

ОТЗЫВ ОФИЦИАЛЬНОГО ОППОНЕНТА

на диссертационную работу Никитиной Виты Николаевны «Электрохимические сенсоры на сахара и гидроксикислоты на основе поли(аминофенилборных кислот)», представленную на соискание учёной степени кандидата химических наук по специальности 02.00.02 – Аналитическая химия

Диссертационная работа Никитиной Виты Николаевны является логичным развитием исследований по неферментативным электрохимическим сенсорам, проводимых на химическом факультете МГУ. Целью работы является изучение возможности применения проводящих полимеров на основе поли(аминофенилборных кислот) для создания сенсоров на сахара и гидрокислоты. Доступные методы и устройства для экспрессного и надежного определения маркеров патологических состояний организма широко востребованы, поэтому актуальность данной работы и корректность постановки задачи не вызывают сомнения, поскольку на основе поли(аминофенилборных кислот) создано принципиально новое поколение электрохимических сенсоров для решения различных задач аналитической химии и, в частности, для неинвазивной медицины.

Работа построена традиционным образом, написана на 165 страницах машинописного текста, состоит из введения, обзора литературы, экспериментальной части, и 4 разделов, в которых представлены и обсуждены результаты собственных исследований; содержит 30 таблиц, 86 рисунков и список цитированной литературы (155 ссылок).

Систематический литературный обзор, в котором критически рассмотрены современные представления о гомогенных и гетерогенных системах анализа для детектирования сахаров и гидрокислот, проводящих полимерах и спектроскопии электрохимического импеданса проводящих полимеров, позволил четко сформулировать пути решения поставленной задачи и свидетельствует об эрудиции автора в рассматриваемой области.

В экспериментальной части подробно описаны объекты и методы исследования. Следует отметить подробное описание аналитических методик. В работе автор не ограничилась использованием только спектроскопии электрохимического импеданса, но и использовал другие физико-химические методы и специально разработанные методики.

Результаты собственного исследования открывает глава, посвященная электрохимическому синтезу поли(аминофенилборных кислот) из *орто* - (2-АФБК) и *мета* - (3-АФБК) изомеров аминофенилборных кислот в кислых средах, содержащих фторид ионы на поверхности стеклоуглеродных электродов. Необходимо отметить,

что электрохимическая полимеризация довольно сложный метод, очень часто приводящий к неоднозначным результатам. Однако тщательный подбор и контроль условий синтеза позволили автору успешно справиться с поставленной задачей. Более того, оказалось, что в присутствии фторид - ионов образование проводящего полимера возможно только из 3-АФБК. Поскольку самодопированный синтезированный полимер сохраняет электроактивность в нейтральных водных растворах, автор использует это свойство для решения целого ряда аналитических задач. Оказалось, что введение сахара или гидрокислоты в буферный раствор приводит к уменьшению сопротивления полимерной пленки, которое легко регистрируется методом электрохимического импеданса. Эти изменения обратимы, т.е. удаление аналита приводит к полному восстановлению исходных свойств полимерных пленок. Используя это свойство поли(м-АФБК), автору удалось разработать сенсор на глюкозу и лактат с пределами обнаружения 2.9 мМ и 1.1 мМ, соответственно.

Следующая часть работы посвящена бесфторидному синтезу поли(АФБК), который более интересен с практической точки зрения. Автором обнаружено, что в отсутствие ионов фтора проводящий полимер получается только при электрополимеризации о-АФБК. Особый интерес представляет, конечно, сравнение поведения двух самодопированных проводящих полимеров на основе поли(АФБК) при взаимодействии с сахарами и гидрокислотами. Автор обнаружила, что константы связывания сахаров и гидрокислот с поли(о-АФБК) не сильно отличаются от констант связывания с фенилборной кислотой, в то время как константы связывания для поли(м-АФБК) в несколько раз выше. Очевидно, что это связано с различным строением полимера, образующегося в процессе электрополимеризации мономеров, т.е. небольшое изменение условий полимеризации позволяет получать совершенно разные продукты. Найденная в работе зависимость свойств сенсорного материала от условий синтеза, позволила осуществить переход от структурных особенностей полимера, формирующихся на стадии синтеза, к аналитическим характеристикам. Эти результаты позволили автору предложить оригинальный метод создания сенсоров с «молекулярной памятью». Проводя электрополимеризацию в присутствии гидрокислот, которые подобно фторид иону способны ковалентно связываться с молекулами АФБК, удалось не только повысить селективность и чувствительность сенсора, но настраивать сенсор на определенный вид гидрокислот. Другими словами, используя принцип «молекулярных отпечатков», автор убедительно показала, что можно синтезировать полимер с максимальной чувствительностью и селективностью к определенной гидрокислоте. Вообще последние две главы ярко демонстрируют интересные и необычные свойства поли(аминофенилборной

кислоты), важные для практики. Именно по этой причине практическая значимость данной работы особенно высока, что является несомненной заслугой диссертантки.

Уникальное свойство поли(аминофенилборной кислоты) «помнить» молекулу гидрокислоты, в присутствии которой происходил синтез, позволило автору разработать оригинальный и простой безреагентный сенсор для анализа сахаров и гидроксикислот. Следует отметить, что создание такого сенсора стало возможным благодаря тщательно и основательно проработанной фундаментальной части, что говорит о ценности работы не только для решения поставленной аналитической задачи, но и открывает перспективы дальнейшего развития области неферментативных сенсоров.

Эффект «молекулярной памяти» лег в основу создания электроаналитической системы для определения лактата в таком достаточно сложном с точки зрения химического состава объекте, как пот. Сравнения данных, полученных с использованием сенсора на основе поли(аминофенилборной кислоты) с классическим сенсором на основе фермента лактатоксидазы однозначно указывают на то, что новый сенсор может быть рекомендован для применения в клинической практике для неинвазивной диагностики гипоксии.

Оценивая диссертацию в целом, следует заключить, что она является законченным и систематическим исследованием проводящих полимеров на основе АФБК, в котором автору удалось не только оптимизировать условия синтеза и исследовать свойства продуктов, но и разработать высокочувствительную систему для анализа сахаров и гидрокислот. Кроме того, несомненным достоинством работы является практическое применение сенсора. Результаты, полученные в работе, являются достоверными, что подтверждено независимым высокоселективным методом.

Работа прошла хорошую апробацию: результаты были представлены в 5 статьях в ведущих международных научных журналах (Analytical Chemistry, Electrochemistry Communications, Sensors and Actuators), входящих в перечень ВАК Минобрнауки РФ и индексируемых в базах Web of Science и/или Scopus. Результаты работы были также представлены на 11 всероссийских и международных научных конференциях, получен один патент.

Автореферат полностью соответствует диссертационной работе. Выводы, сделанные из работы, следуют из представленных в обсуждении результатов экспериментальных данных.

Несмотря на общее положительное впечатление, которое производит работа, необходимо сделать следующие замечания:

- 1) Поли(аминофенилборная кислота) является самостоятельным полимером, в сравнении свойств которого с самодопирированным полианилином нет необходимости.
- 2) Если речь идет о проводящих полимерах, то в тексте диссертации следует приводить значение проводимости для всех полученных поли(аминофенилборных кислот), измеренное не только методом спектроскопии импеданса, но классическими методами.
- 3) В работе ощущается недостаток информации о структуре синтезированных поли(аминофенилборных кислот). Для этой цели в обсуждении результатов можно было бы опираться и на литературные источники, например, данные УФ спектроскопии. Исследование структуры действительно не являлось основной целью работы, однако позволило бы обстоятельно проследить связь структура-свойства.

Сделанные замечания носят рекомендательный характер и не снижают ценность работы, которая представляет собой систематическое исследование с ясными практическими перспективами. По критериям **актуальности темы, научной новизны, объема и практической значимости** полученных результатов диссертационная работа Никитиной В.Н. «Электрохимические сенсоры на сахара и гидроксикислоты на основе поли(аминофенилборных кислот)» **соответствует требованиям пункта 2 «Положения о порядке присуждения ученых степеней в Московском государственном университете имени М.В. Ломоносова», предъявляемым к кандидатской диссертации», а ее автор, Никитина Вита Николаевна, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.02 – Аналитическая химия.**

Официальный оппонент

доктор химических наук, заведующий кафедрой коллоидной химии, химический факультет, Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования МГУ имени М.В. Ломоносова

Сергеев В.Г.

119991, г. Москва, Ленинские горы, д. 1, стр. 3.

e-mail, телефон: sergeyev@genebee.msu.ru , +7(495) 939-10-31

01.10.2018

Подпись Сергеева В.Г. заверяю

