

ЗАКЛЮЧЕНИЕ ДИССЕРТАЦИОННОГО СОВЕТА 24.1.150.01 НА БАЗЕ  
ФЕДЕРАЛЬНОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО БЮДЖЕТНОГО УЧРЕЖДЕНИЯ  
НАУКИ ИНСТИТУТА ХИМИЧЕСКОЙ КИНЕТИКИ И ГОРЕНИЯ  
ИМ. В. В. ВОЕВОДСКОГО СИБИРСКОГО ОТДЕЛЕНИЯ РОССИЙСКОЙ  
АКАДЕМИИ НАУК МИНИСТЕРСТВА НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ  
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ, ПО ДИССЕРТАЦИИ НА СОИСКАНИЕ УЧЁНОЙ  
СТЕПЕНИ КАНДИДАТА НАУК

аттестационное дело № \_\_\_\_\_

решение диссертационного совета от 22.12.2021, № 13

О присуждении Жукову Ивану Владимировичу, гражданину Российской Федерации, учёной степени кандидата физико-математических наук.

Диссертация *«Динамика спинов ядер в диамагнитных гетероядерных спиновых системах, в бирадикальных интермедиаатах и продуктах фотоиндуцированных реакций в переключаемых магнитных полях»* в виде рукописи по специальности 1.3.17 – «химическая физика, горение и взрыв, физика экстремальных состояний вещества» принята к защите 13 октября 2021 г., протокол № 8, диссертационным советом 24.1.150.01 на базе Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института химической кинетики и горения им. В. В. Воеводского Сибирского отделения Российской академии наук (ИХКГ СО РАН), Министерства науки и высшего образования Российской Федерации, 630090, г. Новосибирск, ул. Институтская, д. 3, приказ о создании диссертационного совета № 1511/нк-от 25.11.2016 года.

Соискатель, *Жуков Иван Владимирович*, 1993 года рождения, на момент защиты диссертации работает в должности младшего научного сотрудника Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института «Международный томографический центр» (МТЦ СО РАН). В 2021 году соискатель окончил аспирантуру Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Новосибирский национальный исследовательский государственный университет» (НГУ). С 2017 года И.В. Жуков работает в МТЦ СО РАН.

Диссертация выполнена в лаборатории фотохимических радикальных реакций МТЦ СО РАН.

*Научный руководитель* – доктор физико-математических наук, *Юрковская Александра Вадимовна*, главный научный сотрудник, заведующая лабораторией фотохимических радикальных реакций МТЦ СО РАН.

*Официальные оппоненты:*

1. *Салихов Кев Минуллинович*, доктор физико-математических наук, академик РАН, научный руководитель отдела химической физики, Казанский физико-технический институт им. Е.К. Завойского – обособленное структурное подразделение Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Федеральный исследовательский центр «Казанский научный центр Российской академии наук» (КФТИ КазНЦ РАН);
  2. *Фельдман Эдуард Беньяминович*, доктор физико-математических наук, профессор, главный научный сотрудник лаборатории спиновой динамики и спинового компьютеринга, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт проблем химической физики РАН (ИПХФ РАН);
- дали *положительные отзывы* на диссертацию.

*Ведущая организация*, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук (ИНЭОС РАН), в своём *положительном заключении*, подписанном кандидатом химических наук, старшим научным сотрудником лаборатории ЯМР *Павловым Александром Александровичем*, утверждённом директором ИНЭОС РАН, доктором химических наук, член-корреспондентом РАН *Трифоновым Александром Анатольевичем*, указала, что данная диссертационная работа удовлетворяет требованиям п. 9 "Положения о присуждении учёных степеней», утверждённом Постановлением правительства РФ от 24.09.2013 № 842 (в действующей редакции), а её автор, Жуков И.В., заслуживает присвоения ему искомой учёной степени кандидата физико-математических наук по специальности 1.3.17 – «химическая физика, горение и взрыв, физика экстремальных состояний вещества».

В положительном заключении ведущей организации имеются следующие замечания:

- (1) об ограничении применимости методики ZULF-TOCSY веществами с молекулярной массой, не превышающей 150 Да;
- (2) об ошибке в определении доли молекул метилпропиолата, содержащих как минимум одно ядро углерода-13 при естественном содержании изотопов;
- (3) о резко различающемся числе точек на рисунках 10 и 13 для разных ядер;
- (4) об отсутствии в тексте диссертации параметров квантовохимического расчёта констант СТВ;
- (5) об обнаружении в тексте диссертации 5 опечаток.

Кроме того, заданы вопросы: почему регистрации спада свободной индукции в методике ZULF-TOCSY производится по гетероядрам, а не по протонам; можно ли использовать методику ZULF-TOCSY для исследования немеченых молекул; было ли негативное влияние на однородность магнитного поля из-за близости световода к РЧ катушке; возможно ли применение методов ЭПР-спектроскопии для экспериментального определения констант СТВ.

Соискатель имеет 11 научных работ (из них 7 по теме диссертации), опубликованных в отечественных и международных рецензируемых научных изданиях, входящих в список ВАК, а также 1 патент РФ на изобретение. Девять работ опубликованы в материалах всероссийских и международных конференций и симпозиумов. Личный вклад соискателя в опубликованные работы составляет примерно 70%.

*Наиболее значимые научные работы по теме диссертации:*

1. **Zhukov, I. V.** Field-cycling NMR experiments in ultra-wide magnetic field range: relaxation and coherent polarization transfer / Zhukov, I. V. [ et al.] // Physical Chemistry Chemical Physics. – 2018. – Т. 20, № 18. – С. 12396-12405.
2. **Zhukov, I.** Positive electronic exchange interaction and predominance of minor triplet channel in CIDNP formation in short lived charge separated states of D-X-A dyads / Zhukov, I. [ et al.] // The Journal of Chemical Physics. – 2020. – Т. 152, № 1. – С. 014203.
3. **Zhukov, I. V.** Correlation of high-field and zero- to ultralow-field NMR properties using 2D spectroscopy / Zhukov, I. V. [ et al.] // The Journal of Chemical Physics. – 2021. – Т. 154, № 14. – С. 144201.

4. **Zhukov, I. V.** Total Correlation Spectroscopy across All NMR-Active Nuclei by Mixing at Zero Field / Zhukov, I. V. [ et al.] // Journal of Physical Chemistry Letters. – 2020. – Т. 11, № 17. – С. 7291-7296.

На автореферат диссертации поступило 4 отзыва. Все отзывы положительные, 3 из них с замечаниями. Отзывы поступили от: кандидата физико-математических наук **Чешкова Дмитрия Александровича**, ведущего научного сотрудника лаборатории физико-химических методов анализа Государственного научно-исследовательского института химии и технологии элементоорганических соединений (АО ГНИИХТЭОС); кандидата физико-математических наук **Колоколова Даниила Игоревича**, старшего научного сотрудника отдела физико-химических методов Федерального государственного бюджетного учреждения науки "Федерального исследовательского центра "Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук (ИК СО РАН); кандидата физико-математических наук **Шеберстова Кирилла Федоровича**, научного сотрудника лаборатории биомолекул LBM, химический факультет, Высшая Нормальная Школа (Париж) и университет Сорбонна (CNRS); кандидата физико-математических наук **Стася Дмитрия Владимировича**, старшего научного сотрудника лаборатории быстропротекающих процессов ИХКГ СО РАН.

В отзывах на автореферат имеются следующие замечания: (1) об отсутствии описания свойств долгоживущих состояний для спиновой системы  $^{13}\text{C}-^1\text{H}_2$  (**Чешков Д.А.**); (2) о неясности, можно ли использовать метод ZULF-TOCSY для количественного анализа концентраций компонент раствора (**Колоколов Д.И.**); (3) о неясности, возможно ли применение метода ZULF-TOCSY для вязких растворов, в том числе с крупными молекулярными образованиями – белками (**Колоколов Д.И.**);

В отзывах на автореферат имеются следующие вопросы: (1) чем вызваны различия в спектрах ZULF-ЯМР  $^{13}\text{C}$  изотопомеров метанола и этанола, показанных на рисунке 5 (**Шеберстов К.Ф.**); (2) почему для моделирования полевых зависимостей рассматривались «отсеченные» функции нормального распределения (**Шеберстов К.Ф.**)?

В положительных отзывах оппонентов имеются следующие замечания и вопросы:

*Салихов К.М.* усомнился в обоснованности механизма формирования долгоживущего синглетного спинового состояния; кроме того, им было сделано два замечания технического и стилистического характера.

*Фельдман Э.Б.* указал на неточность в Главе 1 (стр.14), где члены гамильтониана  $\Gamma_x, i \cdot \Gamma_x, j + \Gamma_y, i \cdot \Gamma_y, j$  названы несекулярными, а также на недостаточно детальное рассмотрение теоретических методов обработки экспериментальных данных (Глава 3, стр. 99).

Во всех отзывах отдельно отмечается, что указанные замечания не снижают научной и практической значимости диссертационной работы. Все отзывы заканчиваются выводом, что диссертационная работа Жукова И.В. **полностью соответствует** требованиям, которые ВАК предъявляет к кандидатским диссертациям, а её автор – Жуков И.В. – заслуживает присуждения учёной степени кандидата физико-математических наук по специальности 1.3.17 – «химическая физика, горение и взрыв, физика экстремальных состояний вещества».

*Выбор официальных оппонентов и ведущей организации обосновывается* компетентностью оппонентов и сотрудников ведущей организации в области спиновой химии и эффектов сильной связи ядерных спинов, что подтверждается наличием у них публикаций ряда научных работ в данной области исследований, в том числе соответствующих тематике диссертационного исследования соискателя и опубликованных в ведущих российских и международных журналах и изданиях.

**Диссертационный совет отмечает, что на основании выполненных соискателем исследований:**

- Установлен механизм формирования долгоживущих спиновых состояний в гетероядерных спиновых системах  $^{13}\text{C}-^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}-^1\text{H}_3$  при адиабатическом переходе в ультраслабое магнитное поле.
- Разработан способ косвенного детектирования спектров ЯМР в нулевом поле, позволяющий получать двумерный спектр корреляции сигналов в стандартном спектре ЯМР высокого разрешения и спектров ЯМР в нулевом поле для отдельных фрагментов молекулы.

- Разработан и запатентован метод полной корреляции сигналов в стандартном спектре ЯМР высокого разрешения всех взаимодействующих магнитных ядер в результате смешивания в ультраслабом магнитном поле.

- Впервые на основе моделирования полученной соискателем полевой зависимости химической поляризации ядер (ХПЯ) в фотоиндуцированной реакции внутримолекулярного переноса электрона для флавинадениндинуклеотида (ФАД) сделана оценка для расстояния между радикальными центрами в короткоживущем бирадикале и опровергнута гипотеза о существовании двух конформаций бирадикала ФАД.

- Впервые на основе исследования зависимости ХПЯ от магнитного поля для четырех структурно жестких диад, состоящих из триариламина в качестве донора, диимида нафталина в качестве акцептора и мета-конъюгированного диэтинилбензольного фрагмента в качестве соединяющего мостика (донор-линкер-акцептор), был установлен положительный знак и величина электронного обменного взаимодействия в короткоживущих бирадикалах, образованных в результате обратимого фотоиндуцированного внутримолекулярного переноса электрона с донора на акцептор, а также были получены детальные данные о сверхтонком взаимодействии для протонов и ядер  $^{13}\text{C}$  в этом состоянии на естественном содержании углерода-13 для различных заместителей в *para*-положении бензольного линкера

**Теоретическая значимость исследования обоснована тем, что:**

- Был разработан способ численного моделирования проявления долгоживущих состояний в ЯМР спектре в сильном магнитном поле после релаксации ядерных спинов в поле, соответствующем выполнению условия для сильной связи между спинами.

- Были развиты способы обработки экспериментальных данных для полевой зависимости ХПЯ, а также численного моделирования эффекта ХПЯ в короткоживущих бирадикалах с целью получения количественной информации о магниторезонансных параметрах.

**Значение полученных соискателем результатов исследования для практики заключается в том, что был разработан косвенный способ получения**

спектров ЯМР в ультраслабом и нулевом магнитном поле, выявляющий корреляцию между сигналами в спектре ЯМР высокого разрешения и спектрами ЯМР нулевого поля, что может быть использовано для построения «библиотеки» эталонных спектров ЯМР нулевого поля. Кроме того, был разработан и запатентован новый способ получения двумерных корреляционных спектров ЯМР для полной корреляции сигналов ЯМР различных магнитных ядер со спином 1/2, основанный на скалярном взаимодействии ядерных всех скалярно-связанных ядерных спинов в течение фиксированного периода времени в ультраслабом магнитном поле – ZULF TOCSY. Метод позволяет быстро проводить идентификацию сигналов индивидуальных веществ в растворах, содержащих более одного соединения, а также проводить последовательное отнесение  $^{13}\text{C}$  и  $^1\text{H}$  ЯМР сигналов аминокислотных остатков в пептидах при естественном содержании углерода-13.

**Оценка достоверности результатов исследования выявила, что:** *сделанные выводы и полученные научные результаты основаны на применении современных экспериментальных методов и теоретических подходов; проведены тщательные экспериментальные измерения и достигнуто согласие полученных результатов с известной совокупностью экспериментальных данных.*

**Личный вклад соискателя состоит в сборе и анализе литературных сведений по теме диссертации; доработке экспериментальной установки; подготовке и проведении экспериментальной работы, а также выполнении всех численных расчётов.** Соискатель принимал непосредственное участие в постановке научных задач, решаемых в данной диссертационной работе, разработке плана исследований, анализе и обсуждении полученных результатов исследований, формулировке выводов. Подготовка публикаций по теме диссертации осуществлялась совместно с соавторами работ и научным руководителем.

Диссертация выполнена на высоком научном уровне и представляет собой законченное исследование с актуальными задачами и содержательными, фундаментальными и практически важными результатами. Материалы диссертации соответствуют требованиям специальности 1.3.17 «химическая физика, горение и взрыв, физика экстремальных состояний вещества» (п. 1

"экспериментальные методы исследования химической структуры и динамики химических превращений», п. 5 «когерентные процессы в химии, когерентная химия – квантовая и классическая; спиновая динамика и спиновая химия; ... экспериментальные методы исследования химической, энергетической и спиновой динамики»). Соискатель Жуков И.В. успешно ответил на все задаваемые ему в ходе заседания вопросы из зала, на замечания ведущей организации и в отзывах на автореферат. Соискатель согласился со всеми техническим замечаниями и пожеланиями, по научным вопросам были даны аргументированные и четкие ответы.


На заседании 22 декабря 2021 г. диссертационный совет постановил: за решение научной задачи, связанной с изучением процессов, протекающих в диамагнитных гетероядерных спиновых системах при переходе в режим сильной связи при переключении магнитного поля, а также за определение магниторезонансных параметров ряда бирадикальных интермедиатов фотоиндуцированных реакций, присудить **Жукову Ивану Владимировичу** учёную степень кандидата физико-математических наук.

При проведении тайного голосования диссертационный совет в количестве 20 человек, из них 13 докторов наук по специальности рассматриваемой диссертации, участвовавших в заседании и голосовании, из 24 человек, входящих в состав совета, проголосовали: за присуждение учёной степени – 20, против присуждения учёной степени - 0, недействительных бюллетеней - 0.

Председатель диссертационного совета,

д-р хим. наук, доцент



 Онищук Андрей Александрович

Ученый секретарь диссертационного совета,

канд. хим. наук



Поздняков Иван Павлович

«23» декабря 2021 г.