

Протокол № 6

заседания диссертационного совета Д 002.191.01

от 23.12.2016

Состав диссертационного совета утвержден в количестве 21 человек. Присутствовали на заседании 16 человек.

Председатель: доктор физ.-мат.наук Салихов Кев Минуллинович

Ученый секретарь: кандидат физ.-мат.наук Хайбуллин Рустам Ильдусович

Присутствовали: доктор физ.-мат.наук Салихов Кев Минуллинович, кандидат физ.-мат.наук Хайбуллин Рустам Ильдусович, доктор физ.-мат.наук Бухараев Анастас Ахметович, доктор хим.наук Аганов Альберт Варганович, доктор физ.-мат.наук Аминов Линар Кашифович, доктор физ.-мат.наук Воронкова Виолета Константиновна, доктор физ.-мат.наук Гарифуллин Ильгиз Абдулсаматович, доктор физ.-мат.наук Жихарев Валентин Александрович, доктор хим.наук Зуев Юрий Федорович, доктор физ.-мат.наук Овчинников Игорь Васильевич, доктор физ.-мат.наук Петухов Владимир Юрьевич, доктор физ.-мат.наук Тагиров Ленар Рафгатович, доктор физ.-мат.наук Таланов Юрий Иванович, доктор физ.-мат.наук Тарасов Валерий Федорович, доктор физ.-мат.наук Тейтельбаум Григорий Бенционович, доктор физ.-мат.наук Файзрахманов Ильдар Абдулкабирович.

Официальные оппоненты по диссертации:

- Ведущий научный сотрудник лаборатории спиновой химии Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института химической физики им. Н. Н. Семёнова Российской академии наук (ИХФ РАН), (г. Москва), доктор физико-математических наук Мотякин Михаил Викторович;
- старший научный сотрудник лаборатории химии и физики свободных радикалов Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института химической кинетики и горения им. В.В. Воеводского Сибирского отделения Российской академии наук (ИХКГ СО РАН), (г. Новосибирск), кандидат физико-математических наук Марьясов Александр Георгиевич.

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова» (МГУ).

Слушали: Защиту диссертационной работы на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук Стрижакова Родиона Константиновича на тему: «Исследование магнитно-резонансных и функциональных свойств нитроксильных и тритильных радикалов» по специальности 01.04.17 – химическая физика, горение и взрыв, физика экстремальных состояний вещества.

Постановили: присудить Стрижакову Родиону Константиновичу ученую степень кандидата физико-математических наук.

Результаты голосования: «за» - 16, «против» - 0, ~~недействительных бюллетеней~~ - 0.

Председатель совета

Сал

Салихов Кев Минуллинович

Ученый секретарь совета

ин Рустам Ильдусович

ЗАКЛЮЧЕНИЕ ДИССЕРТАЦИОННОГО СОВЕТА Д 002.191.01,
на базе Федерального государственного бюджетного учреждения науки Казанский
физико-технический институт им. Е. К. Завойского Казанского научного центра Российской
академии наук, ведомственная принадлежность ФАНО России
ПО ДИССЕРТАЦИИ НА СОИСКАНИЕ УЧЕНОЙ СТЕПЕНИ КАНДИДАТА НАУК

аттестационное дело № _____

решение диссертационного совета от **23 декабря 2016 г. № 6**

О присуждении **СТРИЖАКОВУ Родиону Константиновичу**, гражданину России, ученой степени кандидата физико-математических наук.

Диссертация «Исследование магнитно-резонансных и функциональных свойств нитроксильных и тритильных радикалов» по специальности 01.04.17 – химическая физика, горение и взрыв, физика экстремальных состояний вещества, **принята к защите** «19» октября 2016 г. протокол № 4 диссертационным советом Д 002.191.01 на базе Федерального государственного бюджетного учреждения науки Казанский физико-технический институт им. Е.К. Завойского Казанского научного центра Российской академии наук, ведомственная принадлежность ФАНО России, 420029 г. Казань, Сибирский тракт 10/7, утвержденный приказом Минобрнауки России № 105/нк от 11.04.2012 г.

Соискатель – СТРИЖАКОВ Родион Константинович, 1989 года рождения, в 2012 году окончил Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования “Новосибирский Национальный Исследовательский Государственный Университет”, в 2016 году окончил аспирантуру Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт «Международный Томографический Центр» Сибирского отделения Российской академии наук (МТЦ СО РАН).

работает младшим научным сотрудником в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки “Новосибирский институт органической химии им. Н.Н. Ворожцова” Сибирского отделения Российской академии наук, ведомственная принадлежность ФАНО России.

Диссертация выполнена в Федеральном Государственном Бюджетном Учреждении Науки Новосибирском институте органической химии им. Н. Н. Ворожцова Сибирского отделения Российской академии наук, ФАНО России, и в Федеральном Государственном Бюджетном Учреждении Науки институте «Международный томографический центр» Сибирского отделения Российской академии наук, ФАНО России.

Научный руководитель – доктор физико-математических наук БАГРЯНСКАЯ Елена Григорьевна, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Новосибирский институт органической химии им. Н.Н. Ворожцова Сибирского отделения Российской академии наук (НИОХ СО РАН), директор института.

Официальные оппоненты:

1. МОТЯКИН Михаил Викторович, доктор физико-математических наук, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химической физики им. Н. Н. Семёнова Российской академии наук, лаборатория спиновой химии, ведущий научный сотрудник (г. Москва).

2. МАРЬЯСОВ Александр Георгиевич, кандидат физико-математических наук, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химической кинетики и горения им. В.В. Воеводского Сибирского отделения Российской академии наук, старший научный сотрудник (г. Новосибирск).

дали **положительные отзывы** о диссертации.

Ведущая организация: ФГБОУ ВО «Московский государственный университет имени М.В. (г. Москва) в своем **положительном заключении, подписанном Голубевой Еленой Николаевной**, доктор химических наук, доцент, кафедра химической кинетики, ведущий научный сотрудник, **указала, что** диссертационная работа Стрижакова Р.К. выполнена на современном научном уровне и представляет собой завершенное исследование. Полученные результаты имеют существенное научное значение, развивают знания в области биохимической физики и расширяют круг стабильных радикалов. Диссертация соответствует требованиям пункта 9 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного постановлением правительства РФ № 842 от 24.09.2013, в которой решена задача выявления потенциала применения ряда новых нитроксильных и триарилметильных радикалов в качестве спиновых меток и спиновых зондов в ЭПР томографии и для определения структуры и функций биополимеров.

Соискатель имеет, в целом, **20** опубликованных работ, в том числе по теме диссертации **20** работ, из них в рецензируемых научных изданиях из перечня ВАК **5** статей и **15** публикаций в форме материалов и тезисов конференций, общим объемом **7,68** печатных листа, из них **3 статьи** с доминирующим авторским вкладом.

Наиболее значимыми работы по теме диссертации являются:

1. Permethyl- β -Cyclodextrin Spin-Labeled with Nitronyl Nitroxide: Synthesis and EPR Study [Text] / **R. K. Strizhakov**, E. V. Tretyakov, A. S. Medvedeva, V. V. Novokshonov, V. G. Vasiliev, V. I. Ovcharenko, O. A. Krumkacheva, M. V. Fedin, E. G. Bagryanskaya // Applied Magnetic Resonance. – 2014. – Vol. 45, № 10. – P. 1087–1098.
2. Nitronyl Nitroxides as a Spin Probe in EPR Tomography In Vivo [Text] / **R. K. Strizhakov**, L. A. Shundrin, N. G. Kolosova, N. A. Stefanova, E. U. Fursova, V. I. Ovcharenko, E. G. Bagryanskaya // Applied Magnetic Resonance. – 2014. – Vol. 45, № 8. – P. 743–758.
3. Room-Temperature Electron Spin Relaxation of Triarylmethyl Radicals at the X- and Q-Bands [Text] / A. A. Kuzhelev, D. V. Trukhin, O. A. Krumkacheva, **R. K. Strizhakov**, O. Yu. Rogozhnikova, T. I. Troitskaya, M. V. Fedin, V. M. Tormyshev, E. G. Bagryanskaya // The Journal of Physical Chemistry B. – 2015. – Vol. 119. – P. 13630–13640.

На диссертацию и автореферат поступило 9 отзывов: два отзыва от официальных оппонентов, один - от ведущей организации и 6 отзыва на автореферат от:

1. **Воробьева Андрея Харлампьевича**, доктора химических наук, профессора химического факультета Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова (г. Москва);
2. **Глазачева Юрия Ивановича**, кандидата физико-математических наук, научного сотрудника Института химической кинетики и горения СО РАН (г. Новосибирск);
3. **Семенова Алексея Юрьевича**, доктора биологических наук, профессора, заведующего лабораторией электрогенных фотопроцессов НИИ физико-химической биологии им. А.Н. Белозерского Московского государственного университета (г. Москва);

4. **Тарасова Валерия Федоровича**, доктора физико-математических наук, заведующего лабораторией “Спиновая химия” Института Химической физики им. Н.Н. Семенова РАН (г. Москва);
5. **Слепневой Ирины Алексеевны**, кандидата химических наук, старшего научного сотрудника Института химической кинетики и горения СО РАН (г. Новосибирск);
6. **Шишлова Николай Михайловича и Спирихина Леонида Васильевича**, кандидатов химических наук, старшего научного сотрудника и заведующего лабораторией физико-химических методов анализа, соответственно, Уфимского Института Химии РАН (г. Уфа)

Все поступившие отзывы положительные и отражают актуальность, новизну, научную и практическую значимость работы. В отзывах отмечено, что в диссертации представлены результаты экспериментальных исследований новых нитроксильных и тритильных радикалов. Исследованы стабильность этих радикалов, влияние структуры на параметры спектров ЭПР, механизмы спиновой релаксации в биологических матрицах, и возможность применения их в качестве зондов окиси азота и контрастных агентов в магнитно-резонансной томографии. Все авторы отзывов считают, что данная диссертационная работа выполнена по специальности 01.04.17 – химическая физика и соответствует всем требованиям «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства РФ № 842 от 24.09.2013 и требованиям ВАК, предъявляемым к кандидатским диссертациям.

Критическими замечаниями в отзывах на диссертацию явились:

Из отзыва на диссертацию официального оппонента Мотякина М.В.:

1. «Хорошо известно, что нитроны – ловушки свободных радикалов. Нитронилнитроксильный радикал содержит нитрогруппу. Как объяснить, что данная группа не принимает участие в химических реакциях?»
2. «Не дано описание метода восстановления образа в пространственной ЭПР томографии».

Из отзыва на диссертацию официального оппонента Марьясова А.Г.:

1. На рис.3.5 приведены данные по разложению радикалов в 0.1М фосфатном буферном растворе 0.1М раствором аскорбиновой кислоты. Не ясно, хватило ли емкости буферного раствора для поддержания рН 7.2. в ходе реакции? ».
2. «В работе сделаны оценки “снизу” для времен спин-решеточной релаксации радикалов, истинные времена T_1 могут быть длиннее».

Из отзыва на диссертацию ведущей организации:

«Спектры были промоделированы ... в модели медленного вращения и для каждой системы приведено одно значение времени вращательной корреляции. Однако в диссертации модель не описана подробно, и исходя из геометрического строения радикалов, нельзя априори пренебрегать анизотропией вращения».

Критическими замечаниями в отзывах на автореферат явились:

Из отзыва на автореферат диссертации д.х.н. Воробьева А.Х.:

«При исследовании восстановления нитроксильных радикалов, автор, по-видимому, не учитывал, что аскорбиновая кислота в растворе окисляется кислородом воздуха в диапазоне времен минут и десятков минут. Известно, что при таком окислении образуются радикальные интермедиаты. Таким образом,

возможно, экспериментально наблюдалась реакция, сопряженная с реакцией окисления аскорбиновой кислоты кислородом»

Из отзыва на автореферат диссертации к.ф.-м.н. Глазачева Ю.И.:

«Отсутствие в автореферате описания экспериментов, демонстрирующих функциональность, в т.ч. чувствительность тритильного радикала как зонда на кислород».

Приведенные замечания не затрагивают основные выводы и положения диссертационной работы. В дискуссии по диссертации принял участие Салихов К. М., Зуев Ю.Ф., Дзюба С.А. (проф. НИХКиГ СО РАН), Жихарев В.А. и другие.

Выбор официальных оппонентов и ведущей организации обосновывается их компетентностью и высокой квалификацией по теме диссертации.

Диссертационный совет отмечает, что на основании выполненных соискателем исследований:

разработана экспериментальная методика измерения времени электронной релаксации радикалов, иммобилизированных в матрице трегалозе;

доказана перспективность использования ряда высокостабильных стерически затрудненных нитроксильных и тритильных радикалов в качестве спиновых меток для структурных исследований биополимеров методом импульсной дипольной спектроскопии при комнатных температурах;

введен термины стерически затрудненный нитроксильный радикал для спиновых меток в импульсной дипольной ЭПР спектроскопии.

Теоретическая значимость исследования обоснована тем, что:

доказано, что использование нитронил-нитроксильных радикалов в качестве контрастных агентов в ЯМР-томографии нецелесообразно, вследствие быстрой реакции восстановления *in vivo*;

применительно к проблематике диссертации результативно использован комплекс методов электронного парамагнитного резонанса в стационарном и импульсном вариантах, а также метод измерения стабильности нитроксильных радикалов путем восстановления аскорбиновой кислотой;

установлен механизм электронной спиновой релаксации ряда новых нитроксильных радикалов в матрице трегалозы;

изучены функциональные свойства новых низкотоксичных водорастворимых ННР в качестве зондов оксида азота NO *in vivo*;

изучены магнитно-резонансные и функциональные свойства новых тритильных радикалов;

установлена независимость констант сверхтонкого взаимодействия неспаренного электрона с ядрами ^{13}C ядра радикала от структуры и количества заместителей, присоединенных к тритильному ядру по карбоксильным группам и от растворителя;

установлен механизм реакции сольволиза для некоторых тритильных радикалов в метаноле и водных растворах.

Значение полученных соискателем результатов исследования для практики подтверждается тем, что:

разработана и внедрена методика приготовления лиофилизированных образцов трегалозы, содержащей спин-меченные биополимеры для измерения расстояний при комнатной температуре;

определены перспективы использования ряда новых стерически-затрудненных пиридиноновых и пирилиновых нитроксильных радикалов в качестве спиновых меток для изучения структуры биополимеров методом импульсной дипольной ЭПР спектроскопии;

представлены магнитно-резонансные и физико-химические параметры большого ряда нитроксильных и тритильных радикалов;

созданы предпосылки для применения этих радикалов в качестве спиновых меток для исследования белков и нуклеотидов;

представлены методики сравнения теории с экспериментом.

Оценка достоверности результатов исследования выявила:

для экспериментальной работы достоверность определяется воспроизводимостью результатов экспериментов;

теория Редфилда и ее дополнения, используемые в данной работе для моделирования спектров ЭПР, хорошо согласуется с полученными экспериментальными результатами;

идея базируется на обобщении большой совокупности экспериментальных данных и их анализе в рамках современных представлений о спиновых метках и зондах и их свойств;

использовано сравнение данных из ранее опубликованных работ с полученными результатами исследования и подтверждения сделанных выводов;

установлено, что новые результаты, полученные в работе, не противоречат известным литературным данным;

использованы современные методы численного анализа полученных спектров ЭПР и кинетических данных.

Личный вклад соискателя состоит в следующем:

- в проведении, практически, всех упомянутых в работе экспериментов и измерений;
- в проведении всех численных расчетов и в моделировании экспериментальных данных;
- в активном участии в процессе интерпретации полученных результатов и формулировки выводов;
- в написании, оформлении и подготовке статей к публикации и в представлении результатов исследования на конференциях различного уровня.

На заседании 23 декабря 2016 года диссертационный совет принял решение присудить **Стрижакову Родиону Константиновичу** ученую степень кандидата физико-математических наук.

При проведении тайного голосования диссертационный совет в количестве 16 человек, из них 7 докторов наук по специальности рассматриваемой диссертации, участвовавших в заседании, из 21 человек, входящих в состав совета, проголосовали: за 16, против 0, недействительных бюллетеней 0.

Председатель
диссертационного совета
Ученый секретарь
диссертационного совета

Саш

в Кев Минуллин

Зуллин Рустам Ильдусович

«24» декабря 2016 г.

