

ОТЗЫВ

на автореферат диссертационной работы Кононенко Елизаветы Сергеевны «Развитие методов ядерного магнитного резонанса для исследований гетерогенных каталитических процессов гидрирования с использованием параводорода», представленной на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 1.3.17 – химическая физика, горение и взрыв, физика экстремальных состояний вещества.

Гетерогенный катализ лежит в основе большого числа промышленно значимых химических процессов, а современные требования к их энергоэффективности, селективности и экологической безопасности делают востребованными методы, позволяющие изучать механизмы реакций и сопутствующие процессы массо- и теплопереноса в условиях, приближенных к реальным. Наиболее информативным подходом здесь является проведение исследований *operando*, при которых состав реакционной среды и динамика процесса регистрируются прямо в работающем реакторе. Среди неинвазивных методов особое место занимает ядерный магнитный резонанс (ЯМР), однако его применение к гетерогенным системам осложняется низкой чувствительностью, особенно в газофазных процессах, где плотность ядерных спинов на три порядка ниже, чем в жидкости. Дополнительные трудности создаёт искажение однородности магнитного поля гранулированным каталитическим слоем, приводящее к уширению линий и снижению информативности спектров. В связи с этим разработка методов ЯМР, адаптированных к исследованию гетерогенных каталитических процессов в газовой фазе в режиме *operando*, включая гиперполяризацию на основе параводорода, представляет собой актуальную задачу химической физики. Диссертационная работа Е.С. Кононенко посвящена именно этой проблеме.

Научная новизна работы не вызывает сомнений. Автором показано негативное влияние антифазной начальной намагниченности спиновой системы, возникающей в экспериментах с параводородом, на интенсивность и ОСШ МРТ-изображений. Разработана и оптимизирована импульсная последовательность МРТ, обеспечивающая преобразование антифазного гиперполяризованного сигнала в синфазный и позволяющая более чем в два раза повысить ОСШ. Впервые предложен и реализован подход на основе двухквантовых когерентностей, формируемых в последовательности COSY из антифазной намагниченности, для получения спектров ЯМР высокого разрешения в условиях сильной неоднородности магнитного поля. Впервые показана применимость полых стеклянных трубок с нанесённым каталитическим слоем и полых сфер из Al_2O_3 , незначительно искажающих однородность поля, для получения спектров ЯМР высокого разрешения и проведения *operando* исследований гидрирования в газовой фазе.

Теоретическая и практическая значимость работы состоит в том, что предложенные подходы расширяют область применимости методов ЯМР с использованием ИППЯ в физической химии и катализе и создают основу для развития *operando* диагностики гетерогенных каталитических реакторов. Практическая значимость заключается в возможности количественного анализа конверсии, селективности, распределения реагентов и продуктов, а также процессов массо- и теплопереноса в проточных реакторах в режиме *operando*. Достоверность результатов обусловлена использованием современного оборудования, воспроизводимостью данных, их согласием с моделированием в рамках формализма матрицы плотности и с литературными данными, а также признанием результатов мировым научным сообществом. Личный вклад соискателя состоит в планировании и проведении экспериментов, анализе и интерпретации полученных данных, обсуждении результатов и подготовке публикаций

по теме диссертационной работы. **Апробация:** по теме диссертации опубликовано 5 статей в рецензируемых журналах, индексируемых в Web of Science и Scopus, представлены доклады на 13 отечественных и международных конференциях и школах.

К автореферату имеются следующее замечание: По тексту автореферата последовательно используется словосочетание «антифазная намагниченность» применительно к состоянию спиновой системы, возникающему в экспериментах с параводородом. Строго говоря, это не вполне корректный термин. Намагниченность — макроскопическая характеристика образца, пропорциональная средним значениям операторов $\langle I_x \rangle$, $\langle I_y \rangle$, $\langle I_z \rangle$; (она может быть больше или меньше, направлена в ту или иную сторону, но не может быть «антифазной» — антифазность не является её свойством. В данном контексте речь идёт о недиагональных элементах матрицы плотности, то есть о спиновом порядке (например, $I_{z1}I_{x1} + I_{x1}I_{z2}$) или антифазной когерентности, которые после импульса дают наблюдаемый антифазный сигнал в спектре (дублет с противоположными фазами компонент и нулевым интегралом). Корректнее было бы использовать термины «антифазный спиновый порядок», «антифазная когерентность» или «антифазный сигнал». Замечание носит терминологический характер, не снижает общей положительной оценки работы и не ставит под сомнение полученные результаты, однако при подготовке текста диссертации к защите его стоит учесть.

Замечания не снижают общей положительной оценки представленной работы. Диссертационная работа является законченным научным исследованием. Считаю, что диссертационная работа «Развитие методов ядерного магнитного резонанса для исследований гетерогенных каталитических процессов гидрирования с использованием параводорода» соответствует требованиям, предъявляемым к кандидатским диссертациям, в том числе отвечает критериям п.9 Положения о присуждении ученых степеней, утвержденного постановления Правительства Российской Федерации № 842 от 24 сентября 2013 г. (в действующей редакции), а ее автор, Кононенко Елизавета Сергеевна, заслуживает присуждения ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 1.3.17 – химическая физика, горение и взрыв, физика экстремальных состояний вещества.

Кириютин Алексей Сергеевич

Кандидат химических наук. Специальность 01.04.17 – Химическая физика, горение и взрыв, физика экстремальных состояний вещества

Старший научный сотрудник Лаборатории фотохимических радикальных реакций МТЦ СО РАН

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт «Международный томографический центр» Сибирского отделения Российской академии наук
630090, г. Новосибирск, ул. Институтская, 3а, МТЦ СО РАН, лаборатория фотохимических радикальных реакций, тел. (383) 330-39-59, Электронная почта: kalex@tomo.nsc.ru
22 сентября 2026 г.

Согласен на включение моих персональных данных в документы, связанные с работой диссертационного совета, и их дальнейшую обработку

Подпись Кириютин А.С. заверяю.

Ученый секретарь МТЦ СО РАН, к.х.н.

22 сентября 2026 г.



Л.В. Яньшолё