

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 30.09.2026, № 13

О присуждении Связову Сергею Владимировичу, гражданину
Российской Федерации, учёной степени кандидата химических наук.

Диссертация **«Развитие методов ядерной спиновой гиперполяризации на основе параводорода: от получения контрастных агентов до обогащения ядерных спиновых изомеров этилена»** в виде рукописи по специальности 1.3.17 – «Химическая физика, горение и взрыв, физика экстремальных состояний вещества» принята к защите 17 июля 2026 г., протокол № 10, 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, **Связов Сергей Владимирович**, 1999 года рождения, на момент защиты диссертации работает в должности младшего научного сотрудника Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института «Международный томографический центр» Сибирского отделения Российской академии наук (МТЦ СО РАН). В 2026 году соискатель окончил аспирантуру Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования

«Новосибирский национальный исследовательский государственный университет» (НГУ). С 2020 года С.В. Связов работает в МТЦ СО РАН.

Диссертация выполнена в лаборатории магнитно-резонансной микротомографии МТЦ СО РАН.

Научный руководитель – кандидат химических наук **Буруева Дударь Баировна**, научный сотрудник лаборатории магнитно-резонансной микротомографии МТЦ СО РАН, г. Новосибирск.

Официальные оппоненты:

1. **Толстой Петр Михайлович**, доктор химических наук, профессор, заведующий кафедрой физической органической химии Института химии Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Санкт-Петербургский государственный университет» (СПбГУ), г. Санкт-Петербург;
2. **Шернюков Андрей Владимирович**, кандидат химических наук, старший научный сотрудник лаборатории магнитной радиоспектроскопии Федерального государственного бюджетного учреждения науки Новосибирский институт органической химии им. Н.Н. Ворожцова Сибирского отделения Российской академии наук (НИОХ СО РАН), г. Новосибирск;

дали **положительные отзывы** на диссертацию.

Ведущая организация, Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Южный федеральный университет» (ФГАОУ ВО «ЮФУ»), г. Ростов-на-Дону, в своём **положительном заключении**, подписанном доктором физико-математических наук, заведующим научной лабораторией **Гудой Александром Александровичем**, утверждённом первым проректором, доктором химических наук **Метелицей Анатолием Викторовичем**, 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 текущей редакции), а её автор, Связов С.В., заслуживает присвоения ему искомой учёной степени кандидата химических 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) О необходимости систематического изучения ключевых факторов, способных влиять на динамику установления равновесия между ядерными спиновыми изомерами этилена, в частности влияния давления и температуры.
- (2) О необходимости большего внимания к проверке воспроизводимости полученных результатов и к оценке погрешностей измерений.
- (3) В разделе 3.6 описана процедура, позволяющая гиперполяризовать 32 мМ [$^{15}\text{N}_3$]метронидазола. Достаточно ли данная концентрация для проведения экспериментов, предполагающих введение раствора лабораторным животным?
- (4) Несмотря на то, что в разделах 3.4 и 3.5 автору удалось поляризовать целевые молекулы, возникает закономерный вопрос о биосовместимости полученных растворов. Насколько эти растворы пригодны для работы с биологическими объектами и каким образом можно обеспечить или повысить их биосовместимость?
- (5) Автор в разделе 3.5 показывает, что помимо гиперполяризованного [1,3- $^{13}\text{C}_2$]ацетоацетата натрия в растворе присутствует множество других молекул даже после значительной оптимизации. Есть ли альтернативные способы применения предложенной процедуры, помимо получения ацетоацетата в качестве финального продукта?
- (6) В разделе 3.3 автор использует катализаторы, обеспечивающие $\geq 50\%$ *син*-присоединения. Есть ли возможность использовать гетерогенный катализатор, обеспечивающий только *анти*-присоединение?

(7) В разделе 3.3 автор показывает, что характерное время установления равновесия между ядерными спиновыми изомерами этилена, обладающими различной пространственной симметрией, составляет порядка 1000–2000 с. Можно ли увеличить это время и, если да, то каким образом?

Соискатель имеет 9 научных работ (из них 5 по теме диссертации), опубликованных в отечественных и международных рецензируемых научных изданиях, входящих в список ВАК. Восемь работ опубликованы в материалах всероссийских и международных конференций и симпозиумов.

Наиболее значимые научные работы по теме диссертации:

1. D.B. Burueva, **S.V. Sviyazov**, F. Huang, I.P. Prosvirin, A.V. Bukhtiyarov, V.I. Bukhtiyarov, H. Liu, I. V. Koptug. Pd on Nanodiamond/Graphene in Hydrogenation of Propyne with Parahydrogen // J. Phys. Chem. C. 2021. Vol. 125, № 49. P. 27221–27229. (DOI: [10.1021/acs.jpcc.1c08424](https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.1c08424)).

2. И.В. Сковпин, **С.В. Свиязов**, Д.Б. Буруева, Л.М. Ковтунова, А.В. Нартова, Р.И. Квон, В.И. Бухтияров, И.В. Коптюг. Неравновесные состояния ядерных спинов этилена при гидрировании ацетилена параводородом на иммобилизованных комплексах иридия // Доклады РАН. Химия, науки о материалах. 2023. Т. 512. С. 120–129. (DOI: [10.1134/S0012501623600237](https://doi.org/10.1134/S0012501623600237)).

3. **S.V. Sviyazov**, S.V. Babenko, I.V. Skovpin, L.M. Kovtunova, N.V. Chukanov, A.Y. Stakheev, D.B. Burueva, I.V. Koptug. Manipulating Stereoselectivity of Parahydrogen Addition to Acetylene to Unravel Interconversion of Ethylene Nuclear Spin Isomers // Phys. Chem. Chem. Phys. 2024. Vol. 26, № 9. P. 7821–7829. (DOI: [10.1039/D3CP04983C](https://doi.org/10.1039/D3CP04983C)).

4. **S.V. Sviyazov**, D.B. Burueva, N.V. Chukanov, I.A. Razumov, E.Y. Chekmenev, O.G. Salnikov, I.V. Koptug. ¹⁵N Hyperpolarization of

Metronidazole Antibiotic in Aqueous Media Using Phase-Separated Signal Amplification by Reversible Exchange with Parahydrogen // J. Phys. Chem. Lett. 2024. Vol. 15. № 20. P. 5382–5389. (DOI: [10.1021/acs.jpcllett.4c00875](https://doi.org/10.1021/acs.jpcllett.4c00875)).

5. D.B. Burueva, **S.V. Sviyazov**, N.V. Chukanov, N.R. Mustafin, O.G. Salnikov, E.Y. Chekmenev, K.V. Kovtunov, I.V. Koptug. Hyperpolarization of [^{13}C]formate using parahydrogen // J. Magn. Reson. Open 2024. Vol. 21. P. 100176. (DOI: [10.1016/j.jmro.2024.100176](https://doi.org/10.1016/j.jmro.2024.100176)).

На автореферат диссертации поступило 4 отзыва. Все отзывы положительные и содержат замечания. Отзывы поступили от:

- кандидата химических наук **Габриенко Антон Алексеевича**, ведущего научного сотрудника Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук;
- кандидата химических наук **Украинцева Александра Андреевича**, научного сотрудника лаборатории биоорганической химии ферментов Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института химической биологии и фундаментальной медицины им. Д.Г. Кнорре Сибирского отделения Российской академии наук;
- кандидата физико-математических наук **Кобелевой Елены Сергеевны**, младшего научного сотрудника лаборатории химии и физики свободных радикалов ИХКГ СО РАН;
- кандидата физико-математических наук **Стася Дмитрия Владимировича**, доцента, старшего научного сотрудника лаборатории быстропротекающих процессов Федерального государственного бюджетного учреждения науки ИХКГ СО РАН;

В отзывах на автореферат содержатся следующие вопросы и замечания: (1) о необходимости более подробного описания синтеза и характеристик исследованных катализаторов, условий регистрации спектров ЯМР,

получения и хранения гиперполяризованных соединений (*Габриенко А.А.*); (2) о влиянии релаксационных потерь на корректность сравнения эффективности парного присоединения водорода по коэффициентам усиления сигналов ЯМР (*Стась Д.В.*); (3) о процедуре измерения коротких времен взаимопревращения ядерных спиновых изомеров этилена и обоснованности заявленной точности их определения (*Стась Д.В.*), а также о причинах различий этих времен для разных катализаторов (*Кобелева Е.С.*); (4) о механизмах медленного взаимопревращения ядерных спиновых изомеров этилена с противоположной инверсионной четностью и возможности ее теоретического описания (*Стась Д.В.*); (5) об отсутствии доверительных интервалов для долей син-присоединения водорода (*Украинцев А.А.*); (6) о переносимости результатов, полученных в дейтерированных средах, на протонированные среды (*Украинцев А.А.*); (7) о достаточности оценки биосовместимости растворов, полученных методом CASH-SABRE, в частности о продолжительности инкубации при проведении МТТ-теста, остаточном содержании иридия (*Украинцев А.А.*); (8) о возможности сохранения и регистрации гиперполяризации при восстановлении метронидазола в гипоксических клетках с учетом образования парамагнитных интермедиатов и характерных времен его превращения (*Украинцев А.А.*); кроме того, имеется ряд замечаний числового, терминологического и редакционного характера (*Украинцев А.А., Кобелева Е.С.*).

В положительных отзывах оппонентов имеются следующие замечания и вопросы:

Толстой П.М.:

- Связана ли упомянутая в работе зависимость селективности от скорости потока для Pd_nND@G (стр. 92) с вероятностью повторной сорбции пропилена? Если селективность связана только с разницей высот барьеров десорбции пропилена и его гидрирования до пропана

(как написано ниже на стр. 92 про $\text{Pd}_n\text{ND@G}$ на основе данных [220]), то зависимости от скорости потока, казалось бы, быть не должно. Выходит ли селективность на асимптоту при последовательном увеличении скорости потока.

- В работе мало внимания уделяется физико-химическим причинам изомерной селективности использованных катализаторов (*син/анти*, *E/Z*), а также возможной *цис-/транс*-изомеризации на катализаторах. Возможна ли модификация катализатора для предсказуемого влияния на стереоселективность или все случаи индивидуальны?
- Указано, что моделирование спектров проводилось в MATLAB (стр. 86), но непонятно, с использованием кода, написанного специально под эту работу, готового (независимо созданного в МТЦ) или путем модификации коммерчески доступных кодов.
- В экспериментальной процедуре подготовки гиперполяризованных формиата и ацетоацетата присутствовал момент «ручного переноса» образца из магнитного экрана в спектрометр ЯМР (стр. 119). Если так, то остается непонятным, насколько представленный результат – в т.ч. оптимизированные условия реакций – зависит от деталей этого ручного процесса (скорости вытаскивания и вставления, общего времени переноса и т.д.).
- Предпринимались ли попытки проведения гидролиза аллил ацетоацетата в безводной среде? В некоторых органических растворителях образование «енолятов, ингибирующих гидролиз» (стр. 126) может быть подавлено.
- Немного неудачным кажется термин «время заполнения шприца $\bar{t}$ », которое контринтуитивно зависит от времени установления равновесия T_{short} (ур. (35)). Более физичной кажется величина $\bar{A}$, т.е. ожидаемая интенсивность поляризованного сигнала к моменту окончания набора шприца, зависимость которой от T_{short} логична.

Шернюков А.В.:

- В подразделе 3.1 сравнение эффективности одно- и многоатомных Pd-катализаторов в процессе парного присоединения водорода недостаточно обосновано. Приведены данные лишь для двух значений скорости потока, несмотря на её критическое влияние на конверсию, селективность и усиление сигнала. Кроме того, конверсия многоатомного катализатора практически не демонстрирует температурной зависимости в исследованном интервале. Для корректных выводов необходимо расширить экспериментальную базу, добавив точки по скорости потока и температурные зависимости для более активного многоатомного катализатора.
- В подразделе 3.2 вывод об исключительно син-присоединении параводорода к ацетилену основан на сравнении экспериментальных и модельных спектров. Однако в эксперименте наблюдается только центральная компонента, тогда как края представлены слабоинтенсивными сильно уширенными сигналами, которые отсутствуют в модельных спектрах. В работе вкратце упоминается, что это связано с релаксацией за счет ядер ^{13}C , что кажется необычным, т.к. ядро ^{13}C не является квадрупольным и достаточно ординарное. Так, обычно сателлиты ^{13}C в спектрах ^1H хорошо видны. Требуется пояснение влияние ядра ^{13}C на спектры в этом случае.
- Точность получаемых в работе значений ограничивается рядом экспериментальных факторов. В частности, интенсивность регистрируемых сигналов ЯМР зависит от условий эксперимента. При их изменении варьируются как эффективные параметры РЧ-импульсов, так и чувствительность датчика, а итоговая интенсивность детектируемой поперечной намагниченности уменьшается из-за неоднородности поля B_1 . Добавление в текст раздела с обсуждением этих влияний и оценкой точности конечных результатов придало бы

работе большую завершенность и укрепило бы достоверность сделанных выводов.

Во всех отзывах отдельно отмечается, что указанные замечания не снижают научной и практической значимости диссертационной работы. Все отзывы заканчиваются выводом, что диссертационная работа Связова С.В. **полностью соответствует** требованиям, которые ВАК предъявляет к кандидатским диссертациям, а её автор – Связов С.В. – заслуживает присуждения учёной степени кандидата химических 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 ядерного магнитного резонанса и физической химии, 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:

- впервые экспериментально *продемонстрировано*, что гидрирование ацетилена с природным содержанием атомов ^{13}C на иммобилизованном иридиевом катализаторе Ir-P@SiO_2 происходит по пути *син*-присоединения и обеспечивает гиперполяризацию ^{13}C этилена по ядрам ^1H , достаточную для наблюдения усиленных сигналов ЯМР в газовой фазе. В исследованных экспериментальных условиях процесс взаимопревращения ядерных спиновых изомеров этилена, относящихся к классам с различной инверсионной симметрией, происходит с характерным временем порядка 1000–2000 с, в то время как взаимопревращение ядерных спиновых изомеров этилена с одинаковой инверсионной симметрией происходит с

характерным временем порядка 3–6 с. Дисбаланс ядерных спиновых изомеров этилена сохраняется вплоть до рекордного 1 часа хранения;

- *установлено*, что проведение эксперимента SABRE в бифазной системе хлороформ/вода позволяет получать биосовместимый водный раствор гиперполяризованного по ядрам азота [$^{15}\text{N}_3$]метронидазола, очищенного от цитотоксичного катализатора SABRE;

- *показано*, что метод PHIP-SAH позволяет поляризовать аллил [^{13}C]формиат и аллил [$1,3\text{-}^{13}\text{C}_2$]ацетоацетат. Гиперполяризованный аллил [^{13}C]формиат в щелочных условиях гидролизуетс^я количественно с образованием [^{13}C]формиата натрия. В жестких щелочных условиях аллил $1,3\text{-}^{13}\text{C}_2$]ацетоацетат гидролизуетс^я с образованием гиперполяризованного [$1,3\text{-}^{13}\text{C}_2$]ацетоацетата натрия с его последующим разложением на гиперполяризованные [$2\text{-}^{13}\text{C}$]ацетон и [^{13}C]карбонат.

Теоретическая значимость исследования обоснована тем, что в результате проделанной работы были расширены представления о влиянии структуры катализаторов на парное присоединение параводорода и установлены закономерности взаимопревращения ядерных спиновых изомеров этилена. Выявлены особенности процесса гиперполяризации формиата и ацетоацетата методом PHIP-SAH, а также продемонстрированы его химические ограничения. Получены данные о гиперполяризации и ядерной спиновой релаксации метронидазола в двухфазной системе хлороформ/вода. Результаты могут послужить основой для развития теоретического описания спиновой динамики и совершенствования методов гиперполяризации биомолекул.

Значение полученных соискателем результатов исследования для практики заключается в выявлении перспективных каталитических систем для получения гиперполяризованных газов и разработке подхода к оценке стереоселективности присоединения водорода к ацетилену.

Разработаны способы получения гиперполяризованного формиата и аллилового эфира ацетоацетата, установлены ограничения получения свободного ацетоацетата методом PHIP-SAH. Предложен подход к гиперполяризации метронидазола в водной среде. Полученные результаты создают основу для разработки гиперполяризованных молекулярных зондов для исследования химических превращений и метаболических процессов методами ЯМР и МРТ.

Оценка достоверности результатов исследования выявила, что: *сделанные выводы и полученные научные результаты основаны на квалифицированном применении современных теоретических и экспериментальных методов, гарантирующих высокую воспроизводимость проведенных экспериментов. Значительная часть исследований проводилась на современном оборудовании в Институте «Международный томографический центр» СО РАН (Новосибирск, Россия) и в Медицинском Центре Университетской Клиники г. Фрайбург (Германия). Важно отметить, что полученные экспериментальные и теоретические результаты не противоречат общепринятым концепциям и согласуются с ранее опубликованными в литературе данными. Результаты работы прошли экспертизу перед опубликованием в научных журналах и неоднократно обсуждались на отечественных и международных конференциях с известными специалистами, работающими в области ядерного магнитного резонанса.*

Личный вклад соискателя состоит в планировании, проведении и обработке всех экспериментов, представленных в диссертации (кроме синтеза предшественников, приготовления и характеристики катализаторов, анализа растворов на биосовместимость). Также соискатель принимал непосредственное участие в моделировании спиновой динамики и в целом в теоретическом анализе (были проведены совместно с к.х.н. Буруевой Дудари Баировной и к.х.н. Бабенко Семеном Владимировичем). Соискатель участвовал в постановке задач, проведении исследований, обсуждении

результатов и их оформлении для публикации в рецензируемых журналах. Подготовка тезисов докладов и статей проводилась автором совместно с научным руководителем и соавторами работ.

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 «Атомно-молекулярная структура химических частиц и веществ, механизмы химического превращения, молекулярная, энергетическая, химическая и спиновая динамика элементарных процессов, теории скоростей химических реакций и экспериментальные методы исследования структуры и динамики химических превращений, в том числе в межзвездной среде.» и п. 9 «Строение, структура и реакционная способность интермедиатов химических реакций; химические механизмы и физика каталитических процессов; динамика, структура и спектроскопия каталитически активных поверхностей.)). Соискатель Связов С.В. успешно ответил на все задаваемые ему вопросы присутствующими на заседании, на замечания, приведенные в отзывах оппонентов, ведущей организации и отзывах на автореферат. Соискатель дал четкие аргументированные ответы по научным вопросам и согласился со всеми техническими замечаниями и пожеланиями.

На заседании *30 сентября 2026 г.* за решение научной задачи по установлению закономерностей взаимопревращения ядерных спиновых изомеров этилена и получения гиперполяризованных молекул, перспективных для исследования метаболических процессов методами ЯМР и МРТ, диссертационный совет постановил присудить ***Связову Сергею Владимировичу*** учёную степень кандидата химических наук.

При проведении тайного голосования диссертационный совет в количестве 17 человек, из них 6 докторов наук по специальности

рассматриваемой диссертации, участвовавших в заседании и голосовании, из 24 человек, входящих в состав совета, проголосовали: за присуждение учёной степени - 17, 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



02.10.2026 г.