

ОТЗЫВ
на автореферат диссертации Ковтунова Кирилла Викторовича
«Индуцированное параводородом усиление сигнала ЯМР в гетерогенно-
катализитических процессах», представленной на соискание ученой степени доктора
химических наук по специальности 02.00.04 – Физическая химия

Представляемая работа посвящена развитию методов индуцированного параводородом гиперполяризованного ЯМР для изучения катализитических процессов на поверхности и для применения генерируемых при этом поляризованных по спинам ядер молекул в качестве зондов для МРТ-визуализации процессов в газовых и жидкостных катализитических реакторах, а в перспективе – для медицинских приложений. Создание методов получения небольшой населенности ядерных спиновых состояний запустило настоящую революцию в ЯМР спектроскопии, начатую в 1960-х с создания методов химической и оптической поляризации ядер и окончательно набравшей обороты около 20 лет назад с внедрением индуцированной параводородом поляризации протонов в углеводородах. На это же время пришлось бурное методическое развитие импульсного ЯМР и практически полное исчерпание возможностей повышения чувствительности ЯМР за счет ухода во всё более высокие магнитные поля. Замена большинства поляризации в сильном поле на унаследованную из поляризованной молекулы водорода неравновесную поляризацию в произвольном поле дало, как сначала показалось, удобную альтернативу повышению внешнего поля, а как выяснилось со временем – исключительно мощный инструмент для управления ядерным спиновым состоянием и для его применения в качестве репортёра для протекающих с молекулой процессов. Традиционно это делается гидрированием кратной связи в растворе на гомогенном катализаторе-металлокомплексе с получением в молекуле пары противоположно поляризованных протонов, дающих характерную антифазную структуру спектра ЯМР с коэффициентом усиления до десятков тысяч (эксперимент типа PASADENA). Затем круг применимых систем был расширен при создании методов обратимой координации молекул субстрата и водорода на комплексе-катализаторе с переносом только ядерной поляризации, без протекания химической реакции присоединения по ненасыщенной связи (эксперимент типа SABRE). Используя антипересечение уровней энергии ядерной спиновой системы в лабораторной или вращающейся системе отсчета, поляризацию оказалось возможным переносить на другие ядра, причем не только на протоны, но и на ядра другого типа (LAC-методы), упаковывать её в долгоживущие коллективные спиновые состояния со временами релаксации до десятков минут (LLS-методы). Эта область превратилась в полигон по увлекательнейшей игре в спины, и нередко так и воспринималась за пределами клуба гиперполяризованного ЯМР.

Автор представляющей работы вместе с коллегами развивает другой аспект гиперполяризованного ЯМР – гетерогенно-катализитические процессы создания небольшой населенности ядерных спиновых состояний в органической молекуле. Сама возможность этого вызывала сомнения и была экспериментально установлена значительно позднее первой демонстрации гиперполяризованных спектров. Казалось бы очень простая идея – парное присоединение молекулы водорода к ненасыщенной связи – для гетерогенных катализитических систем оказалась удивительно богатой. Если для гомогенного гидрирования/обратимой координации парность взаимодействия кажется почти очевидной и неизбежной, то для реакции на поверхности ее вероятность составляет лишь проценты и даже не всегда учитывается в моделях, а вот для получения гиперполяризации она становится ключевым определяющим фактором. Оборотной же стороной этого является

Институт КАТАЛИЗА
ВХ. № 1500
ДАТА 17.12.2019

гарантированная имевшая место парность взаимодействия в случае наблюдения характерных спектров индуцированного пара-водородом сигнала ЯМР: два атома водорода из одной молекулы H_2 присоединились к одной молекуле субстрата, причем без слишком быстрой спиновой релаксации. Как показано в работах автора с коллегами, это позволяет анализировать такие разные аспекты механизмов гетерогенно-катализитических реакций, как степень локализации нанесенного катализатора, зарядовое состояние активного центра, разделение каналов последовательного и одновременного гидрирования при наличии нескольких ненасыщенных связей, стереохимию присоединения на поверхности, влияние носителя на активность и селективность (парного) присоединения на поверхности, унос катализатора в раствор и т.д. Следует особо подчеркнуть большой потенциал практического применения таких методов в катализитических лабораториях. Дополнительным очень важным результатом гетерогенно-катализитического индуцирования гиперполяризации является возможность получения не содержащих следов катализатора поляризованных газов и жидкостей, которые можно использовать для МРТ-визуализации катализитических процессов в технике, а в перспективе – и процессов метаболизма в биологии и медицине.

Думаю, что, будучи самому доктором, мне было бы неуместно выискивать и комментировать какие-то недочеты в автореферате или делать формальный вывод о соответствии представляемой диссертации требованиям ВАК – это сделают специалисты с зафиксированным докторским уровнем. Хочу лишь, будучи специалистом в близкой области и представляя себе объём, уровень и потенциал представляемой работы, выразить свою абсолютную убеждённость в том, что она служит важным вкладом в развитие методов современного гиперполяризованного ЯМР и их адаптации для областей химии и физики поверхности, катализа и материаловедения. Предлагаемые автором методы достаточно прозрачны и вполне могут с полным пониманием применяться квалифицированными специалистами в области физической химии и без многолетнего опыта «кручения спинов», эксперименты предполагают лишь наличие современного коммерчески доступного спектрометра ЯМР и генератора парадорода, который сегодня уже не является экзотикой, и не привязаны к лаборатории автора, а предоставляемые аналитические возможности в плане изучения механизмов совершенно удивительны и сопоставимы с прорывом в изучении механизмов органических реакций после создания методов спиновой химии или в изучении механизмов биологических процессов после создания методов флуоресцентной или радиоизотопной метки. Автору посчастливилось работать в очень хорошей команде, полагаясь на опыт и поддержку старших коллег в лице И.В. Коптюга, старших коллег в МТИ и ИК СО РАН, и создавая собственную молодежную команду единомышленников, и думаю, что у созданного в данной работе направления большое и исключительное полезное для науки и технологии будущее.

Стась Дмитрий Владимирович,

К.ф.-м.н., доцент, старший научный сотрудник Лаборатории быстропротекающих процессов Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института химической кинетики и горения им. В.В. Воеводского

Сибирского отделения Российской академии наук.

630090, Новосибирск, Институтская ул., 3; <http://www.kinetics.nsc.ru/>

Телефон (, электронная почта:

16 декабря 2019 г.