждение» состоит из пяти основных подглав, первой из которых является экспериментальная часть, в которой подробно изложены особенности измерений долгоживущих состояний в спиновых парах, близких к эквивалентности. Интерес представляет предложенный подход, направленный на ограничение объема образца областью катушки датчика ЯМР спектрометра. Любопытно, можно ли заменить используемую конструкцию со специальным вкладышем в ампуле для ЯМР на стандартную ампулу Шигеми, широко используемую в области биомолекулярного ЯМР.

Во *второй части главы «Результаты и обсуждение»* содержится описание подходов, направленных на определение констант спин-спинового взаимодействия с высокой

точностью. В качестве такого метода, позволяющего устранить влияние искажения формы линии, вызванной неоднородностью магнитного поля спектрометра ЯМР, была выбрана двумерная деконволюция по сигналу эталона, в том числе – для спектров чистого сдвига, отличающихся более высоким разрешением. Разработанные подходы позволили провести анализ сложных спиновых систем, содержащих значительное число ядер со спинов $\frac{1}{2}$.

Третья часть главы «Результаты и обсуждение» включает описание экспериментов по изучению спиновой динамики в цис- и транс-азобензоле и теоретическую интерпретацию полученных данных. Автором разработана теоретическая модель для описания спиновой динамики долгоживущих состояний в спиновых системах типа $AA'X_2X_2'$. Очень значимым результатов стоит признать достигнутое увеличение времени жизни синглетного состояния по сравнению с временем спин-решеточной релаксации в 250 раз (в сильных магнитных полях).

В *четвертой части главы «Результаты и обсуждение»* рассмотрены результаты получения гиперполяризованных состояний ядер азобензола при использовании подхода SABRE, основанного на обратимом связывании молекул азобензола с металлоорганическим комплексом иридия в атмосфере параводорода. Очень впечатляет достигнутая величина усиления сигнала (четыре тысячи раз), что превышает литературные данные на два порядка! Показательно, что только для цис-изомера азобензола наблюдалась гиперполяризация ядер ^{15}N , в то время как транс-азобензол демонстрировал только сигналы, соответствующие равновесным заселенностям спиновых подуровней.

Заключительная, *пятая часть главы «Результаты и обсуждение»* посвящена анализу закономерностей, связанных с наблюдением долгоживущих когерентностей, возникающих между синглетными и триплетными спиновыми состояниями. В диссертационной работе автором разработаны экспериментальные подходы к созданию и наблюдению таких когерентностей, что является непростой задачей из-за запрещенности соответствующих переходов. Замечательно, что в итоге удалось добиться исключительно длительного времени жизни такой когерентности для ^{13}C -меченного производного нафталина, причем ширина линии в спектр ЯМР составила всего 1.6 мГц.

Таким образом, полученные диссертантом результаты имеют существенное значение для дальнейшего развития современных подходов спектроскопии магнитного резонанса, направленных на увеличение времен жизни состояний с неравновесной ядерной поляризацией, и демонстрируют **научную новизну и оригинальность**.

Несомненную практическую значимость представляют созданные в ходе работы компьютерные программы для проведения двумерной деконволюции корреляционных спектров, сравнения спектров ЯМР и анализа спектров по полной форме линии. Эти программы, доступные онлайн для всех желающих, могут быть использованы не только исследователями, занимающимися проблемами долгоживущих спиновых состояний, но и другими специалистами для решения широкого спектра задач спектроскопии ЯМР.

Обоснованность и достоверность полученных в работе результатов и сделанных выводов не вызывает сомнений. Очевидно, что автором проделана очень объемная аналитическая работа, **потребовавшая высокой квалификации**, глубокой предварительной теоретической проработки и знания ряда современных подходов спектроскопии магнитного резонанса.

Рецензируемая работа не имеет существенных недостатков, которые могли бы препятствовать ее успешной защите, однако, разумеется, диссертация содержит некоторое количество опечаток («отвечают состояние» (с. 18), «магнитной неэквивалентность» (с. 18), «локальные магнитных полях» (с. 64), «такойже» (с. 93), и др.). Отдельно стоит отметить повторяющееся использование термина «производная нафталина» вместо корректного с химической точки зрения выражения «производное нафталина». Возможно, это отражает то, что, несмотря на важность полученных результатов для химии, настоящее диссертационное исследование все же относится к области физико-математических наук.

Разумеется, указанные недостатки не являются принципиальными, не снижают ценности выполненного научного исследования и не уменьшают общего благоприятного впечатления.

В целом, диссертационная работа Шеберстова К.Ф. является логически завершенной научно-квалификационной работой, в которой успешно решены поставленные перед соискателем задачи, связанные с разработкой новых подходов к созданию и изучению долгоживущих спиновых состояний. Основные результаты работы полностью отражены в научной печати. По теме диссертации опубликовано семь статей в авторитетных в данной области журналах (Journal of Magnetic Resonance, Physical Chemistry Chemical Physics, The Journal of Chemical Physics и др.), входящих в перечень, рекомендованный ВАК. Результаты

работы были широко представлены на известных международных конференциях (в виде шести докладов). Личный вклад Шеберстова К.Ф. в диссертационную работу является определяющим. Автором был проделан значительный объем как теоретической, так и экспериментальной работы. Автореферат диссертации соответствует основным положениям диссертации, ее содержанию, выдержан по форме и объему. Результаты работы могут быть использованы в организациях, в которых проводятся исследования в области спектроскопии ядерного магнитного резонанса, в частности, в практике лабораторий Института органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН, Института элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова, Института проблем химической физики РАН, Новосибирского института органической химии им. Н.Н. Ворожцова СО РАН, Казанского научного центра РАН и др.

На основании вышеизложенного можно заключить, что диссертационная работа Шеберстова Кирилла Федоровича «Долгоживущие состояния в системах ядерных спинов, близких к эквивалентности» по актуальности темы, научной новизне, практической значимости полученных результатов, обоснованности сделанных выводов и уровню исполнения является логически законченным исследованием, содержащим решение важной научной задачи, и **соответствует требованиям, предъявляемым к кандидатским диссертациям**, в том числе п. 9 "Положения о порядке присуждения ученых степеней", утвержденного Постановлением № 842 Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 года (с изменениями постановления Правительства Российской Федерации от 21 апреля 2016 г. № 335 «О внесении изменений в Положение о присуждении ученых степеней»). Автор работы, Шеберстов Кирилл Федорович, заслуживает присуждения ему искомой степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.17 – «химическая физика, горение и взрыв, физика экстремальных состояний вещества».

Отзыв на диссертационную работу Шеберстова К. Ф. обсужден и утвержден на научном семинаре лаборатории ядерного магнитного резонанса Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института элементоорганических соединений им. А.Н.Несмеянова Российской академии наук (протокол № 11 от 23 сентября 2019 г).

Текст отзыва составил:

доктор химических наук по специальности 02.00.04 – физическая химия, заместитель директора ИНЭОС РАН по научной работе, ведущий научный сотрудник лаборатории ядерного магнитного резонанса Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук (ИНЭОС РАН)

Новиков Валентин Владимирович

Почтовый адрес:

119991, ГСП-1, Москва, В-334, Ул. Вавилова, 28

ФГБУН ИНЭОС РАН

Рабочий телефон: +7 (499) 135-65-68

e-mail: novikov84@ineos.ac.ru

Подпись д.х.н., в.н.с. Новикова В.В. удостоверяю,

Ученый секретарь ИНЭОС РАН,

К.х.н. Гулакова Е.Н.

