

ОТЗЫВ

на автореферат диссертации Ковтунова Кирилла Викторовича «Индукцированное параводородом усиление сигнала ЯМР в гетерогенно-каталитических процессах», представленной на соискание ученой степени доктора химических наук по специальности 02.00.04 - физическая химия.

Явление ядерного магнитного резонанса (ЯМР) используется для решения многих задач в науке, медицине и промышленности. Значительным недостатком ЯМР является низкая (например, в сравнении с оптическими методами) чувствительность, которая, несмотря на громадный прогресс в экспериментальных методиках, остаётся серьёзной проблемой. Эта проблема связана с небольшой величиной равновесной разности населенностей ядерных спиновых состояний, величина которой даже в самых современных сильнополюсных приборах составляет порядка сотой доли процента. Так как интенсивность сигнала ЯМР пропорциональна разности населенностей, то столь малые её значения и обуславливают небольшую чувствительность ЯМР. В последние десятилетия активно развиваются методы увеличения чувствительности ЯМР, основанные на создании гиперполяризованных спиновых систем, разность населенностей состояний в которых существенно отличается от равновесной. Диссертационная работа К. В. Ковтунова посвящена развитию нового метода усиления сигнала ЯМР на основе реакций с параводородом и гетерогенного катализа. Разработка и использование гетерогенных катализаторов гидрирования позволяет получать гиперполяризованные молекулы, что, ввиду значительного усиления ЯМР сигнала, обеспечивает извлечение новой фундаментальной информации о гетерогенных процессах, а также создаёт перспективу расширения возможностей магнитно-резонансной томографии (МРТ). Всё это определяет *актуальность* работы К. В. Ковтунова.

В работе систематически исследованы эффекты 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. Показано, что оптимальными гетерогенными катализаторами в плане стабильности, общей каталитической активности и активности в парном присоединении молекулярного водорода к субстрату являются катализаторы Rh/TiO₂, для которых достигнуто усиление сигнала ЯМР до 500 раз, что соответствует поляризации ядерных спинов не менее 3% (!) от максимально возможной. Получены новые данные о

механизмах 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. Показана возможность поляризации ядер ^{13}C и ^{15}N в таких молекулах, как 1- ^{13}C -этилацетат и триметилэтиламмоний-(^{15}N). Использование гиперполяризованного пропана, полученного путем гетерогенно-каталитического гидрирования пропилена, позволило выполнить МРТ-визуализацию как различных модельных объектов, так и работающих модельных реакторов гетерогенного гидрирования, с высоким пространственным разрешением как в сильных, так и в слабых магнитных полях.

Полученные результаты являются *новыми* и оригинальными, их *практические приложения* имеют большие перспективы. Текст автореферата даёт возможность составить полное впечатление об объёме и уровне выполненных исследований. Результаты работы представлены в публикациях в высокорейтинговых журналах и хорошо апробированы на многих международных конференциях.

В качестве замечаний можно отметить следующее:

- 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-решёточной релаксации (ограничивающих время получения МРТ-изображений), и т. п.
- 4) Автореферат написан хорошим языком, но в нём встречаются термины их «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).

Отмеченные недостатки не могут изменить общей высокой оценки рецензируемой работы. К.В. Ковтуновым выполнено большое и цельное исследование, свидетельствующее о его высокой квалификации. Количество опубликованных работ и тезисов конференций позволяет сделать вывод, что основные результаты работы хорошо представлены научной общественности.

Исходя из анализа автореферата, считаю, что диссертационная работа на тему «Индукцированное параводородом усиление сигнала ЯМР в гетерогенно-каталитических процессах» отвечает требованиям ВАК, предъявляемым к докторским диссертациям (п.9-14 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства РФ № 842 от 24.09.2013 г. в редакции, утвержденной постановлением Правительства РФ № 335 от 21.04.2016 г. «О внесении изменений в положение о присуждении ученых степеней»), а ее автор, Ковтунов Кирилл Викторович, заслуживает присуждения ученой степени доктора химических наук по специальности 02.00.04 – «физическая химия».

Профессор по кафедре радиофизики,

д. ф.-м. н. по специальностям 01.04.03 – радиофизика

и 01.04.07 – физика конденсированного состояния,

профессор кафедры ядерно-физических методов исследования СПбГУ

Чижик

Владимир Иванович

11 ноября 2019 года

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Санкт-Петербургский государственный университет»

198504 Санкт-Петербург, Петергоф

ул. Ульяновская, дом 1, +7

@spbu.ru