

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертационную работу Ковтунова Кирилла Викторовича «Индукцированное параводородом усиление сигнала ЯМР в гетерогенно-каталитических процессах», представленную на соискание ученой степени доктора химических наук по специальности 02.00.04 – Физическая химия

Работа Ковтунова Кирилла Викторовича посвящена разработке новых способов получения индуцированной параводородом поляризации ядер и применения её для изучения механизмов гетерогенно-каталитических процессов гидрирования и водородного обмена. Актуальность поставленной цели обусловлена широким применением методов ядерного магнитного резонанса (ЯМР) и магнитно-резонансной томографии (МРТ) как для исследований протекания химических реакций и процессов массо- и теплопереноса, так и в области современной медицинской диагностики. Однако небольшая энергия взаимодействия спинов с магнитным полем приводит к низкому отношению сигнал/шум в спектрах ЯМР и существенным ограничениям на пространственное разрешение в методе МРТ. Поэтому в настоящее время основные усилия в этой области науки направлены на создание методов позволяющих усиливать сигнал ЯМР за счет создания неравновесной заселенности. Перспективным с этой точки зрения представляется методика основанная на индуцированной параводородом поляризации ядер (ИППЯ). Участие параводорода в химических процессах может обеспечить усиление сигнала ЯМР до 5 порядков величины как в магнитных полях современных ЯМР-спектрометров, так и в слабых магнитных полях. Так как поляризация наблюдается в химической реакции, то становится возможным детектировать интермедиаты и продукты реакций гидрирования, что является важной информацией с точки зрения понимания механизма реакций и визуализации протекания данных процессов, а также значительно повысить контрастность МРТ. В течение более чем 20 лет с момента открытия эффектов ИППЯ этот метод использовался главным образом для изучения механизмов гомогенно-каталитических процессов гидрирования. Однако, для биомедицинских применений возможность попадания катализаторов в организм вместе с гиперполяризованными контрастными агентами сдерживала развитие медицинских приложений МРТ.

Диссертационная работа состоит из введения, трёх глав, посвящённых соответственно обзору литературы, описанию проведения экспериментов, и описанию результатов и их обсуждению, выводов и списка литературы. Полный объём диссертации составляет 317 страниц с 114 рисунками и 4 таблицами. Список литературы содержит 417 наименований.

Первая глава - это литературный обзор по тематике диссертационной работы. В ней рассмотрены существующие методы усиления сигнала ЯМР/МРТ и показаны их ключевые достоинства и недостатки. Описаны физико-химические основы возникновения эффектов ИППЯ и применение ИППЯ для исследования механизмов гомогенно- и гетерогенно-каталитических процессов. Материалы этой главы свидетельствуют о хорошем знании автором литературы по рассматриваемым проблемам.

Вторая глава посвящена экспериментальным методам. Описаны использованные в работе материалы и оборудование и приведены методики проведения экспериментов.

Третья глава посвящена описанию и обсуждению полученных результатов и состоит из четырёх разделов. В первом разделе описано наблюдение эффектов ИППЯ на иммобилизованных гетерогенных катализаторах. Во втором разделе описываются гетерогенные каталитические системы, состоящие из нанесенных металлических катализаторов, массивных металлов и оксидов, применимых для наблюдения эффектов ИППЯ. Исследованию механизмов реакций гетерогенного гидрирования и гидрообессеривания посвящен третий раздел. И наконец, четвертый раздел посвящен применению эффектов ИППЯ, полученных в гетерогенно-каталитических процессах, и дальнейшим перспективам развития данного подхода.

В целом представленная диссертация является значимым фундаментальным научным исследованием, выполненным с использованием современных экспериментальных методов, и внесшим весомый вклад в физико-химию каталитических процессов и спектроскопию магнитного резонанса. Полученные автором экспериментальные данные и выводы не вызывают сомнения в их достоверности. Диссертационная работа соответствует специальности – физическая химия. Из наиболее важных и интересных результатов можно выделить следующие: (1) Впервые в мировой практике индуцированная параводородом поляризация ядер получена с использованием гетерогенных катализаторов, как в газовой, так и в жидкой фазах. (2) Получена новая фундаментальная информация о механизмах реакции гетерогенного гидрирования ненасыщенных углеводородов методом ИППЯ с учетом стадии парного присоединения молекулярного водорода. Хотя безусловно основу диссертации составляют гетерогенные каталитические процессы, по моему мнению, «вишенкой на торте» является демонстрация возможности применения ИППЯ для биомедицинских: (3) Впервые показана возможность использования метода ИППЯ для наблюдения поляризации ядер ^{13}C и ^{15}N . Данный подход можно использовать для получения растворов долгоживущих гиперполяризованных соединений, пригодных к использованию в качестве новых контрастных агентов в водной среде. (4) Впервые показано, что индуцированная параводородом поляризация, образующаяся в ходе газофазного гетерогенно-каталитического гидрирования, может быть напрямую использована для визуализации различных объектов и работающих реакторов гетерогенного гидрирования методом МРТ с высоким пространственным разрешением.

Следует подчеркнуть, что представленная работа является первой не только в России, но и в мире по наблюдению и применению индуцированной параводородом поляризации для изучения гетерогенно-каталитических процессов. Материалы диссертационной работы апробированы на престижных всероссийских и международных конференциях и опубликованы в 41 статье в журналах, рекомендованных ВАК, в том числе в 3-х главах в монографиях и 38-ми статьях в журналах, индексируемых в базе данных Web of Science. Достоверность результатов, новизна и высокий научный уровень проделанной работы не вызывает сомнений. Автореферат полностью отражает содержание диссертации и соответствует содержанию опубликованных статей. Считаю, что представленная работа полностью соответствует требованиям ВАК предъявляемым к докторским диссертациям.

Замечания:

- 1) В автореферате не расшифрованы термины SABRE, PASADENA, что затрудняет восприятие текста читателем не знакомым с этими методами.

- 2) При разработке методик переноса поляризации с протонов на гетероядер (^{13}C и ^{15}N) автор использует только магнитный экран, однако поляризация может быть успешно перенесена и при использовании различных импульсных последовательностей. Чем вызван выбор данного способа? И существуют ли другие способы увеличения времени жизни гиперполяризации кроме использования гетероядер?

Указанные замечания, однако, никоим образом не искажают существа представленной диссертационной работы, которая по своей цели, научной новизне, практической значимости, а также представленным публикациям полностью отвечает требованиям п. 9 «Положения о порядке присуждения ученых степеней» от 24.09.2013 №842, а ее автор, Ковтунов Кирилл Викторович, безусловно, заслуживает присуждения ему ученой степени доктора химических наук по специальности 02.00.04 – Физическая химия.

Официальный оппонент:

Доктор химических наук,

Заведующий лабораторией магнитных явлений

ФГБУН Институт химической кинетики и горения им. В.В. Воеводского Сибирского отделения РАН

Поляков Николай Эдуардович

Адрес: Новосибирск, 630090, Ул. Институтская, 3;

Тел. +7 (

e-mail:]

Докторская диссертация защищена по специальности 01.04.17 - химическая физика.

20.11.2019

Подпись Полякова Н.Э. з:

Ученый секретарь ИХКГ

Доктор физико-математич

Какуткина Н.А.