ЗАКЛЮЧЕНИЕ ДИССЕРТАЦИОННОГО СОВЕТА

Д 003.012.01, СОЗДАННОГО НА БАЗЕ Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Федеральный исследовательский центр «Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук», ведомственная принадлежность Минобрнауки России, ПО

ДИССЕРТАЦИИ НА СОИСКАНИЕ УЧЕНОЙ СТЕПЕНИ ДОКТОРА НАУК

аттестационное дело № _____

решение диссертационного совета от 25.12.2019 № 24

О присуждении Ковтунову Кириллу Викторовичу, гражданину РФ, ученой степени доктора химических наук.

Диссертация «Индуцированное параводородом усиление сигнала ЯМР в гетерогенно-каталитических процессах» по специальности 02.00.04 «Физическая химия», принята к защите 28.08.2019 (протокол № 14) диссертационным советом Д 003.012.01, созданным на базе Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Федеральный исследовательский центр «Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук», ведомственная принадлежность Минобрнауки России, 630090, г. Новосибирск, пр. Академика Лаврентьева, 5, приказ о создании диссертационного совета от 02.11.2012 № 714/нк.

Соискатель Ковтунов Кирилл Викторович, 1983 года рождения, в 2008 году защитил диссертацию на соискание ученой степени кандидата химических наук «Индуцированная параводородом поляризация ядерных спинов в реакциях гетерогенного каталитического гидрирования» в диссертационном совете Д 003.012.01, созданном на базе Института катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук. Работает ведущим научным сотрудником в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте «Международный томографический центр» Сибирского отделения Российской академии наук, ведомственная принадлежность Минобрнауки России.

Диссертация выполнена в лаборатории магнитно-резонансной микротомографии Федерального государственного бюджетного учреждения

науки Института «Международный томографический центр» Сибирского отделения Российской академии наук, ведомственная принадлежность Минобрнауки России.

Официальные оппоненты:

1. Иванова Ирина Игоревна, доктор химических наук, профессор, Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, заведующая лабораторией кинетики и катализа;

2. Новиков Валентин Владимирович, доктор химических наук, ФГБУН Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН, ведущий научный сотрудник лаборатории ядерного магнитного резонанса;

3. Поляков Николай Эдуардович, доктор химических наук, ФГБУН Институт химической кинетики и горения им. В.В. Воеводского СО РАН, заведующий лабораторией магнитных явлений

дали положительные отзывы на диссертацию.

Ведущая организация – ФГБУН Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семенова Российской академии наук, г. Москва, в своем положительном отзыве, подписанном Лундиным А.А., ведущим научным сотрудником лаборатории теоретической химической физики отдела кинетики и катализа Федерального государственного бюджетного учреждения науки Федерального исследовательского центра химической физики им. Н.Н. Семенова Российской академии наук, указала, что «Диссертационная работа Ковтунова К.В. является завершенной научно-квалификационной работой, в которой изложены новые фундаментальные аспекты понимания механизма гетерогенного гидрирования с учетом стадии парного присоединения молекулярного водорода. Развитый им подход успешно применен для МРТ визуализации работающих реакторов гетерогенного гидрирования, а также для визуализации гиперполяризованных газов/жидкостей методом МРТ, что без сомнения вносит значительный вклад в развитие новых направлений в гетерогенном катализе и может являться новым направлением получения и использования гиперполяризованных контрастных агентов в биомедицинских применениях МРТ.

Таким образом, диссертационная работа Ковтунова К.В. представляет интерес для широкого круга специалистов, занимающихся фундаментальными вопросами исследования механизма гетерогенного гидрирования и изучением влияния природы металла, реагента и реакционной способности гетерогенных каталитических систем, а также специалистам в области применения МРТ для исследования каталитических реакторов и визуализации гиперполяризованных веществ.

Диссертационная работа Ковтунова Кирилла Викторовича соответствует критериям, установленным пунктами 9-14 «Положения о присуждении ученых степеней», предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени доктора наук по специальности 02.00.04, а ее автор заслуживает присуждения искомой ученой степени».

Соискатель имеет 81 опубликованную работу, в том числе по теме диссертации опубликована 41 печатная работа, в том числе 3 главы в монографиях, 38 статей в рецензируемых журналах, индексируемых в базах данных Web of Science и Scopus. Основные результаты работы докладывались на российских и международных конференциях. В диссертации отсутствуют недостоверные сведения об опубликованных соискателем работах. Общий объём публикаций соискателя составляет приблизительно 45 печатных листов. Авторский вклад в опубликованных работах составил 80%.

Наиболее значимые научные работы по теме диссертации:

1. Kovtunov, K. V., Zhivonitko, V. V., Corma, A., Koptyug, I. V. Parahydrogen-induced polarization in heterogeneous hydrogenations catalyzed by an immobilized Au(III) complex // J. Phys. Chem. Lett. – 2010. – V. 1. – N. 11. – P. 1705–1708.

2. Kovtunov, K. V., Zhivonitko, V. V., Skovpin, I. V., Barskiy, D. A., Koptyug, I. V. Parahydrogen-Induced Polarization in Heterogeneous Catalytic Processes // Top. Curr. Chem. – 2013. – V. 338. – P. 123–180.

3. Kovtunov, K. V., Barskiy, D. A., Coffey, A. M., Truong, M. L., Salnikov, O. G., Khudorozhkov, A. K., Inozemtseva, E. A., Prosvirin, I. P., Bukhtiyarov, V. I., Waddell, K. W., Chekmenev, E. Y., Koptyug, I. V. High-resolution 3D proton MRI

of hyperpolarized gas enabled by parahydrogen and Rh/TiO2 heterogeneous catalyst // Chem. - A Eur. J. – 2014. – V. 20. – N. 37. – P. 11636–11639.

4. Kovtunov, K. V, Barskiy, D. A, Salnikov, O. G., Khudorozhkov, A. K., Bukhtiyarov, V. I., Prosvirin, I. P., Koptyug, I. V. Parahydrogen-induced polarization (PHIP) in heterogeneous hydrogenation over bulk metals and metal oxides. // Chem. Commun. – 2014. – V. 50. – N. 7. – P. 875–8.

5. Kovtunov, K. V, Truong, M. L., Barskiy, D. A., Salnikov, O. G., Bukhtiyarov, V. I., Coffey, A. M., Waddell, K. W., Koptyug, I. V, Chekmenev, E. Y. Propane-d6 Heterogeneously Hyperpolarized by Parahydrogen // J. Phys. Chem. C. – 2014. – V. 118. – N. 48. – P. 28234–28243.

6. Kovtunov, K. V, Kovtunova, L. M., Gemeinhardt, M. E., Bukhtiyarov, A. V, Gesiorski, J., Bukhtiyarov, V. I., Chekmenev, E. Y., Koptyug, I. V, Goodson, B. Heterogeneous Microtesla SABRE Enhancement of 15N NMR Signals // Angew. Chemie Int. Ed. – 2017. – V. 56. – P. 10433 –10437.

7. Kovtunov, K. V, Lebedev, D., Svyatova, A., Pokochueva, E. V, Prosvirin, I. P., Gerasimov, E. Y., Bukhtiyarov, V. I., Müller, C. R., Fedorov, A., Koptyug, I. V. Robust In Situ Magnetic Resonance Imaging of Heterogeneous Catalytic Hydrogenation with and without Hyperpolarization // ChemCatChem. – 2019. – V. 11. – N. 3. – P. 969–973.

8. Kovtunov, K. V., Pokochueva, E. V., Salnikov, O. G., Cousin, S. F., Kurzbach, D., Vuichoud, B., Jannin, S., Chekmenev, E. Y., Goodson, B. M., Barskiy, D. A., Koptyug, I. V. Hyperpolarized NMR Spectroscopy: d-DNP, PHIP, and SABRE Techniques // Chem. - An Asian J. – 2018. – V. 13. – N. 15. – P. 1857–1871.

На диссертацию и автореферат поступили отзывы:

1. Из Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института неорганической химии им. А.В. Николаева Сибирского отделения Российской академии наук от доктора химических наук Бабайлова С.П., содержит следующие замечания и пожелания:

1) На заре создания метода ЯМР классиками были предложены две шкалы химических сдвигов: δ и τ. В работе в подписях к спектрам ЯМР я не

нашёл упоминания о том, какая использована шкала (хотя из контекста видно, что использована шкала δ). Справедливости ради, нужно отметить, что во многих международных публикациях, так же, как и в настоящей работе, пишут в подписях к спектрам «химический сдвиг, м.д.» без упоминания шкалы δ.

2) На рисунках 5 и 6 представлены спектры, которые соответствуют достаточно сложным много компонентным системам в ходе необратимых реакций и при ИППЯ. Наглядность результатов только бы выиграла, если бы на рисунках были представлены спектры исходного вещества и некоторых формирующихся продуктов, снятых в чистом виде без ИППЯ.

2. Из Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова» от доктора химических наук Пичугиной Д.А., содержит следующее замечание:

1) При изучении гидрирования пропилена и пролина параводородом на катализаторе IRMOF-3-Si-Au показано, что катионный комплекс золота (111), иммобилизированный на металлоорганическую подложку, может выступать катализатором данной реакции. К сожалению, в автореферате нет упоминания о том как работает/не работает Au(0) и Au(I) в данных условиях.

3. Из Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института химической кинетики и горения им. В.В. Воеводского Сибирского отделения Российской академии наук от кандидата физико-математических наук Стася Д.В. (не содержит замечаний).

4. Из Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Федеральный исследовательский центр «Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук» от доктора химических наук Козловой Е.А., содержит следующее замечание:

1) В качестве незначительного замечания можно отметить опечатки и нерасшифрованные аббревиатуры в тексте автореферата.

5. Из Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего профессионального образования «Новосибирский

национальный исследовательский государственный университет» от кандидата химических наук Ельцова И.В., содержит следующие замечания:

1) На стр. 13 автор утверждает, что в случае нанесенных золотых катализаторов активным является катионное, а не металлическое золото. И далее он подтверждает это, проверяя комплекс золота на активность. Но было ли проведено независимое исследование только на металлическое золото, чтобы исключить возможность совместного влияния и чистого металла и катиона металла?

2) Обнаружив эффект влияния субстрата на вероятность парного присоединения молекулы водорода, автор не озвучивает предположение о причине такого влияния. Остается надеяться, что причиной этого является ограниченный объем автореферата.

3) В четвертом разделе неоднократно фигурирует упоминание величины индукции магнитного поля. Например, на стр. 32 написано «долгоживущие спиновые состояния пропана создаются с использованием слабого магнитного поля 0,0475 Тл, которое в ~100 раз ниже поля 4.7 Тл». Далее фигурирует величина 9,4 Тл (стр. 37) Что это за цифры и почему они являются некоторой опорной величиной для представленной работы?

6. Из Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Санкт-Петербургский государственный университет» от доктора физико-математических наук Чижика В.И. содержит следующие замечания:

1) В работе автор ограничивается рассмотрением только реакции гидрирования, и не ясно, возможно ли наблюдать поляризацию при исследовании других процессов с участием водорода.

2) Третье положение, из выносимых на защиту, сформулировано неудачно (оно не носит дискуссионного характера, то есть не имеет признака «положения»). Это, скорее, перечень части результатов.

3) Автор указывает, что часть результатов имеет «непосредственную практическую направленность на потенциальные приложения в биомедицинских исследованиях». В этом аспекте в автореферате нет «следов»

обсуждения проблем доставки контрастирующих агентов в зоны интереса в организме, проблем токсичности (например, обсуждаемый в работе пропан оказывает вредное воздействие на центральную нервную систему, вызывает отравление вплоть до летального исхода), нет обсуждения возможных скоростей спин-решеточной релаксации (ограничивающих время получения МРТ-изображений), и т. п.

4) Автореферат написан хорошим языком, но в нём встречаются термины из «научного жаргона», например, «гетероядра» (бывают гетероядерные взаимодействия), «реактор» (без уточнения какой), «термически поляризованный (?) газ», «пики ... были задетектированы»; отсутствуют расшифровки сокращений PASADENA, SABRE, SLIC, FLASH (а ЯМР-расшифрован).

Все отзывы положительные.

Выбор ведущей организации обосновывается ее лидирующей позицией в области применения методов магнитного резонанса для исследования каталитических процессов; официальных оппонентов – их высокой квалификацией и значительным опытом работы в области физической химии и ядерного магнитного резонанса.

Диссертационный совет отмечает, что на основании выполненных соискателем исследований:

показана возможность наблюдения эффектов индуцированной параводородом поляризации ядер для различных классов гетерогенных катализаторов, включая иммобилизованные на пористых носителях комплексы металлов, нанесенные металлические и биметаллические катализаторы, чистые металлы, а также их оксиды и сульфиды;

предложены механизмы реакций гидрирования пропина, пропилена, 1,3-бутадиена, 1-бутина, акролеина, кротонового альдегида, ацетона, пропаналя, тиофена, бензола, циклогексена, 1,3-циклогексадиена, 1,4-циклогексадиена, фурана, 2,3-дигидрофурана и 2,5-дигидрофурана, с учетом стадии парного присоединения молекулярного водорода к субстратам; показано, что гидрирование пропина может осуществляться напрямую в пропан по пути

непарного присоединения для большинства нанесенных палладиевых катализаторов;

показано, что поляризация ядер ^{15}N может быть получена для молекулы пиридина в процессах обратимого присоединения параводорода и пиридина к гетерогенному катализатору;

показано, что оптимальными гетерогенными катализаторами в плане стабильности, общей каталитической активности и активности в парном присоединении молекулярного водорода к субстрату являются катализаторы Rh/TiO_2, для которых достигнуто усиление сигнала ЯМР до 500 раз, что соответствует поляризации ядерных спинов не менее 3% от максимально возможной;

доказано, что МРТ изображения газовой фазы в условиях выполненных экспериментов могут быть получены только благодаря значительному усилению сигнала ЯМР, возникающему за счет использования индуцированной параводородом поляризации ядер.

Теоретическая значимость исследования обоснована тем, что:

доказана существенная зависимость интенсивности поляризованных сигналов ЯМР продуктов, которая отражает долю парного присоединения молекулярного водорода к субстрату в реакциях гетерогенно-каталитического гидрирования непредельных соединений от природы активного металла, размера частиц нанесенного активного компонента, типа носителя и природы субстрата;

доказано, что гетерогенные катализаторы позволяют получать усиления сигнала ЯМР на уровне других современных методов гиперполяризации ядерных спинов, но без необходимости использования дорогостоящего оборудования.

применительно к проблематике диссертации результативно (эффективно, то есть с получением обладающих новизной результатов) использованы метод ядерного магнитного резонанса (ЯМР), магнитно-резонансной томографии (МРТ) и метод индуцированной параводородом поляризации ядер (ИППЯ);

представлены новые данные, свидетельствующие о том, что индуцированная параводородом поляризация ядер, образующаяся в реакциях гетерогенного гидрирования, может быть успешно перенесена на ядра ^{13}C и ^{15}N;

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

разработан подход, заключающийся в переносе индуцированной параводородом поляризация ядер, полученной в реакциях гетерогенно-каталитического гидрирования в жидкой фазе, с ядер ^{1}H на ядра ^{13}C и ^{15}N таких молекул, как ^{1-13}C-этилацетат и триметилэтиламмоний-(^{15}N);

разработан подход на основе использования гиперполяризованного пропана, полученного путем гетерогенно-каталитического гидрирования пропилена, для визуализация как различных модельных объектов, так и работающих модельных реакторов гетерогенного гидрирования методом МРТ по ядрам ^{1}H, с высоким пространственным разрешением как в сильных, так и в слабых магнитных полях.

Оценка достоверности результатов исследования выявила:

результаты получены с использованием комплекса современных физико-химических методов (ЯМР, РФЭС, ПЭМ) и проверены на воспроизводимость;

идея проведенного исследования базируется на обзоре и тщательном анализе литературы: систематизации и обобщении данных по использованию гетерогенных и гомогенных каталитических систем в реакциях гидрирования параводородом в газовой и жидкой фазах, а также активации молекулярного водорода.

Личный вклад соискателя состоит в постановке цели и задач, критическом анализе имеющихся литературных данных, разработке экспериментальных подходов и методик, интерпретации и структурирования результатов, непосредственном проведении экспериментальной работы, апробации результатов на многих ведущих профильных конференциях, а также подготовке публикаций в высокорейтинговые рецензируемые журналы химического профиля.

Диссертация Ковтунова К.В. полностью соответствует требованиям к диссертациям на соискание ученой степени доктора химических наук, изложенным в пункте 9 Положения о присуждении ученых степеней, а соискатель заслуживает присуждения степени доктора химических наук. Данная научно-квалификационная работа, в которой использование параводорода в гетерогенно-каталитических процессах приводит к возникновению индуцированной параводородом поляризации, являющейся новым уникальным подходом как для исследования механизмов гетерогенных реакций гидрирования, так и для получения чистых гиперполяризованных веществ, является крупным научным достижением. Результаты данной работы могут быть использованы для получения новой фундаментальной информации о гетерогенных процессах гидрирования, а также для получения новых контрастных агентов и использования их в биомедицинских приложениях ядерного магнитного резонанса.

На заседании 25.12.2019 диссертационный совет принял решение присудить Ковтунову Кириллу Викторовичу ученую степень доктора химических наук по специальности 02.00.04 «Физическая химия».

При проведении тайного голосования диссертационный совет в количестве 15 человек, из них 7 докторов наук по специальности 02.00.04 «Физическая химия» рассматриваемой диссертации, участвовавших в заседании, из 21 человек, входящих в состав совета, проголосовали: за - 15, против - 0, недействительных бюллетеней - 0.

Председатель
диссертационного совета, академик В.Н. Пармон

Ученый секретарь
диссертационного совета, к.х.н. А.А. Ведягин

25.12.2019