

«УТВЕРЖДАЮ»

И. о. проректора по научной работе

Федеральное государственное

бюджетное образовательное

учреждение высшего образования

«Санкт-Петербургский государственный университет»



 **Е. В. Лебедева**

 **2026 г.**

ОТЗЫВ ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ

Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Санкт-Петербургский государственный университет» на диссертационную работу **Кононенко Елизаветы Сергеевны «Развитие методов ядерного магнитного резонанса для исследований гетерогенных каталитических процессов гидрирования с использованием параводорода»**, представленную на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 1.3.17. Химическая физика, горение и взрыв, физика экстремальных состояний вещества

В современной химической промышленности большое место занимают химические процессы, в которых важную роль играют реакции, проходящие на фоне гетерогенного катализа. Современные требования к энергоэффективности, селективности и экологической безопасности химических процессов обуславливают необходимость детального понимания механизмов каталитических реакций в условиях, максимально приближенных к промышленным. Ядерный магнитный резонанс (ЯМР) открывает уникальные пути для решения различных физико-химических задач в виду того, что этот метод сочетает высокую информативность результатов исследования с неразрушающим и бесконтактным характером анализа. Эти достоинства ЯМР определяют перспективность проведения с его помощью *operando* исследований. Основные проблемы применения ЯМР связаны с недостаточной чувствительностью метода, что ограничивает объём информации при изучении быстрых процессов, происходящих в

работающем реакторе (особенно в случае реакций в газовой фазе), и затрудняет применение технологий магнитно-резонансной томографии (МРТ). Значительно повысить чувствительность ЯМР можно с помощью современных способов гиперполяризации ядерных спинов, однако в каждом случае это требует специальных методических разработок.

Диссертационная работа Кононенко Елизаветы Сергеевны посвящена развитию методов ЯМР и МРТ для исследования гетерогенных каталитических процессов гидрирования. Несмотря на определённую ограниченность круга решаемых задач, представленное исследование является **актуальным** направлением в изучении физико-химических свойств вещества, и имеет конкретные признаки перспектив использования научных достижений в промышленных решениях. Особенно необходимо отметить, что изучение каталитического гидрирования в газовой фазе методом МРТ может дать уникальную информацию о распределении концентраций реагентов и продуктов реакции, скорости потока, локальной активности катализатора. Дальнейшее развитие этого направления связано, с одной стороны, с созданием импульсных последовательностей, учитывающих особенности антифазной ядерной намагниченности, возникающей при использовании индуцированной параводородом поляризации ядер (ИППЯ), а с другой – с разработкой геометрий реакторов, совместимых с ЯМР-исследованиями, в частности минимально искажающих однородность магнитного поля.

Диссертация изложена на 185 страницах машинописного текста, включая 3 таблицы и 53 рисунка (из них 7 в приложении), и состоит из введения, обзора литературы (глава 1), описания методов и объектов исследования (глава 2), представления основных результатов и их обсуждения (глава 3), заключения, выводов, списка цитируемой литературы (из 234 наименований) и приложения.

Во **Введении** обоснована актуальность и разработанность темы диссертации, сформулированы цель и задачи исследования, перечислены методы исследования, описан личный вклад соискателя, показана научная новизна проведенных исследований и очерчена их практическая и теоретическая ценность, а также сформулированы основные положения, выносимые на защиту. Кроме того, во введении приведены сведения о публикациях и апробации результатов работы на конференциях различного уровня.

Первая глава представляет собой литературный обзор, в котором отражены различные теоретические и экспериментальные аспекты предшествующих работ, на которые опирается представленная диссертационная работа. В обзоре приведены необходимые сведения об одномерной и двумерной спектроскопии ЯМР, обсуждается влияние гранул катализатора на однородность магнитного поля, рассмотрены возможности ЯМР для *operando* исследований гетерогенных каталитических реакций. Отдельный раздел посвящён методам гиперполяризации ядер, их физическим основам, преимуществам и ограничениям (с акцентом на ИППЯ). Особое

внимание уделено изложению принципов магнитно-резонансной томографии и, в частности, импульсных последовательностей, применимых для *operando* МРТ гетерогенных реакторов. Кроме того, в главе дан обзор работ по МРТ жидко- и газофазных каталитических процессов и обсуждаются особенности проектирования конструкций реакторов, совместимых с магнитно-резонансными исследованиями.

Выполненный обзор литературы показывает, что методы ЯМР и МРТ обладают значительным потенциалом для исследования гетерогенных каталитических процессов, включая *operando* исследования в газовой и многофазной средах. В заключительном разделе главы формулируется вывод, что актуальной задачей остаётся разработка методических и аппаратных решений, обеспечивающих сохранение чувствительности и спектрального разрешения при исследовании гетерогенных реакций в газовой фазе в условиях, максимально приближенных к промышленным. Несмотря на значительный прогресс в развитии методов ЯМР и методов гиперполяризации, остаётся ряд нерешённых задач, связанных с адаптацией данных подходов к исследованию газофазных гетерогенных каталитических процессов в условиях *operando*.

Оценивая представленный обзор в целом, можно с уверенностью утверждать, что Е.С.Кононенко продемонстрировала высокий уровень осознания актуальности проблемы по теме диссертации и достаточную подготовку для решения поставленных задач.

Вторая глава диссертации посвящена описанию деталей всех экспериментов: экспериментального оборудования, используемых в работе реактивах, а также процедуры приготовления образцов. В отдельных разделах описаны процесс получения параводорода, подробно изложены методики проведения экспериментов, приведены параметры импульсных последовательностей, используемых в экспериментах ЯМР и МРТ. Формально, эта информация может быть сгруппирована в отдельной главе (как это сделано в диссертации), однако, по нашему мнению, этот вариант неудобен для целостного восприятия исследования. Например, при описании многих конструкций ампул с различными особенностями автор вынуждена ссылаться на необходимость их использования в определённых экспериментах (Глава 3, иначе не понять, зачем нужна та или иная конструкция), а при описании этих экспериментов в Главе 3 делаются ссылки на рисунки Главы 2 (было бы удобнее видеть эти рисунки в тексте Главы 3).

Третья глава диссертации является наиболее важной: она посвящена представлению и обсуждению полученных новых результатов. Среди значительных результатов, полученных в диссертации, отметим следующее.

В разделе 3.1 исследовано преобразование антифазной ядерной намагниченности, индуцированной параводородом (ИППЯ), в синфазную с целью повышения отношения сигнал/шум (ОСШ) в МРТ. На модельной системе гидрирования пропена экспериментально

продемонстрирована возможность преобразования антифазной намагниченности в синфазную с использованием специальной импульсной последовательности, причем показано, что эффективность преобразования определяется параметрами импульсной последовательности и, поэтому, требуется их оптимизация. Важно, что автором была продемонстрирована применимость разработанного подхода для регистрации гиперполяризованных сигналов в устройствах, по конструкции приближенных к реалистичной геометрии реактора. Установлено, что преобразование антифазной намагниченности в синфазную позволяет значительно повысить ОСШ вблизи гранул катализатора и, в результате, визуализировать их расположение в ампуле с помощью трехмерной МРТ. Полученные результаты подтверждают эффективность разработанного подхода для повышения чувствительности МРТ при исследовании гетерогенных каталитических процессов.

Очень важный результат представлен в разделе 3.2 диссертации: автором предложен и реализован подход к получению спектров ЯМР высокого разрешения в условиях неоднородности магнитного поля (которая может определяться конструкцией источника основного статического поля, присутствием гранул катализатора или других причин). Известно, что под действием импульсной последовательности COSY из продольного спинового порядка, возникающего в экспериментах ИППЯ в условиях PASADENA, формируются нульквантовая (ZQC) и двухквантовая когерентности (DQC). С помощью моделирования с использованием формализма матрицы плотности показано, что в неоднородном магнитном поле в двумерном (2М) спектре ЯМР сигнал DQC растягивается вдоль линии с углом наклона, равным $\arctg(2)$. Установлено, что абсорбционная и эмиссионная части сигналов ЯМР, соответствующих разным магнитным полям, не перекрываются. Это позволяет избежать существенной потери чувствительности и спектрального разрешения, присущих одномерным спектрам при неоднородном уширении (и перекрытии) антифазных компонент спектра. Предложенный подход был опробован на модельной системе β -нитростирола в искусственно созданном неоднородном магнитном поле. В одномерном спектре ЯМР уширение линий приводит к перекрыванию линий, тогда как одномерный «срез» 2М спектра позволяет получить спектры исследуемой спиновой системы с высоким разрешением. Это доказало возможность восстановления спектральной информации с высоким разрешением в условиях, когда обычный одномерный спектр оказывается неинформативным.

Затем метод был успешно применён к реакции гидрирования пропена с использованием параводорода: 1) в условиях гомогенного гидрирования неоднородность магнитного поля создавали добавлением стеклянных шариков в ампулу, 2) для гетерогенного гидрирования пропена в жидкой фазе эксперимент проводили с гранулированным катализатором Rh/TiO₂/SiO₂. Одномерные «срезы» 2М спектра показали высокое спектральное разрешение

(включая разрешение мультиплетов), тогда как в одномерных спектрах ЯМР уширение линий приводит к полному перекрыванию линий и делает интерпретацию спектров невозможной. С использованием того же гранулированного катализатора подход был протестирован и для газофазного гетерогенного гидрирования пропена. Несмотря на существенное уширение сигналов пропана в одномерном спектре, использование COSY с регистрацией DQC впервые позволило получить высокоразрешённые спектры гиперполяризованного продукта в газовой фазе в присутствии гранулированного катализатора в чувствительной области спектрометра.

Таким образом, сочетание импульсной последовательности COSY с методом ИППЯ является эффективным подходом для получения высокоразрешённых интенсивных спектров ЯМР в реакции гетерогенного каталитического гидрирования как в жидкости, так и в газе, в присутствии гранулированного катализатора, приводящего к существенной неоднородности магнитного поля.

Подводя итог оценки полученных автором интересных и важных результатов отметим, что усиление интенсивности сигнала за счет ИППЯ в настоящее время ограничено только продуктами гидрирования. Это существенно сужает круг реакций, доступных для визуализации, и ограничивает применение метода процессами каталитического гидрирования. Однако стремительный прогресс в этой области весьма предсказуем.

Рецензируемая работа не имеет существенных недостатков, которые могли бы препятствовать ее успешной защите, однако *текст диссертации* всё же *содержит некоторое количество неточностей и недостатков* (в дополнение к отмеченным выше). Перечислим некоторые из них.

1. Неудачно сформулированы некоторые положения, выносимые на защиту (первое, четвертое): они написаны как перечень результатов (отсутствует необходимый признак потенциальной дискуссионности), в них не отражена суть методов достижения результатов.
2. В литературном обзоре отсутствуют примеры схем гетерогенных каталитических процессов гидрирования и обсуждаемых импульсных последовательностей. Это затрудняет восприятие текста.
3. В таблицах 1 и 2 приведены данные с большим количеством значащих цифр без указания погрешностей, в подписях к некоторым рисункам неполная информация (например, рис. 3, 9, 17, 19, 22, 26г, 35б, и др.). На рис. 4 (стр. 46) импульсы градиентов магнитного поля вдоль разных координат (x , y , z) изображены так, как будто они подаются одновременно, но физически это будет эквивалентно созданию градиента вдоль одного направления, и тогда необходимой однозначной пространственной кодировки ядерной намагниченности в образце не достичь (см. также рис. 5).

4. В диссертации имеются терминологические, стилистические и другие погрешности. Приведём несколько примеров:

- 1) По всему тексту встречается неоднозначное использование термина «интенсивность сигнала ЯМР». Во многих случаях имеется в виду амплитуда спектральной линии, что приводит к ошибочным формулировкам (стр. 22, 41, 55, 115 и др.). Пример со стр. 115: «Применение импульсной последовательности COSY позволило получить двумерный спектр ЯМР (Рисунок 25Б), в котором отчетливо разрешены сигналы пропана и пропена (Рисунок 25Г), тогда как одномерный спектр ЯМР имеет низкую интенсивность, а уширение линий приводит к полному перекрыванию сигналов CH_3 группы пропена и CH_2 группы пропана и делает интерпретацию спектра невозможной (Рисунок 25В, розовый спектр).» На самом деле, интегральная интенсивность не меняется, а уширение линий приводит к уменьшению амплитуды линий.
- 2) Автором ошибочно используется термин «прецессия отдельного спина» (например, стр. 18, 19, 26, 43 и др.). Эффект прецессии наблюдается только для макроскопической намагниченности (термин имеет смысл только для среднеожидаемого значения поперечной компоненты магнитного момента).
- 3) В ряде мест жаргонно используется термин «релаксация». Например, на стр. 130: «Это также может быть обусловлено релаксацией гиперполяризованного газа, образованного в областях выше по течению потока газовой смеси». Имеется в виду «релаксация» ядерной намагниченности, а не газа.
- 4) На стр. 108 указано: «Преобразование матрицы плотности под действием импульсной последовательности COSY можно выразить следующим образом:...», но после двоеточия приведены преобразования операторов компонент взаимодействующих спинов.

Указанные недостатки не являются принципиальными, не снижают ценности выполненного научного исследования и не изменяют общего благоприятного впечатления.

В целом, диссертационная работа Кононенко Елизаветы Сергеевны является логически *завершенной научно-квалификационной работой*, в которой успешно решены поставленные перед соискателем задачи. Тема и содержание диссертации соответствуют п. 1 и 6 паспорта специальности 1.3.17. Химическая физика, горение и взрыв, физика экстремальных состояний вещества.

Научная новизна и практическая значимость исследования не вызывают сомнений и обусловлены как актуальностью изучаемой проблемы и выбором метода исследования, так и объёмом и качеством полученных результатов.

Разработанные методологические подходы расширяют область применимости методов ЯМР с использованием ИППЯ в физической химии и создают основу для дальнейшего развития методов *operando* диагностики гетерогенных каталитических реакторов.

Практическая значимость работы заключается в возможности применения предложенных методов для количественного анализа конверсии, селективности, распределения реагентов и продуктов.

Достоверность и апробация результатов: Корректность и достоверность результатов работы достигнуты использованием современного экспериментального оборудования и перспективных методик ЯМР и МРТ, признаны мировым научным сообществом. Основные результаты работы полностью отражены в научной печати. По материалам диссертации опубликовано 5 печатных работ в высокорейтинговых журналах, рекомендованных ВАК и входящих в “Белый список” Минобрнауки России, а также представленных в базах научного цитирования Scopus и Web of Science. Результаты доложены на многих международных конференциях (опубликовано 13 тезисов докладов, в которых соискатель – первый автор).

Судя по диссертации, Кононенко Елизавета Сергеевна является сформировавшимся квалифицированным специалистом в областях спектроскопии ЯМР и МРТ. Как следует из представленной информации, личный вклад Е. С. Кононенко в диссертационную работу является определяющим.

Результаты работы могут быть использованы в организациях, в которых проводятся исследования физико-химических процессов в конденсированной и газообразной фазе вещества методами ЯМР (включая МРТ), таких как ФИЦ “Химическая физика имени Н.Н. Семенова”, Международный томографический центр СО РАН, Институт химической кинетики и горения СО РАН, Физико-технологический институт имени К.А.Валиева РАН, Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Казанский научный центр РАН, ФГБУН «ИФТТ РАН» (г. Черноголовка) и др.

Автореферат диссертации соответствует основному содержанию диссертации, выдержан по форме и объему.

Заключение по диссертационной работе

Диссертация Кононенко Елизаветы Сергеевны «Развитие методов ядерного магнитного резонанса для исследований гетерогенных каталитических процессов гидрирования с использованием параводорода» по актуальности темы, научной новизне и практической значимости полученных результатов, обоснованности сделанных выводов и уровню исполнения является логически законченной научно-квалификационной работой, содержащей решение важной научной задачи, и удовлетворяет требованиям п. 9-14 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации от

24.09.2013 г. № 842 (в действующей редакции). предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук, а её автор, Кононенко Елизавета Сергеевна, заслуживает присуждения ей искомой степени кандидата физико-математических наук по специальности 1.3.17. Химическая физика, горение и взрыв, физика экстремальных состояний вещества.

Отзыв подготовлен доктором физико-математических наук по специальностям 1.3.4. Радиофизика и 1.3.8. Физика конденсированного состояния, профессором по кафедре радиофизики, профессором кафедры ядерно-физических методов исследования федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Санкт-Петербургский государственный университет» Владимиром Ивановичем Чижилом.

Соискатель, Кононенко Елизавета Сергеевна, выступила на заседании кафедры ядерно-физических методов исследования СПбГУ с докладом по теме диссертации и квалифицированно ответила на вопросы сотрудников кафедры.

Отзыв обсужден и одобрен на заседании кафедры ядерно-физических методов исследования федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Санкт-Петербургский государственный университет» 31 августа 2026 года, протокол № 44/12/8-02-7.

Зам. заведующего кафедрой ядерно-физических методов исследования
федерального государственного бюджетного образовательного
учреждения высшего образования «Санкт-Петербургский
государственный университет»,
профессор, д.ф.-м.н.



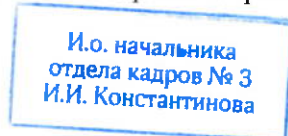
М. Г. Шеляпина

Профессор кафедры ядерно-физических методов исследования
федерального государственного бюджетного образовательного
учреждения высшего образования «Санкт-Петербургский
государственный университет», д.ф.-м.н.



В. И. Чижик

Подписи Марины Германовны Шеляпиной и Владимира Ивановича Чижика заверяю:



Конец



Сведения о ведущей организации:

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

Адрес: 199034, Санкт-Петербург, Университетская набережная, д. 7-9.

Телефон (812) 328-97-01

E-mail: spbu@spbu.ru, сайт: <https://spbu.ru/>