

О Т З Ы В

официального оппонента на диссертационную работу Абрамовой Натальи Степановны "ЭЛЕКТРОКАТАЛИТИЧЕСКИЕ РЕАКЦИИ КОМПЛЕКСОВ НИКЕЛЯ (II) И КОБАЛЬТА (II) С ЭРИОХРОМОМ ЧЕРНЫМ Т НА РТУТНОМ КАПАЮЩЕМ ЭЛЕКТРОДЕ », представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 - физическая химия.

Актуальность диссертационной работы. Использование в роли гомогенных катализаторов различных металлокомплексов, обладающих высокой эффективностью действия - одно из развивающихся в последние десятилетия направлений исследования электрокаталитических процессов. И работа, выполненная Абрамовой Н.С., представляет собою исследование, являющееся в этом плане логическим продолжением работ, инициаторами которых были в свое время Я.И. Турьян и О.Е. Рувинский. В случае удачного выбора металлокомплексного соединения, как катализатора, преимущества такого варианта, например, определения ионов металлов или лигандов несомненны. И задача исследователя состоит как раз в том, чтобы, учитывая все преимущества, подобрать такие катализаторы, такие условия проведения электрохимических реакций, которые обеспечивали бы наиболее высокую активность соединений в реакциях электрокатализа. Комплексные соединения никеля и кобальта с эриохромом черным Т, рассмотренные в работе Абрамовой Н.С., оказались удобными объектами и к тому же малоизученными в этом аспекте. В то же время электрохимические системы на основе электроактивных комплексных соединений позволяют использовать современные подходы для исследования процессов, протекающих на границе электрод-раствор, выявления лимитирующих стадий проявления каталитической активности этих веществ. Высокая чувствительность электрохимических методов анализа и возможность регистрации каталитической активности комплексов по изменению электрохимических характеристик позволяет сделать выводы о механизме электрокатализа. Таким образом, диссертационная работа Абрамовой Н.С. является **актуальной** как в теоретическом, так и практическом отношении при решении проблем физической химии, связанных с выявлением особенностей электрокаталитических процессов в растворах и посвящена изучению электрохимического поведения комплексов переходных металлов и механизма их каталитического восстановления. Следует отметить, что лишь после детального изучения соответствующих электрохимических процессов, выявления отдельных стадий собственно электрохимической реакции, химических реакций, сопровождающих или следующих за переносом электронов, выявления высоко реакционноспособных частиц, возможно рекомендовать использование тех или иных соединений как электрокатализаторов для практических целей. Именно эти направления исследования и нашли отражение в представленной работе.

Автор детально обсуждает механизм электрохимического поведения комплексов никеля (II) и кобальта (II) с эриохромом черным Т, процессы их электровосстановления, выявляет факторы, влияющие на величину каталитического эффекта, кинетические характеристики наблюдаемых процессов. Это позволило обнаружить ряд новых явлений, например, каталитический эффект (предволну) при электрохимическом восстановлении ионов никеля (II) и кобальта (II) на ртутном каплюющем электроде (р.к.э.) в присутствии адсорбированного на электроде продукта восстановления эриохрома чёрного Т. Сделан интересный вывод о наличии двух последовательно-параллельных поверхностных реакций комплексообразования, протекающих с образованием двух электроактивных комплексов, имеющих заряды +1, 0 для никеля (II) и +1,+1 для кобальта (II). Кинетика и механизм каталитического процесса описаны с учетом последовательно-параллельных поверхностных реакций комплексообразования в условиях полярографии. Определены кинетические параметры, связанные со скоростью прохождения поверхностных реакций комплексообразования ионов никеля (II) и кобальта (II) с адсорбированным на р. к. э. эриохромом чёрным Т. Оценена каталитическая эффективность рассматриваемых комплексов в электрохимических реакциях. Предложены и обоснованы схемы механизмов каталитических процессов. Результаты диссертационной работы вносят вклад в теорию каталитических полярографических токов и имеют значение для развития электрохимических методов анализа. Все это указывает на **научную новизну** работы.

Хотя закономерности электрокатализа и комплексообразования никеля (II) и кобальта (II) с эриохромом чёрным Т установлены в данной работе в условиях полярографии на р.к.э., автор представил определенные разработки, полученные методом адсорбционной катодной инверсионной вольтамперометрии на стеклоуглеродном электроде. Все это указывает на то, что полученные результаты представляют интерес в общем плане для развития различных вариантов вольтамперометрии. Полученные результаты расширяют границы применимости соответствующих комплексов в электрокаталитических процессах, позволяют оценить возможности катализа за счет изучения особенностей механизма этого процесса, идентификации промежуточных продуктов, в том числе и с низкой степенью окисления.

Работа имеет определенную **практическую значимость**, поскольку показана возможность применения каталитических токов системы «никель (II) – эриохром чёрный Т» для определения ионов никеля (II) на стеклоуглеродном электроде методами адсорбционной катодной инверсионной вольтамперометрии. Эти результаты расширяют и уточняют теоретические и практические представления о реакционной способности азосоединений с ионами металлов в объеме раствора, на поверхности электрода и в приэлектродном слое.

Структура и содержание работы. Диссертационная работа Абрамовой Н.С. состоит из введения, обзора литературы (глава 1 – 33 стр.), двух глав: 2 (31 стр.) и 3 (35 стр.), выводов и списка цитируемой литературы (132 наименования).

В вводной части диссертации отражена актуальность темы диссертационной работы и степень ее разработанности, четко поставлены цель и задачи исследования. В обзоре литературы автор проанализировала работы по комплексообразованию и электрокатализу азосоединений ионами металлов, работы по комплексообразованию в системах «металл-лиганд» на основании кинетических (каталитических) токов. Сделан вывод о дискуссионном характере механизма электрохимического восстановления рассматриваемых комплексов. Автор показала хорошее знание современного состояния исследований в данной области, поскольку процитировала и современную литературу на указанную тему: [23.25.26.32.84.85] - 2014 г., [24.56] – 2015 г. и т.д.

Глава 2 посвящена описанию приемов экспериментального изучения каталитических токов в системах никель (II), кобальт (II) - эриохром черный Т на различных электродах, включая некоторые из полученных экспериментальных данных. Глава 3 включает анализ экспериментальных данных и обсуждение полученных результатов.

Диссертация изложена на 132 стр., проиллюстрирована 49 рисунками и содержит 12 таблиц.

Глава 3 выстроена логически. Все исследуемые автором электрохимические системы на основе изучаемых комплексов охарактеризованы методом классической полярографии и отдельные - катодной адсорбционной инверсионной вольтамперометрией. Получены электрокаталитические и электрокинетические параметры. Полученные комплексы всесторонне охарактеризованы методами полярографии, отдельные компоненты физическими методами (инфракрасными и электронными спектрами), что в большинстве случаев не позволяет усомниться в соответствующем составе и структуре комплексов.

Это позволило выявить комплексы с высокой каталитической активностью сделать обоснованные выводы о механизме электрокатализа. Следует отметить тщательность проведенных экспериментов и систематический подход к выявлению возможностей комплексов в плане реализации каталитических процессов.

Достоверность полученных результатов и степень обоснованности сделанных в этой главе выводов не вызывают сомнений, т.к. в ходе выполнения работы, прежде всего, были использованы хорошо зарекомендовавшие себя электрохимические методы, позволяющие получить максимум информации из наблюдаемых сигналов (классическая полярография, катодная адсорбционная инверсионная вольтамперометрия).

В качестве замечаний к работе можно отметить следующее:

1. Доверительный интервал в табл.3.8 (стр.114) ($0.98 \times 10^{-6} \pm 0.01$) не соответствует приведенному среднему значению содержания никеля (II).

Следовало бы представить эти данные следующим образом: $(0.98 \pm 0.01) \times 10^{-6}$. Относительное стандартное отклонение (Sr) также рассчитано с погрешностью, что не позволяет судить о воспроизводимости результатов. Для установления правильности методики (стр.113) полезно было бы рассчитать t -критерий.

2. Значения $\lg \beta$ в табл. 3.1, 3.2, 3.3, 3.5 приведены без доверительных интервалов. Непонятно, почему в этих же таблицах приведены значения β , если эти величины представлены в логарифмическом выражении.

3. В подписях под рисунками в литературном обзоре отсутствуют ссылки на литературный источник.

4. Что понимает автор под понятием «малоустойчивый комплекс» (стр.68). Следовало бы указать диапазон изменения констант устойчивости.

5. Величины констант устойчивости комплексов никеля (II) практически во всех случаях меньше, чем у соответствующих комплексов кобальта (II), что противоречит ряду Ирвинга-Уильямса (табл.3.1, 3.2, 3.3, 3.5).

6. На основании влияния pH на устойчивость комплексов автор делает вывод о том, что лиганды находятся в протонированной форме. Почему не обсуждается возможность образования протонированных форм комплексов (стр.93)?

7. Все вольтамперограммы получены на стационарном твердом стеклоуглеродном электроде. Воспроизводимость токов на таких электродах следовало бы оценить статистически хотя бы на примере одного из изученных соединений.

Высказанные замечания не умаляют ценности выполненной работы и не отражаются на общей оценке диссертации. Выполнено цельное, многоплановое исследование **на высоком теоретическом и экспериментальном уровне**. Результаты работы опубликованы в открытой печати в российских журналах, доложены на конференциях различного уровня. Полученные результаты представляют несомненный интерес как для электрохимиков, занимающихся проблемами изучения электрокаталитических процессов в присутствии органических соединений, так и для специалистов в области химии координационных соединений.

Учитывая, что механизмы электрокаталитических процессов часто интерпретируются не совсем корректно, без учета детального рассмотрения конкретных химических реакций (в данном случае, это реакции комплексообразования и протонизации), протекающих в объёме раствора, в приэлектродном слое и на поверхности электрода, состава комплексов, представлена интересная и полезная работа.

В заключение следует отметить, что работа Абрамовой Н.С. по поставленным задачам, актуальности, научной новизне, объёму полученных экспериментальных данных, теоретическому обсуждению результатов и их практической значимости, целостности и завершенности полностью отвечает требованиям, предъявляемым к кандидатским диссертациям, и соответствует п.9-14 «Положения о порядке присуждения ученых степеней» ВАК РФ и является законченной научно-квалификационной работой, в

которой содержится решение задачи, имеющей существенное значение для развития области физической химии, связанной с электрохимией комплексных соединений в электрокаталитических процессах. Ее автор, Абрамова Наталья Степановна, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 – физическая химия.

Автореферат и опубликованные работы полностью отражают содержание диссертации.

31 мая 2017 г.

Доктор химических наук, профессор
кафедры аналитической химии Химического института
им. А.М. Бутлерова в ФГАОУ ВО «Казанский
(Приволжский) федеральный университет»

Медянцева Э.П.

420008, г. Казань, Татарстан, ул. Кремлевская, 18.
Elvina.Medyantseva@kpfu.ru, emedyant@gmail.com
Телефон – раб. (832)33-77-93, моб. +7 917 852 09 92

