

ЗАКЛЮЧЕНИЕ ДИССЕРТАЦИОННОГО СОВЕТА 24.1.150.01 НА БАЗЕ
ФЕДЕРАЛЬНОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО БЮДЖЕТНОГО УЧРЕЖДЕНИЯ
НАУКИ ИНСТИТУТА ХИМИЧЕСКОЙ КИНЕТИКИ И ГОРЕНИЯ
ИМ. В. В. ВОЕВОДСКОГО СИБИРСКОГО ОТДЕЛЕНИЯ РОССИЙСКОЙ
АКАДЕМИИ НАУК МИНИСТЕРСТВА НАУКИ И ВЫСШЕГО
ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ, ПО ДИССЕРТАЦИИ НА
СОИСКАНИЕ УЧЁНОЙ СТЕПЕНИ КАНДИДАТА НАУК

аттестационное дело № _____
решение диссертационного совета от 30.09.2026, № 14

О присуждении Кононенко Елизавете Сергеевне, гражданке Российской Федерации, учёной степени кандидата физико-математических наук.

Диссертация *«Развитие методов ядерного магнитного резонанса для исследований гетерогенных каталитических процессов гидрирования с использованием параводорода»* в виде рукописи по специальности 1.3.17 – «Химическая физика, горение и взрыв, физика экстремальных состояний вещества» принята к защите 17 июля 2026 г., протокол № 11, диссертационным советом 24.1.150.01 на базе Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института химической кинетики и горения им. В. В. Воеводского Сибирского отделения Российской академии наук (ИХКГ СО РАН), Министерства науки и высшего образования Российской Федерации, 630090, г. Новосибирск, ул. Институтская, д. 3, приказ о создании диссертационного совета № 1511/нк-от 25.11.2016 года.

Соискатель, *Кононенко Елизавета Сергеевна*, 1998 года рождения, на момент защиты диссертации работает в должности младшего научного сотрудника Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института «Международный томографический центр» Сибирского отделения Российской академии наук (МТЦ СО РАН). В 2026 году соискатель окончил аспирантуру Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Новосибирский национальный исследовательский государственный университет» (НГУ). С 2019 года Е.С. Кононенко работает в МТЦ СО РАН.

Диссертация выполнена в лаборатории магнитно-резонансной микротомографии МТЦ СО РАН и на кафедре химической и биологической физики ФФ НГУ.

Научный руководитель – доктор химических наук, чл.-корр. РАН, профессор **Коптюг Игорь Валентинович**, руководитель научного направления лаборатории магнитно-резонансной микротомографии МТЦ СО РАН, г. Новосибирск.

Официальные оппоненты:

1. **Бабайлов Сергей Павлович**, доктор химических наук, главный научный сотрудник лаборатории химии полиядерных металл-органических соединений Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Институт неорганической химии им. А.В. Николаева Сибирского отделения Российской академии наук» (ИНХ СО РАН), г. Новосибирск;
2. **Марьясов Александр Георгиевич**, кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник лаборатории магнитной радиоспектроскопии Федерального государственного бюджетного учреждения науки Новосибирский институт органической химии им. Н.Н. Ворожцова Сибирского отделения Российской академии наук (НИОХ СО РАН), г. Новосибирск;

дали **положительные отзывы** на диссертацию.

Ведущая организация, Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Санкт - Петербургский государственный университет» (СПбГУ), г. Санкт-Петербург, в своём **положительном заключении**, подписанном заместителем заведующего кафедрой ядерно-физических методов исследования СПбГУ, профессором, доктором физико-математических наук **Шеляпиной Мариной Германовной** и доктором физико-математических наук, профессором кафедры ядерно-физических методов исследования СПбГУ **Чижиком Владимиром Ивановичем**, утверждённом исполняющим обязанности проректора по научной работе Федерального государственного бюджетного

образовательного учреждения высшего образования «Санкт-Петербургский государственный университет» *Лебедевой Еленой Витальевной*, указала, что данная диссертационная работа удовлетворяет требованиям п. 9 Положения «О порядке присуждения учёных степеней», утверждённом Постановлением правительства РФ от 24.09.2013 № 842 (в текущей редакции), а её автор, Кононенко Е.С., заслуживает присвоения ей искомой учёной степени кандидата физико-математических наук по специальности 1.3.17 – «Химическая физика, горение и взрыв, физика экстремальных состояний вещества».

В положительном заключении ведущей организации имеются следующие замечания и вопросы.

- (1) Неудачно сформулированы некоторые положения, выносимые на защиту (первое, четвёртое): 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:

а) 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 отчётливо 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.

б) 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 среднеождаемого значения поперечной компоненты магнитного момента).

в) 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.

г) 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.

Соискатель имеет 7 научных работ (из них 5 по теме диссертации), опубликованных в международных рецензируемых научных изданиях,

входящих в список ВАК. Тринадцать работ опубликованы в материалах всероссийских и международных конференций и симпозиумов.

Наиболее значимые научные работы по теме диссертации:

1. Svyatova A., **Kononenko E. S.**, Kovtunov K. V., Lebedev D., Gerasimov E. Yu., Bukhtiyarov A. V., Prosvirin I. P., Bukhtiyarov V. I., Müller C. R., Fedorov A., Koptug I. V. Spatially resolved NMR spectroscopy of heterogeneous gas phase hydrogenation of 1,3-butadiene with parahydrogen // Catal. Sci. Technol. – 2020. – V. 10. – P. 99-104. DOI: 10.1039/C9CY02100K.
2. **Kononenko E. S.**, Svyatova A. I., Skovpin I. V., Kovtunova L. M., Gerasimov E. Yu., Koptug I. V. Getting the Most out of Parahydrogen-Induced Signal Enhancement for MRI of Reacting Heterogeneous Systems // J. Phys. Chem. C – 2022. – V. 126. – No. 35. – P. 14914–14921. DOI: 10.1021/acs.jpcc.2c05218.
3. **Kononenko E. S.**, Skovpin I. V., Kovtunova L. M., Koptug I. V. High-Resolution NMR of the Hydrogenation Reaction with Parahydrogen in an Inhomogeneous Magnetic Field // J. Phys. Chem. Lett. – 2025. – V. 16. – No. 2. – P. 650–657. DOI: 10.1021/acs.jpcclett.4c03154.
4. **Kononenko E. S.**, Skovpin I. V., Burueva D. B., Rogozhnikov V. N., Shefer K. I., Salanov A. N., Koptug I. V. Hollow alumina spheres: fabrication, characterization, and their potential for operando magnetic resonance // Anal. Chem. – 2025. – V. 97. – No. 39. – P. 21258–21263. DOI: 10.1021/acs.analchem.5c01321.
5. **Kononenko E. S.**, Skovpin I. V., Burueva D. B., Rogozhnikov V. N., Gerasimov E. Yu., Kovtunova L. M., Koptug I. V. Empowering gas-phase operando NMR and MRI of packed-bed reactors through rational catalyst design // Chem. Eng. J. – 2026. – V. 535. – P. 175379. DOI: 10.1016/j.cej.2026.175379.

На автореферат диссертации поступило 4 отзыва. Все отзывы положительные и содержат замечания. Отзывы поступили от:

- кандидата химических наук **Куренковой Анны Юрьевны**, научного сотрудника отдела синхротронных исследований функциональных материалов Центра коллективного пользования «Сибирский кольцевой источник фотонов» Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Федеральный исследовательский центр «Институт катализа им. Г. К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук»;
- кандидата химических наук **Кирютина Алексея Сергеевича**, старшего научного сотрудника Лаборатории фотохимических радикальных реакций МТЦ СО РАН;
- кандидата физико-математических наук **Селютиной Ольги Юрьевны**, старшего научного сотрудника Лаборатории магнитных явлений ИХКГ СО РАН;
- кандидата физико-математических наук **Стася Дмитрия Владимировича**, доцента, старшего научного сотрудника Лаборатории быстропротекающих процессов ИХКГ СО РАН.

В отзывах на автореферат имеются следующие вопросы и замечания: 1) о возможности применения разработанных в диссертационной работе подходов к исследованию других каталитических реакций, помимо реакций гидрирования (**к.х.н. Куренкова А. Ю.**); 2) о корректности использования термина «антифазная намагниченность» для описания состояния спиновой системы, возникающего в экспериментах с параводородом, и целесообразности использования более строгих терминов «антифазный спиновый порядок», «антифазная когерентность» или «антифазный сигнал» (**к.х.н. Кирютин А. С.**); 3) о возможности применения предложенного подхода на основе регистрации двуквантовых когерентностей для непрерывного operando-мониторинга при стационарном газовом потоке с

учетом выноса гиперполяризованных молекул из чувствительного объема и возможных фазовых искажений сигналов (**к.ф.-м.н. Селютина О. Ю.**); 4) о механической прочности и устойчивости предложенных полых сфер из Al_2O_3 к разрушению и истиранию в условиях газового потока, а также о влиянии малой толщины стенки и низкой теплоемкости таких носителей на теплоотвод и возможность возникновения локальных перегревов по сравнению со стандартными сплошными гранулами (**к.ф.-м.н. Селютина О. Ю.**); 5) о физическом механизме, позволяющем при использовании многоквантовых когерентностей получать спектры с высоким разрешением в условиях значительной неоднородности магнитного поля (**к.ф.-м.н. Стась Д. В.**). Кроме того, отмечены отдельные неточности в подписях к рисункам и опечатки в тексте автореферата (**к.ф.-м.н. Селютина О. Ю.**).

В **положительных отзывах** оппонентов имеются следующие замечания и вопросы:

Бабайлова С.П.:

- В разделе 3.1 для получения изображений МРТ использована импульсная последовательность FLASH, основанная на формировании градиентного эха и вследствие этого чувствительная к неоднородностям магнитного поля. В то же время в литературном обзоре отмечается, что последовательности на основе спинового эха обладают большей устойчивостью к локальным искажениям поля. В работе следовало бы подробнее обосновать выбор последовательности FLASH, а также обсудить возможность сочетания предложенного преобразования антифазной намагниченности в синфазную с импульсными последовательностями на основе спинового эха.
- Использование полых сфер из Al_2O_3 обеспечивает существенное уменьшение неоднородности магнитного поля и повышение спектрального разрешения. Вместе с тем малая толщина стенки и уменьшенное содержание твёрдой фазы могут оказывать влияние на теплоёмкость каталитического слоя, процессы теплопереноса,

гидродинамическое сопротивление и механическую устойчивость носителей. В работе недостаточно подробно обсуждается, насколько характеристики предложенного модельного реактора сопоставимы с традиционными реакторами с зернистым слоем и какие ограничения могут возникнуть при масштабировании данной конструкции.

- Замечание по оформлению подписей к рисункам, содержащим спектры ЯМР. На некоторых подписях к рисункам имеется указание типа шкалы δ , а на некоторых тип шкалы не отмечен (в Автореферате на рисунках с 1-го по 9-й и на 11-м), кроме того, не указана рабочая частота спектрометра ЯМР в подписях к рисункам Автореферата.
- В подписях к рисункам 34–37 имеются несоответствия между указанным типом водорода, режимом проведения эксперимента и характером наблюдаемых сигналов. Так, в подписях к рисункам 34 и 35 указано, что спектры получены в условиях PASADENA, тогда как в описании соответствующих экспериментов говорится об использовании нормального водорода. В подписях к рисункам 36 и 37, напротив, указано использование нормального водорода, хотя представленные спектры имеют антифазную структуру, характерную для экспериментов с параводородом в режиме PASADENA. Данные несоответствия требуют уточнения или пояснения.
- В подписи к рисунку 10 Автореферата и рис. 39 Диссертации написано следующее: «(А) Спектры ЯМР ^1H , полученные от ампулы ЯМР диаметром 5 мм, заполненной пропенom и полыми сферами...». Желательна более чёткая формулировка подписи. Всё же таки снимаются спектры от веществ, которые содержатся в ампулах.
- Чему соответствует «уширенный» сигнал с химсдвигом 4,1 м.д. (с полушириной в несколько м.д.) на спектре, показанном синим цветом на рис. 10 Автореферата и рис. 39 Диссертации?

Марьясова А.Г.:

- В подписях к рисункам 14 (стр.89) и 15 (стр.90) фигурируют параметры N_{GX} и N , которые обозначают количество приращений для градиента кодирования фазы, но значения этих параметров не указаны, по-видимому, их можно определить из размеров матрицы данных, но лучше было бы указать непосредственно.
- В нескольких местах автор использует жаргонные выражения. На стр.96 «сигнал термического пропана» правильнее было бы заменить на «сигнал пропана в состоянии термического равновесия». На стр.124 вместо «Также была проведена пространственно-разрешенная спектроскопия...» правильнее было бы написать «Также были проведены спектроскопические измерения с пространственным разрешением...».
- В первой строке в формуле на стр.109, описывающей эволюцию состояния спиновой системы под воздействием радиочастотных импульсов, имеется опечатка: над второй стрелкой (во время первого периода свободной эволюции) параметр t_2 следует заменить на t_1 , вычисления же проделаны правильно.
- На стр.125 в первом абзаце после таблицы 2 дана отсылка к рисунку 30Б вместо 30В.

Во всех отзывах отдельно отмечается, что указанные замечания не снижают научной и практической значимости диссертационной работы. Все отзывы заканчиваются выводом, что диссертационная работа Кононенко Е.С. **полностью соответствует** требованиям, которые ВАК предъявляет к кандидатским диссертациям, а её автор – Кононенко Е.С. – заслуживает присуждения учёной степени кандидата физико-математических наук по специальности 1.3.17 – «Химическая физика, горение и взрыв, физика экстремальных состояний вещества».

Выбор официальных оппонентов и ведущей организации обосновывается компетентностью оппонентов и сотрудников ведущей

организации в области ядерного магнитного резонанса и физической химии, что подтверждается наличием у них публикаций ряда научных работ в данной области исследований, в том числе соответствующих тематике, близкой к диссертационному исследованию соискателя и опубликованных в ведущих российских и международных журналах и изданиях.

Диссертационный совет отмечает, что на основании выполненных соискателем исследований:

- *установлено*, что антифазный характер гиперполяризованной намагниченности, возникающей при использовании параводорода в условиях эксперимента PASADENA, приводит к существенному снижению интенсивности и отношения сигнал/шум МР изображений в неоднородных магнитных полях; разработана импульсная последовательность, обеспечивающая преобразование антифазной когерентности в синфазную перед пространственным кодированием и позволяющая более чем в 2 раза повысить отношение сигнал/шум МР изображений гетерогенных газофазных реакторов;

- *показано*, что использование двухквантовых когерентностей в двумерном эксперименте ЯМР позволяет получать спектры ЯМР высокого разрешения в условиях сильной неоднородности магнитного поля, обусловленной присутствием гранулированного катализатора в чувствительной области спектрометра ЯМР;

- *установлено*, что рациональный выбор геометрии носителя катализатора с использованием полых стеклянных трубок и полых сфер из Al_2O_3 позволяет минимизировать искажения магнитного поля и обеспечивает возможность проведения *operando* исследований газофазных каталитических процессов с использованием ЯМР и МРТ;

- *разработан* комплекс методологических подходов, позволяющий проводить количественные *operando* ЯМР-исследования гетерогенного газофазного гидрирования с использованием метода индуцированной параводородом поляризации ядер.

Теоретическая значимость исследования обоснована тем, что в результате выполненной работы расширены представления о формировании и преобразовании гиперполяризованных спиновых состояний, возникающих при гидрировании параводородом, и об особенностях их регистрации методами ЯМР в условиях неоднородного магнитного поля. Полученные результаты расширяют представления о влиянии неоднородности магнитного поля и пространственной организации каталитического слоя на формирование сигнала ЯМР в гетерогенных каталитических системах. Разработанные подходы к преобразованию спинового порядка, регистрации многоквантовых когерентностей и пространственно-разрешенному исследованию методом ЯМР газовой фазы создают основу для дальнейшего развития методов ЯМР и МРТ применительно к исследованию процессов, протекающих в каталитических реакторах.

Значение полученных соискателем результатов исследования для практики заключается в том, что разработанные и апробированные в работе подходы расширяют возможности применения ЯМР и МРТ для исследования газофазных каталитических процессов в условиях *operando*. Предложенные импульсные последовательности позволяют повысить эффективность регистрации сигналов, усиленных за счет гиперполяризации параводородом, а применение методов многоквантовой спектроскопии дает возможность получать спектральную информацию в условиях существенной неоднородности магнитного поля. Использование специально разработанных носителей катализатора в виде полых структур позволяет уменьшить искажения магнитного поля, создаваемые каталитическим слоем, и тем самым повысить качество пространственно-разрешенных ЯМР-измерений. Реализованные подходы к пространственно-разрешенной спектроскопии ЯМР и трехмерной магнитно-резонансной спектроскопической визуализации могут быть использованы для исследования распределения реагентов и продуктов непосредственно в объеме каталитического реактора, что

представляет интерес для анализа и оптимизации работы гетерогенных каталитических систем.

Оценка достоверности результатов исследования выявила, что: сделанные выводы и полученные научные результаты основаны на применении современных методов ЯМР-спектроскопии и магнитно-резонансной томографии, методов гиперполяризации на основе параводорода и пространственно-разрешенной спектроскопии ЯМР; проведенные экспериментальные исследования выполнены с использованием воспроизводимых методик и при контролируемых условиях проведения каталитических реакций. Полученные результаты согласуются с современными представлениями о формировании гиперполяризованных спиновых состояний, особенностях их эволюции и регистрации, а также с известными закономерностями протекания исследованных каталитических процессов. Достоверность результатов подтверждается согласованностью данных, полученных различными методами ЯМР, воспроизводимостью экспериментальных наблюдений и сопоставлением результатов с литературными данными. Основные результаты работы прошли экспертизу при публикации в рецензируемых научных изданиях и были представлены и обсуждены на российских и международных научных конференциях.

Личный вклад соискателя состоит в поиске, анализе и обобщении литературных данных по теме исследования, участии в постановке научных задач и разработке методических подходов к их решению, подготовке и проведении экспериментов ЯМР с использованием индуцированной параводородом поляризации ядер, разработке и оптимизации импульсных последовательностей, проведении пространственно-разрешенных ЯМР- и МРТ-исследований газофазных каталитических процессов, обработке, визуализации и интерпретации полученных экспериментальных данных. Соискатель принимал непосредственное участие в разработке и апробации подходов к уменьшению искажений магнитного поля в каталитических реакторах, исследовании каталитических систем в условиях *operando*,

анализе полученных результатов и формулировке основных выводов работы. Подготовка публикаций и докладов по теме диссертации осуществлялась соискателем совместно с научным руководителем и соавторами работ.

Диссертация выполнена на высоком научном уровне и представляет собой законченное исследование с актуальными задачами и содержательными, фундаментальными и практически важными результатами. Материалы диссертации соответствуют требованиям специальности 1.3.17 - «Химическая физика, горение и взрыв, физика экстремальных состояний вещества» (п. 1 «Атомно-молекулярная структура химических частиц и веществ, механизмы химического превращения, молекулярная, энергетическая, химическая и спиновая динамика элементарных процессов, физика и физические теории химических реакций и экспериментальные методы исследования химической структуры и динамики химических превращений», а также п. 6 «Строение, структура и реакционная способность интермедиатов химических реакций; химические механизмы и физика каталитических процессов; динамика, структура и спектроскопия каталитически активных поверхностей»). Соискатель Кононенко Е.С. успешно ответила на все задаваемые ей вопросы присутствующими на заседании, на замечания, приведенные в отзывах оппонентов, ведущей организации и отзывах на автореферат. Соискатель дал четкие аргументированные ответы по научным вопросам и согласился со всеми техническими замечаниями и пожеланиями.

На заседании 30 сентября 2026 г. диссертационный совет постановил: за решение научной задачи развития методов ЯМР и МРТ для исследования газофазных гетерогенных каталитических процессов с использованием параводорода присудить **Кононенко Елизавете Сергеевне** учёную степень кандидата физико-математических наук.

При проведении тайного голосования диссертационный совет в количестве 17 человек, из них 10 докторов наук по специальности рассматриваемой диссертации, участвовавших в заседании и голосовании, из

24 человек, входящих в состав совета, проголосовали: за присуждение учёной степени - 17, против присуждения учёной степени - 0, недействительных бюллетеней - 0.

Председатель диссертационного совета,

д-р хим. наук, доцент

Онищук Андрей Александрович

Ученый секретарь диссертационного совета,

канд. хим. наук

Поздняков Иван Павлович



02.10.2026 г.