

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 03.07.2024, № 12

О присуждении Козиненко Виталию Павловичу, гражданину Российской Федерации, учёной степени кандидата физико-математических наук.

Диссертация **«Индукцируемая параводородом поляризация ядерных спинов под воздействием переключаемых статических и осциллирующих магнитных полей»** в виде рукописи по специальности 1.3.17 – «химическая физика, горение и взрыв, физика экстремальных состояний вещества» принята к защите 2 мая 2024 г., протокол № 5, диссертационным советом 24.1.150.01 на базе Федерального государственного бюджетного учреждения науки (ФГБУН) 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, **Козиненко Виталий Павлович**, 1996 года рождения, на момент защиты диссертации работает в должности младшего научного сотрудника ФГБУН «Институт «Международный томографический центр» Сибирского отделения Российской академии наук» (МТЦ СО РАН). Соискатель обучается на 4 курсе аспирантуры в Федеральном государственном автономном образовательном учреждении высшего образования «Новосибирский национальный исследовательский государственный университет» (НГУ).

Диссертация выполнена в лаборатории магнитного резонанса биомолекул и наноматериалов МТЦ СО РАН.

Научный руководитель – кандидат химических наук, **Кириутин Алексей Сергеевич**, старший научный сотрудник лаборатории фотохимических радикальных реакций МТЦ СО РАН.

Официальные оппоненты:

Польшаков Владимир Иванович, доктор химических наук, ведущий научный сотрудник Факультета фундаментальной медицины Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова»;

Колоколов Даниил Игоревич, кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник Отдела физико-химических исследований на молекулярном уровне Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Федеральный исследовательский центр «Институт катализа им. Г.К. Борескова» Сибирского отделения Российской академии наук» – дали **положительные отзывы** на диссертацию.

Ведущая организация, Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Санкт-Петербургский государственный университет», в своём **положительном заключении**, подписанном доктором химических наук, профессором кафедры физической органической химии **Толстым Петром Михайловичем** и утверждённом проректором по научной работе **Сергеем Владимировичем Микушевым**, указала, что данная диссертационная работа удовлетворяет требованиям п. 9 Положения «О порядке присуждения учёных степеней», утверждённом Постановлением правительства РФ от 24.09.2013 № 842 (в действующей редакции), а её автор, Козиненко В.П., 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 и вопросы:

- 1) Отсутствие информации о синтезе или приобретении иридиевого катализатора и пропаргилпирувата, используемых в работе
- 2) Недостаточно подробного описания зашумленности расчетных кривых на некоторых рисунках (рис. 17, 22, 23, 25) и формы сателлитов, отвечающих синглет-триплетным когерентностям (рис. 28).
- 3) Обоснование выбора оптимальных условий для экспериментов SABRE с фото-переключением.
- 4) Пробелы в описании экспериментальной фотохимической установки и обосновании используемых длин волн возбуждения.

Соискатель имеет 14 научных работ (из них 4 по теме диссертации), опубликованных в отечественных и международных рецензируемых научных изданиях, входящих в список ВАК. Личный вклад соискателя в опубликованные работы составляет примерно 80%.

Наиболее значимые научные работы по теме диссертации:

1. **Kozinenko V.P.**, Kiryutin A.S., Yurkovskaya A.V., Ivanov K.L. Polarization of low- γ nuclei by transferring spin order of parahydrogen at high magnetic fields // Journal of Magnetic Resonance. – 2019. – Vol. 309 – P. 106594.
2. Sheberstov K.F., **Kozinenko V.P.**, Kiryutin A.S., Vieth H.-M., Ivanov K.L., Yurkovskaya A.V. Hyperpolarization of cis- $^{15}\text{N},^{15}\text{N}'$ -azobenzene by parahydrogen at ultralow magnetic fields // ChemPhysChem. – 2021. – Vol. 22. – № 14. – P. 1527-1534.
3. **Kozinenko V.P.**, Kiryutin A.S., Yurkovskaya A.V. Polarizing insensitive nuclei at ultralow magnetic fields using parahydrogen: A facile route to optimize adiabatic magnetic field sweeps // The Journal of Chemical Physics. – 2022. – Vol. 157. – № 17. – P. 174201.
4. Kiryutin A.S., **Kozinenko V.P.**, Yurkovskaya A.V. PhotoSABRE: Nuclear Spin Hyperpolarization of *trans* Photoswitchable Molecules by Parahydrogen // ChemPhotoChem. – 2023. – Vol. 8 – P. e202300151.

На автореферат диссертации поступило 3 отзыва. Все отзывы положительные, три содержат замечания. Отзывы поступили от:

доктора химических наук *Годовикова Ивана Александровича*, ведущего научного сотрудника, заведующего лабораторией ядерного магнитного резонанса ФГБУН Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук.

кандидата физико-математических наук *Чешкова Дмитрия Александровича*, ведущего научного сотрудника лаборатории физико-химических методов анализа Государственного научно-исследовательского института химии и технологии элементоорганических соединений;

кандидата химических наук *Шернюкова Андрея Владимировича*, старшего научного сотрудника лаборатории магнитной радиоспектроскопии ФГБУН Новосибирского института органической химии им. Н.Н. Ворожцова Сибирского отделения Российской академии наук.

Замечания по тексту автореферата касаются: 1) Неточности некоторых формулировок (*Чешков Д.А., Шернюков А.В.*); 2) Недостаточно подробного описания процедуры определения времен релаксации ядер ^{15}N в слабых и ультраслабых магнитных полях, а также измерения напряженности и однородности таких полей в образце (*Шернюков А.В.*); 3) Недостаточно полного освещения дальнейших шагов по практическому использованию и развитию полученных результатов (*Годовиков И.А.*).

В **положительных отзывах** оппонентов имеются следующие замечания и вопросы:

Польшаков В.И.: 1) Уместно привести краткое описание, а также сравнение преимуществ и недостатков всех использующихся в настоящее время методов создания неравновесной спиновой поляризации; 2) Использованная автором установка на основе спектрометра ЯМР имеется в мире в единичных образцах и даже если формальные затраты на её изготовление сравнительно невелики, называть это оборудование доступным не вполне корректно; 3) Следовало чуть подробнее остановиться на причинах несоответствия

теоретических и экспериментальных уровней поляризации ^{13}C малеиновой кислоты и аллилпирувата.

Колоколов Д. И.: 1) Остается не ясным, какие трудности могут возникнуть при использовании подхода “постоянной адиабатичности” для оптимизации профиля развертки РЧ поля или ультраслабкого статического поля для многоспиновой системы и насколько предложенная автором процедура расчета профиля на основе магнитнополевой зависимости средней поляризации действительно упрощает подобную оптимизацию; 2) Как объясняются знаки поляризации орто-, мета- и пара-протонов в спектре SABRE для цис- и транс-азобензола?

Во всех отзывах отдельно отмечается, что указанные замечания не снижают научной и практической значимости диссертационной работы. Все отзывы заканчиваются выводом, что диссертационная работа Козиненко В.П. **полностью соответствует** требованиям, которые ВАК предъявляет к кандидатским диссертациям, а её автор – Козиненко В.П. – заслуживает присуждения учёной степени кандидата физико-математических наук по специальности 1.3.17.

Выбор официальных оппонентов и ведущей организации обосновывается компетентностью оппонентов и сотрудников ведущей организации в области применения методов радиоспектроскопии, 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:

Выполнена оптимизация двухрезонансной импульсной последовательности для конверсии ИППЯ в намагниченность гетероядра в сильном магнитном поле ЯМР спектрометра с помощью подхода “постоянной адиабатичности”, позволившая наблюдать поляризацию ядер ^{13}C диметилового эфира малеиновой кислоты превышающую 35 %.

Показано, что и в численных расчетах, и в эксперименте подход адиабатической развертки ультраслабого поля позволяет достигнуть значительной поляризации ядер ^{13}C для трехспиновой системы ^{13}C -малеата и многоспиновой системы ^{13}C -аллилпирувата при проведении экспериментов ИППЯ в ультраслабых магнитных полях.

Предложен способ повышения эффективности конверсии ИППЯ в методе адиабатической развертки поля за счет простой процедуры оптимизации профиля развертки, требующей знания только констант спин-спиновой связи и легко выполнимой даже для многоспиновых систем.

Предложен метод создания гиперполяризации ядер *транс*-азобензола за счет одновременного создания SABRE поляризации ядер *цис*-азобензола и проведения *цис-транс*-фотоизомеризации в ультраслабом магнитном поле.

Предложен метод эффективного переноса поляризации на ядра ^{15}N в методе SABRE в слабом статическом магнитном поле под действием осциллирующего поля.

Теоретическая значимость исследования обоснована тем, что:

Полученные в рамках данной диссертационной работы данные демонстрируют потенциал подхода “постоянной адиабатичности” для разработки импульсных последовательностей, позволяющих создавать рекордные усиления сигналов ядер ^{13}C молекул, в которых протоны, полученные из параводорода занимают химически эквивалентные позиции. Также впервые представлено теоретическое и экспериментальное обоснование преимущества метода адиабатической развертки поля перед другими схемами конверсии ИППЯ в ультраслабых магнитных полях, а также предложен способ повышения эффективности конверсии ИППЯ за счет простой процедуры оптимизации профиля развертки поля, применимой к сложным многоспиновым системам.

Продемонстрировано, что объединение *цис-транс*-фотоизомеризации в ультраслабом магнитном поле с SABRE *цис*-азобензола позволяет создавать гиперполяризацию ядер *транс*-азобензола несмотря на то, что его прямая

координация с комплексом SABRE стерически затруднена. Также показано, что перенос ИППЯ на ядра ^{15}N в экспериментах SABRE в слабых полях под действием поперечного магнитного поля прилагаемого на аудиочастоте позволяет достигнуть эффективности экспериментов SABRE, проводимых в ультраслабом магнитном поле, не используя при этом магнитный экран.

Значение полученных соискателем результатов исследования для практики заключается в том, что результаты работы позволят повысить эффективность метода ИППЯ применительно к биологическим и биомедицинским исследованиям, в том числе за счет расширения спектра подходящих для создания гиперполяризации субстратов. Предложенный метод поляризации ядер ^{15}N с помощью SABRE в слабом статическом магнитном поле под действием осциллирующего поля позволит существенно снизить стоимость оборудования для SABRE и сделает данный метод доступным для широкого круга лабораторий.

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, полученные результаты подвергнуты критическому анализу и согласуются с известной совокупностью экспериментальных данных.

Личный вклад соискателя состоит в планировании и проведении экспериментов, выполнении теоретических исследований, обсуждении результатов и их оформлении для публикации в рецензируемых журналах. При участии автора проводилась модернизация экспериментальной установки для проведения нестандартных экспериментов с ИППЯ в переключаемых магнитных полях. Представленные в диссертации результаты получены лично автором, если иное не оговорено явным образом.

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 паспорта специальности 1.3.17 (п. 1 «химическая и спиновая динамика элементарных процессов, физика и физические теории химических реакций» и 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 Козиненко В.П. успешно ответил на все задаваемые ему в ходе заседания вопросы из зала, на замечания оппонентов, 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 *03 июля 2024 г.* диссертационный совет постановил: за решение научной задачи разработки методов усиления сигналов ЯМР за счет создания индуцируемой параводородом поляризации ядерных спинов под воздействием переключаемых статических и осциллирующих магнитных полей, присудить *Козиненко Виталию Павловичу* учёную степень кандидата физико-математических наук.

При проведении тайного голосования диссертационный совет в количестве 16 человек, из них 11 докторов наук по специальности рассматриваемой диссертации, участвовавших в заседании и голосовании, из 24 человек, входящих в состав совета, проголосовали: за присуждение учёной степени - 16, 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

«3» июля 2024 г.