

УТВЕРЖДАЮ

Ректор ФГБОУ ВО «Кубанский  
государственный университет»



М.Б. Астапов

## ОТЗЫВ

ведущей организации на диссертационную работу Абрамовой Натальи Степановны на тему «Электрокаталитические реакции комплексов никеля (II) и кобальта (II) с эриохромом черным Т на ртутном капающем электроде», представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 – Физическая химия

### **Оценка актуальности темы диссертационной работы**

В современной химии, наряду с созданием новых соединений с заранее прогнозируемыми свойствами, требуется углубленное и всестороннее изучение процессов и механизмов реакций, протекающих в системах с известными и широко используемыми реагентами, к числу которых могут быть отнесены азосоединения, в частности, эриохром черный Т. Интерес к этой группе соединений возрос в связи с использованием реакций комплексообразования ионов металлов с азосоединениями в вольтамперометрическом анализе. Однако только установление механизмов электродных процессов и понимание закономерностей образования каталитически активных комплексов позволит применять эти системы для различных целей и правильно интерпретировать полученные результаты.

Диссертационная работа Н.С. Абрамовой направлена на решение вышеуказанных проблем и ставит своей целью комплексное исследование закономерности электрокаталитического восстановления никеля (II) и кобальта (II) в присутствии эриохрома чёрного Т на ртутном капающем электроде с учётом влияния двойного электрического слоя, протонизации лиганда-катализатора как на поверхности электрода, так и в приэлектродном слое, и установление возможности применения каталитических токов этих систем для практического использования. Тематика диссертационного исследования актуальна как в теоретическом, так и в практическом отношении.

## Объем и структура диссертационной работы

Диссертационная работа состоит введения, трех глав, выводов, списка литературы, включающего 132 ссылки на отечественные и зарубежные работы. Работа изложена на 132 страницах, содержит 49 рисунков и 12 таблиц.

Во введении обоснована актуальность темы, сформулирована цель работы и поставлены основные задачи, решению которых посвящена диссертационная работа, отмечена новизна и практическая значимость проведенных исследований.

В диссертационной работе представлен аналитический обзор, посвященный анализу работ по изучению равновесия реакций комплексообразования в системах «металл - лиганд» на основе каталитических кинетических токов и рассмотрению механизмов комплексообразования ионов никеля (II) и кобальта (II) с азосоединениями. Обзор литературы характеризуется обширностью и глубиной проработки материала. Проведенный критический анализ литературных данных позволил Абрамовой Н.С. обосновать актуальность и сформулировать задачи исследования.

Во второй главе представлены данные об объектах исследования, используемых методах и приборах, описаны условия проведения эксперимента. Автор подробно и поэтапно описывает процедуры исследований процессов электрокаталитического восстановления системы «никель (II), кобальт (II) - эриохром чёрный Т» методами полярографии на ртутном каплюющем электроде, позволяющие использовать полученные значения каталитических токов для установления механизма развития электрокаталитического процесса в этих системах, определения констант устойчивости и константы диссоциации лиганда.

Третья глава посвящена анализу полученных экспериментальных данных и обсуждению результатов. В результате изучения закономерности электрокаталитического восстановления ионов никеля (II) и кобальта (II) с эриохромом чёрным Т в приэлектродном слое и у поверхности электрода, которое проводили методом полярографии на р.к.э. на фоне боратного буферного раствора  $\text{NaClO}_4$ , была предложена схема, включающая химические и электрохимические стадии электрокаталитического процесса. Показано, что существует два альтернативных механизма адсорбционного концентрирования: адсорбция из приэлектродного слоя электрохимически активных «объёмных» комплексов без изменения координационной сферы и концентрирование комплексов на электроде по механизму лиганд-



индуцированной адсорбции, которые и отвечают за наблюдаемый электрокаталитический эффект эриохрома чёрного Т.

В диссертационной работе большое внимание уделено определению констант устойчивости комплексов никеля (II), кобальта (II) с эриохромом чёрным Т, что важно для изучения характера взаимодействия функциональных групп азосоединений с ионами металлов. Принимая во внимание, что оценка полупотенциала каталитической предволны из-за эффекта адсорбции лиганда и комплекса является недостаточно точной и достоверной, для оценки значения констант устойчивости в изучаемых системах автором были использованы методы нахождения констант равновесия по предельному каталитическому току. Показано, что преобладающей каталитически активной формой продукта восстановления эриохрома чёрного Т в приэлектродном слое при рН от 6,0 до 7,2 скорее всего является форма лиганда-катализатора, которая и принимает участие в комплексообразовании с ионами никеля (II) и кобальта (II).

Исследование влияния двойного электрического слоя на каталитические токи в системах «никель (II), кобальт (II) - эриохром чёрный Т» позволили автору определить кинетические параметры образования каталитически активных комплексов. Методами адсорбционной катодной инверсионной вольтамперометрии проведено исследование электрохимического поведения систем «никель (II), кобальт (II) - эриохром чёрный Т» с использованием стеклоуглеродного электрода.

### **Научная новизна исследований и полученных результатов**

В диссертационной работе Н.С. Абрамовой впервые обнаружен каталитический эффект (предволна) при электрохимическом восстановлении никеля (II) и кобальта (II) на ртутном капающем электроде в присутствии адсорбированного на электроде продукта восстановления эриохрома чёрного Т. Установлены закономерности адсорбции лиганда на р.к.э., его строение, заряд, способность к комплексообразованию с ионами никеля (II) и кобальта (II), сродства к протону, позволившая с учетом последовательно-параллельных поверхностных реакций комплексообразования описать кинетику и механизм каталитического процесса. С использованием двух теоретических кинетических методов, основанных на анализе зависимостей предельного каталитического тока восстановления ионов металла при катализе адсорбированным на р.к.э. лигандом, определены состав и устойчивость комплексов эриохрома чёрного Т с никелем (II) и кобальтом (II) в приэлектродном слое и у поверхности электрода. Впервые определены

кинетические параметры, связанные со скоростью прохождения поверхностных реакций комплексообразования никеля (II) и кобальта (II) с адсорбированным на ртутном каплюющем электроде эриохромом чёрным Т. В механизмах процесса электрокаталитического восстановления систем «никель эриохром чёрный Т» на р.к.э. показано наличие двух последовательно-параллельных(II), кобальт (II) поверхностных реакций комплексообразования, протекающих с образованием двух электроактивных комплексов, имеющих заряды +1, 0 для никеля (II) и +1,+1 для кобальта (II).

### **Практическая значимость работы**

Предложенные соискателем подходы к изучению комплексообразования в системах «никель (II), - эриохром чёрный Т», основанные на анализе зависимостей кобальт (II) полярографических каталитических токов, позволяют установить закономерности возникновения электроактивных комплексов, их природу и устойчивость, что может быть использовано для развития электрохимических методов анализа. Установленные в данной работе закономерности электрокатализа и комплексообразования никеля (II) и кобальта (II) с эриохромом чёрным Т могут быть использованы при разработке новых вольтамперометрических методик определения следовых количеств никеля (II), кобальта (II) и эриохрома чёрного Т. В диссертационной работе показана эриохромвозможность применения каталитических токов системы «никель (II) чёрный Т» для определения ионов никеля (II) методами адсорбционной катодной инверсионной вольтамперометрии на стеклоуглеродном электроде.

#### **Достоверность полученных результатов**

Достоверность полученных результатов не вызывает сомнений. Объем проведенных теоретических и экспериментальных исследований достаточен для обоснования выносимых на защиту положений. Применяемые реактивы, приборы и методы исследования, в целом, адекватны намеченной цели и задачам. Полученные результаты сопоставлены с литературными данными, на которые в тексте диссертации имеются ссылки.

### **Обоснованность положений, выносимых на защиту, и выводов по работе**

Положения, выносимые на защиту, являются новыми, теоретически обоснованы и экспериментально доказаны. Выводы по работе соответствуют



ее содержанию, базируются на большом экспериментальном материале и не противоречат имеющимся литературным данным.

### **Значение результатов диссертации для науки и производства**

Полученный в диссертационной работе Абрамовой Н.С. теоретический и экспериментальный материал представляет значительный интерес для исследователей, выполняющих научные исследования в области физической, аналитической химии и электрохимии, при создании методик вольтамперометрического определения металлов в объектах окружающей среды.

Научные и прикладные результаты диссертации могут быть рекомендованы для использования в исследовательских подразделениях, контрольно-аналитических лабораториях промышленных предприятий. Результаты исследований представляют несомненный теоретический и практический интерес для специалистов научно-исследовательских организаций и высших учебных заведений и могут быть использованы в теоретических курсах и лабораторных практикумах при обучении бакалавров и магистрантов, а также специалистов, повышающих квалификацию в области физической химии.

Основные результаты диссертационного исследования изложены в 10 публикациях, в том числе 3 статьях в рецензируемых журналах из списка ВАК РФ, широко обсуждались на профильных конференциях Всероссийского и международного уровня.

Структура и объем диссертационной работы, выводы и рекомендации, опубликованные соискателем научные статьи, а также автореферат полностью отражают и подтверждают научные положения, рассматриваемые в данной диссертации. Оформление диссертации и автореферата соответствует установленным требованиям. Работа логично изложена и аккуратно оформлена.

По диссертационной работе имеется ряд замечаний:

1. Автор излишне подробно описывает результаты полярографического исследования систем «никель – эриохром чёрный Т», которые имеют вспомогательный(II), кобальт (II) характер и далее используются для определения таких важных физико-химических характеристик, как константы устойчивости комплексов ионов этих металлов с эриохромом чёрным Т и константы диссоциации равновесной формы лиганда-катализатора.

2. При описании некоторых эффектов автор не до конца объясняет полученные результаты, не делая выводов. Например, на с.74-75 диссертации описаны результаты исследования процессов, происходящих после электровосстановления эриохрома чёрного Т на стеклоуглеродном электроде, которое выполнено спектрофотометрическим методом и методом ИК-спектроскопии, однако никаких выводов из этого не делается.

3. В разделе 2.4.2 автор описывает результаты исследования электрохимического поведения систем «никель (II), кобальт (II) – эриохром чёрный Т» в режиме адсорбционной катодной инверсионной вольтамперометрии на стеклоуглеродном электроде без учета возможных альтернативных механизмов развития электрокаталитического процесса в системах «металл - азосоединение». Однако из диссертации неясно, удалось ли автору уточнить механизм этого процесса.

4. В названии раздела 3.2.3 и подписи к таблице 3.5 используется термин «концентрационная константа устойчивости». Хотелось бы знать, что автор имеет в виду?

5. Имеются замечания по оформлению работы. В первой главе диссертации представлен достаточно подробный литературный обзор, однако не следует начинать каждое предложение с красной строки. В названии раздела 3.2 пропущено слово «комплексов». Неудачно подобраны маркеры для точек на рисунке 3.11. В разделе 3.2.3 несколько раз упоминается коэффициент активности ионов водорода, в то время как на самом деле речь идет об активности.

Однако сделанные замечания не отражаются на общей положительной оценке выполненного исследования.

### **Заключение**

Диссертационная работа Абрамовой Натальи Степановны на тему «Электрокаталитические реакции комплексов никеля (II) и кобальта (II) с эриохромом черным Т на ртутном капающем электроде» является законченной научно-квалификационной работой на актуальную тему в области изучения каталитических эффектов при электрохимическом восстановлении на ртутном капающем электроде в присутствии адсорбированного на электроде продукта восстановления. Работа выполнена на высоком профессиональном уровне, содержит большой теоретический и экспериментальный материал, имеющий научную новизну и практическую значимость.



По объему, актуальности, уровню научных и практических результатов представленная диссертационная работа «Электрокаталитические реакции комплексов никеля (II) и кобальта (II) с эриохромом черным Т на ртутном каплюющем электроде» соответствует требованиям п.9 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного Постановлением правительства РФ от 24 сентября 2013 г. № 842, предъявляемым к кандидатским диссертациям, а ее автор, Абрамова Наталья Степановна, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 – Физическая химия.

Отзыв заслушан и обсужден на совместном заседании кафедр физической и аналитической химии Кубанского государственного университета (протокол № 8 от 04.06.2017 г.).

Заведующий кафедрой физической химии ФГБОУ ВО «Кубанский государственный университет», профессор, доктор химических наук



В.И. Заболоцкий

Почтовый адрес:

350040, г. Краснодар, ул. Ставропольская, 149, КубГУ  
тел.: (861)2199573 E-mail: vizab@chem.kubsu.ru

Заведующий кафедрой аналитической химии ФГБОУ ВО «Кубанский государственный университет», профессор, доктор химических наук



З.А. Темердашев

Почтовый адрес:

350040, г. Краснодар,  
ул. Ставропольская, 149, КубГУ  
тел.: (861)2199571 E-mail: temza@kubsu.ru

