«УТВЕРЖДАЮ»

Проректор по НИР
ФГБОУ ВО «Саратовский национальный исследовательский государственный университет имени Н. Г. Чернышевского»,
д. ф.-м. н., профессор

_____ Короновский А. А.

«___» февраля 2019 г.

ОТЗЫВ ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ

о диссертационной работе Кулешовой Надежды Евгеньевны на тему «Электроокисление D,L-серина на платине в водных растворах», представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.05 – электрохимия

Актуальность темы диссертационной работы. Электрохимия органических соединений является одной из основных проблем современной теоретической электрохимии, биоэлектрохимии и электрокатализа. В качестве объектов исследования для решения данной проблемы часто используют аминокислоты, поскольку в их состав входят как минимум две функциональные группы (амино- и карбоксильная), а кроме того молекулы некоторых аминокислот содержат и иные заместители.

Особенности электродных реакций на платине с участием таких простейших аминокислот, как аминоуксусная (глицин), а также α, β-аминопропионовая (α, β-аланин), достаточно изучены. Гораздо меньше известно об электрохимическом поведении D, L - серина. Установлен лишь факт его адсорбции и электроокисления, но нет данных о природе лимитирующей стадии и закономерностях адсорбционного процесса. В тоже время выявление корреляции между адсорбционными и кинетическими закономерностями электродных процессов с участием аминокислот, а также установление механизма их влияния на скорость иных процессов на границе металл|раствор электролита позволит проводить целенаправленный подбор электродных материалов при создании электрохимических сенсорных устройств, избирательно чувствительных к той или иной аминокислоте.

Важным также является вопрос о том, каким образом различия в структуре поверхности платинового электрода, а также в зарядовом состоянии аминокислоты

влияют на равновесную изотерму её адсорбции, характер адсорбционного накопления и кинетику процесса анодного окисления.

Остается актуальным и вопрос о контролирующей стадии процесса анодного окисления серина на платине, а также природе основных продуктов реакции. Поэтому тема диссертационной работы Кулешовой Н. Е. является **актуальной.**

Целью диссертационного исследования является установление кинетических закономерностей процесса анодного окисления различных ионных форм серина на платине и оценка влияния структуры поверхности платинового электрода на основные закономерности процессов анодного окисления и адсорбции аниона серина.

Структура и объём диссертации. Диссертация состоит из введения, пяти глав, заключения и списка цитируемой литературы, включающего 114 библиографических наименований. Диссертация изложена на 140 страницах, содержит 65 рисунков и 12 таблиц.

Во введении обоснована актуальность темы диссертационной работы и выбор объектов, сформулированы цель и задачи исследования. Изложены научная новизна и практическая значимость работы, представлены основные положения, выносимые на защиту.

В первой главе представлен обзор литературы, в котором проанализированы данные о физико-химических свойствах и электрохимическом поведении аминокислот в водных растворах на различных по природе металлических электродах. Показано, что процессы адсорбции и анодного окисления аминокислот в основном изучены на качественном уровне; данные разных авторов зачастую противоречивы.

Во второй главе приведена информация об объектах и методах исследования. Электродами служили гладкая и платинированная платина. Анодное окисление аминокислоты изучали с привлечением вольтамперометрии на стационарном и вращающемся дисковом электродах, импедансной спектроскопии, кулонометрии, фотоколориметрии, а также модулированной по потенциалу in-situ отражательной ИК-спектроскопии с Фурье-преобразованием. Для исследования адсорбции серина применяли методы электроокисления в адсорбционном слое и бестоковой хронопотенциометрии.

Третья глава посвящена изучению кинетических закономерностей электроокисления различных ионных форм D,L-серина на платинированной платине. В данном разделе работы обсуждаются результаты вольтамперометрии и ИК-спектроскопии, полученные в водных растворах серина с различным значением pH на Pt(Pt) электроде. Установлено, что в зависимости от ионной формы электрохимическая активность серина на платине распределяется следующим образом: анион>катион>цвиттер-ион.

В четвертой главе рассматриваются роль структурно-морфологического состояния поверхности электрода в кинетике процесса электроокисления аниона серина.

Анион серина проявляет электрохимическую активность, причем как на компактном, так и структурно-разупорядоченном платиновом электроде. Развитие поверхности платины (при переходе от Pt к Pt(Pt) электроду) приводит к изменению значений потенциалов анодных максимумов и скорости электроокисления, причем в расчете на истинную площадь электродной поверхности. Установлены лимитирующие стадии процесса электроокисления аниона серина.

В пятой главе проведено изучение адсорбции аниона серина на гладкой и платинированной платине. Показано, что адсорбция аниона серина на поверхности Pt и Pt(Pt) электродов в щелочной среде может быть описана логарифмической изотермой Темкина, при этом кинетика адсорбции подчиняется уравнению Рогинского-Зельдовича. Однако если на Pt(Pt) электроде адсорбция аниона серина сопровождается его диссоциацией, то на гладкой платине она недиссоциативна.

Научная новизна исследования. К наиболее важным результатам диссертационной работы Кулешовой Н. Е., характеризующим ее научную новизну, можно отнести следующие:

1. Электрохимическая активность D,L - серина на платине зависит от ионной формы аминокислоты и уменьшается в ряду анион>катион>цвиттер-ион. Скорость электроокисления аниона серина, в расчете на единицу истинной площади поверхности, увеличивается при переходе от гладкого к платинированному платиновому электроду.

2. Установлено, что основными продуктами электроокисления катиона и цвиттер-иона серина на платинированной платине являются CO_2, NH_3 и уксусная кислота, при этом в электродном процессе участвует два электрона. В случае аниона серина продуктами анодной реакции как на гладкой, так и на платинированной платине являются CO_2, NH_3 и гидроксикарбоновая кислота; количество электронов, участвующих в реакции, соответственно равно четырем и трем.

3. Показано, что процесс электроокисления серина на платине кинетически необратим, протекает из адсорбированного состояния и контролируется стадией переноса заряда. Природа лимитирующей стадии зависит не только от ионной формы аминокислоты, но и микроструктуры поверхности электрода. Так, если для электроокисления катиона и аниона серина на платинированном электроде лимитирующей будет стадия переноса первого электрона, то для цвиттер-иона – второго. Скорость анодной реакции с участием аниона серина на компактной платине также определяется отдачей второго электрона.

4. Показано, что адсорбция серина на платиновом электроде может быть описана логарифмической изотермой Темкина для энергетически равномерно-неоднородной поверхности, а кинетика адсорбции подчиняется уравнению Рогинского-Зельдовича.

5. Определены значения стандартной энергии Гиббса и констант равновесия процессов обменной недиссоциативной и диссоциативной адсорбции аниона серина

соответственно на гладкой и платинированной платине, величины которых свидетельствуют о химической природе доминирующих сил взаимодействия аниона серина с поверхностью платинового электрода.

Практическая значимость работы. Полученные результаты могут быть полезны:

- при формировании общей оценки окислительно-восстановительной активности аминокислот;
- при создании электрохимических сенсорных устройств, избирательно чувствительных к той или иной аминокислоте, а также ферментных биосенсоров;
- при разработке мер противокоррозионной защиты металлов;
- для развития других электрохимических технологий (электродиализа, рафинирования благородных металлов, осаждения гальванопокрытий, препаративного электросинтеза).

Данные результаты могут быть также использованы при создании физико-химических моделей взаимодействия различных функциональных групп с металлической поверхностью, учитывающих эффекты их взаимовлияния.

Достоверность полученных результатов и обоснованность сделанных выводов обеспечиваются использованием комплекса современных электрохимических и физических методов исследования, а также широкой апробацией результатов работы на Всероссийских научных конференциях, сопоставлением полученных результатов с литературными данными.

Замечания по диссертации:

Принципиальных замечаний нет. Однако при чтении диссертации возникают некоторые вопросы, замечания и пожелания:

1. В работе проведен глубокий анализ адсорбции серина на платиновом и платинированном платиновом электродах. Проанализированы полученные экспериментальные данные в рамках нескольких моделей адсорбции: изотерм Лэнгмюра, Фрумкина, Фольмера, Темкина и вириальной изотермы. К сожалению, соискателем не приведены уравнения этих изотерм (кроме изотермы Темккина, ур. (5.1)) ни в литературном обзоре, ни в методической и экспериментальной частях работы, дана лишь ссылка на работу [26]. Кроме того, использование уравнения (2.1) для определения степени заполнения поверхности платинового электрода предполагает, по крайней мере, два допущения: во-первых, что активные центры поверхности платины, на которых адсорбируется атомарный водород, доступны также и для аминокислоты, во-вторых, за время получения полной кривой заряжения окислению подвергаются только адсорбированные частицы электроактивного вещества. Эти допущения не очевидны. Поэтому вывод 8, на наш взгляд, носит предположительный (оценочный) характер.

2. Соискателем применен метод импедансной спектроскопии. Полученные результаты почему-то приведены в методической части работы? Интерпретация полученных спектров представлена эквивалентными электрическими схемами на рис. 2.7 для щелочных и кислых растворов. К сожалению, в дальнейшем эти данные (кроме емкости двойного электрического слоя) не использовались при анализе адсорбционной кинетики. А у соискателя были очень хорошие технические возможности для исследования адсорбционного импеданса. Это в качестве пожелания.

3. К сожалению, соискателем не обобщены результаты, полученные в главе 3. Поэтому при анализе результатов следующей главы и их обобщении, приходится для сопоставления постоянно возвращаться к результатам главы 3.

4. Имеется несколько замечаний по оформлению работы:

а) по терминологии; вместо «калибровочный» график - «градуировочный»; диаграммы «Нуквиста» - принято «Найквиста»;

б) вместо термина «структура», «структурно-морфологическое» состояние платинового электрода правильнее использовать в данной работе термины «морфология», «морфологическое» состояние.

Отмеченные недостатки и замечания не снижают общей теоретической и практической значимости выполненных Кулешовой Н. Е. исследований.

Результаты работы могут быть рекомендованы к использованию в научных разработках ученых ФГБОУ ВО «Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова», ФГБОУ ВО «Санкт-Петербургский государственный университет», ФГБОУ ВО «Саратовский национальный исследовательский государственный университет имени Н. Г. Чернышевского», ФГБОУ ВО «Казанский национальный исследовательский технологический университет», ФГАОУ ВО «Уральский Федеральный университет имени первого Президента России Б. Н. Ельцина», ФГАОУ ВО «Южный Федеральный университет», ФГБОУ ВО «Санкт-Петербургский государственный технологический институт», ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет имени Д. И. Менделеева», ФГБОУ ВО «Самарский государственный технический университет», ФГБОУ ВО «Саратовский государственный технический университет имени Ю. А. Гагарина», ФГБУН Институт физической химии и электрохимии им. А. Н. Фрумкина РАН, АО «Научно-исследовательский физико-химический институт имени Л. Я. Карпова» и других образовательных и научных учреждениях.

Основные результаты диссертационной работы Кулешовой Н. Е. хорошо представлены научной общественности. По материалам диссертации опубликовано 13 работ, в том числе 5 статей в журналах, включённых в Перечень рецензируемых научных изданий ВАК РФ. Автореферат полностью отражает содержание диссертации.

Заключение

Диссертационная работа Кулешовой Н. Е. на тему «Электроокисление D,L-серина на платине в водных растворах» является завершенным систематическим исследованием и по объему, актуальности, научной новизне и практической значимости отвечает требованиям пп. 9-11, 13, 14 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденным Постановлением Правительства РФ от 24 сентября 2013 г. № 842 (с изменениями постановления Правительства Российской Федерации от 21 апреля 2016 г. № 335), соответствует паспорту специальности ВАК 02.00.05 – электрохимия (п. 2, 8, 11), является научно-квалификационной работой, в которой содержится решение задачи, имеющей существенное значение для разработки кинетических моделей электродных процессов с участием адсорбированных и хемосорбированных органических веществ, а ее автор, несомненно, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.05 – электрохимия.

Отзыв о диссертации и автореферате обсужден и одобрен на заседании кафедры физической химии ФГБОУ ВО «Саратовский национальный исследовательский государственный университет имени Н. Г. Чернышевского» 01 февраля 2019 г., протокол № 7.

Отзыв составил:
Фамилия, имя, отчество: Казаринов Иван Алексеевич
Учёная степень: доктор химических наук (02.00.05 – электрохимия)
Учёное звание: профессор
Место работы: Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Саратовский национальный исследовательский государственный университет имени Н. Г. Чернышевского»
Должность: заведующий кафедрой физической химии
Сайт организации: www.sgu.ru
Электронная почта: kazarinovia@mail.ru
Почтовый адрес: 410012, Россия, г. Саратов, ул. Астраханская, 83
Телефон: +7 (8452) 51-64-13

Заведующий кафедрой физической химии
д.х.н., профессор

_____ Казаринов Иван Алексеевич

Подпись зав. кафедрой физической химии, д.х.н., профессора Казаринова И. А. заверяю:
Ученый секретарь
ФГБОУ ВО «СГУ имени Н. Г. Чернышевского»
к.х.н., доцент Федусенко И. В.