

УТВЕРЖДАЮ

Ректор ФГБОУ ВПО «Ивановский государственный химико-технологический университет», д.х.н., профессор

В.А. Шарнин

« 2 » октября 2014 г.



## ОТЗЫВ ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ

на диссертацию Стариковой Анны Александровны

«КИСЛОТНО-ОСНОВНЫЕ СВОЙСТВА ПАРА-, ОКТАМЕТИЛ-,

ДОДЕКАЗАМЕЩЕННЫХ ТЕТРАФЕНИЛПОРФИРИНОВ И

ФУНКЦИОНИРОВАНИЕ МЕМБРАН НА ИХ ОСНОВЕ»,

представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук

*по специальности 02.00.04 – Физическая химия*

**Актуальность темы и цель диссертационной работы.** Диссертационная работа Стариковой Анны Александровны посвящена синтезу метилзамещенных тетрафенилпорфиринов, доминирующих в форме дикатиона в широком интервале pH, изучению их кислотно-основных свойств и электрохимических характеристик электродных мембран на их основе в водных растворах электролитов с целью создания салицилат-селективных электродов и оценки их эффективности в интервале pH, характерном для физиологических жидкостей.

Проблема создания новых материалов для ионометрии, в частности, активных компонентов ион-селективных электродов и потенциометрических датчиков не только остается важной в наши дни, но и приобретает все большую актуальность в связи с новыми применениями рассматриваемых устройств для экспресс-анализа в промышленности, медицине и быту. Ароматические макрогетероциклы порфирины, а, точнее, их протонированные катионные формы и металлокомплексы, активно участвуют в процессах обрати-

мого связывания анионов за счет их ассоциации, дополнительной координации и замещения, и по этой причине являются перспективными кандидатами для применения в различных анион-селективных аналитических инструментах. В связи с вышесказанным тема предпринятого Стариковой А.А. исследования представляется весьма актуальной.

**Научная новизна и практическая значимость.** Стариковой А.А. впервые методом двухфазного титрования установлены особенности кислотно-основных равновесий додеказамещенных порфиринов и их тетра-N-метильных дикатионов как в гетерофазной системе «хлороформ-вода», так и в составе функциональных мембран. Автором рассчитаны коэффициенты селективности мембранных электродов на основе порфиринов в отношении ряда неорганических и органических ионов, измерены электропроводности порфирин-содержащих мембран, а также их потенциометрические отклики. Для этого Стариковой А.А. применены современные физико-химические методы и методики, не позволяющие сомневаться в достоверности полученных результатов.

Практическая значимость проведенных Стариковой А.А. исследований обусловлена в первую очередь тем, что их результатом явилась разработка салицилат-селективных электродов на основе тетра-N-замещенных порфиринов в качестве активных компонентов анион-чувствительных мембран, способных функционировать с неизменным значением стандартного потенциала в широком интервале рН среды, например, в модельных физиологических растворах.

Таким образом, в диссертационной работе Стариковой Анны Александровны представлен материал, научная новизна и практическая значимость которого очевидны. Полученные результаты вносят существенный вклад в развитие физической химии и химии электродных материалов, а также химии макрогетероциклических соединений.

**Применение полученных результатов.** Результаты работы в части создания анион-селективных электродов подлежат патентованию, а научная



тематика — дальнейшему развитию в научных лабораториях, занимающихся физической химией и химией материалов на основе макрогетероциклических соединений. Предложенные методики могут быть рекомендованы к использованию в лабораториях МГУ, ИФАВ РАН, ИОНХ РАН, ИФХЭ РАН, ИХР РАН, ИОФХ КазНЦ РАН и т.д.

**Оценка содержания диссертации.** Рецензируемая работа состоит из введения (1), трех основных разделов (2 - литературный обзор, 3 - экспериментальная часть, 4 - обсуждение результатов), а также выводов (5), заключения (6) и списка литературы (7), содержащего 91 наименование. Диссертация изложена на 105 страницах, содержит 14 таблиц и 78 рисунков.

В кратком **литературном обзоре (стр. 7-27)**, состоящем из трех глав, приведены некоторые сведения о строении и кислотно-основных взаимодействиях порфиринов, а также общие теоретические положения электрохимии мембранных электродов, включая практические аспекты контроля салицилат-иона в водных растворах, и вопросы применения порфиринов в ионометрии,

**Экспериментальная часть (стр. 28-41)** включает описание объектов исследования, способов их синтеза и типа электронных спектров поглощения макрогетероциклов. Приведены подробные методики двухфазного спектропотенциометрического титрования, потенциометрических измерений, изготовления пластифицированных мембран и определения их электропроводности, методики определения потенциометрического отклика мембран и коэффициентов селективности мембранных электродов на основе порфиринов.

В **обсуждении результатов (стр. 42-96)** на основе анализа электронных спектров поглощения и рассчитанных суммарных или ступенчатых констант равновесия обсуждаются кислотно-основные свойства пара-, октаметил- и додекаметилзамещенных тетрафенилпорфиринов, рассматривается влияние выбора растворителя-пластификатора и рН среды на электродные свойства мембран на основе исследуемых соединений, проводится анализ электропроводности мембранных электродов и их селективности в отноше-

нии ряда анионов, а также потенциометрические отклики и концентрационные пределы обнаружения частиц. Отдельно описаны свойства салицилат-селективного мембранного электрода, разработанного на основе результатов исследований.

Одним из критериев успеха и важным достоинством работы Стариковой А.А. является исключительно удачный выбор объектов исследования – дикатионов тетра-N-метилзамещенных порфиринов – в качестве активных компонентов анион-селективных мембран, не подвергающихся протолитическим процессам в широком диапазоне рН. Автором не только проделана большая работа по подбору макрогетероциклических тетрапиррольных соединений с оптимальными для практического применения в ионометрии физико-химическими свойствами, но и разработан эффективный определения салицилат-анионов на их основе. Работа оставляет хорошее впечатление, написана грамотным научным языком, логична по содержанию.

По содержанию диссертации имеются следующие **замечания и вопросы.**

1. В тексте автореферата (с. 9) утверждается, что протяженность интервала рН области доминирования дикатионов порфиринов определяется наличием электронодонорных метильных групп в порфириновом макроцикле. Однако, не уточняется, что это за влияние – в первую очередь, электронное, влияние электронных эффектов групп, или стерическое, как эффект непланарности молекул. Что же касается дикатионов тетра-N-метилзамещенных макроциклов, то независимость их ЭСП и электродных мембран на основе этих соединений ожидаема, поскольку ни в каком другом состоянии, кроме дикатионного, они существовать не могут.
2. Высокая стабильность тетра-N-замещенных дикатионов, примененных автором в качестве анион-селективных мембран, не вызывает сомнения. И все же: исследовалась ли автором их устойчивость, например, к процессам N-деалкилирования, протекающих с удалением N-заместителя? Известно, что



моно-N-замещенные порфирины и, особенно, их металлокомплексы, разрушаются под действием сильных нуклеофилов (В, OH<sup>-</sup>).

3. Если область доминирования дикатиона для порфиринов X и XI составляет от 0.5 до 12.0 единиц pH (стр. 46 дисс.), то в каком же виде они существуют вне этого интервала? Кроме того, на стр. 47 дисс. указано, что соедин. VIII и IX не меняют свой ЭСП при действии раствора хлорной кислоты, однако, причины этого не объясняются.

4. По классификации ароматических тетрапиррольных макроциклов соединения, называемые автором для удобства додекаметилзамещенными порфиринами (соед. X-XII), в действительности относятся к классу тетра-N-замещенных аналогов порфиринов.

5. Гемин (стр. 7 дисс.) не может участвовать в переносе кислорода, поскольку атом железа в нем трехвалентен и прочно связан с анионом X аксиально.

6. В работе присутствуют опечатки, в частности на стр. 18 и 19 автореферата, стр. 24 и 97 текста диссертации, а формулировки содержат ряд неудачных выражений, например «...спектрофотометрические свойства...» (стр. 6 автореф.), «...скорость реакций, протекающих по положительному реакционному центру...» (стр. 65 дисс.), «...тетрафенилпорфин...является водонерастворимым соединением за счет наличия в мезо-положениях фенильных групп...» (стр. 8 дисс.); в списке литературы повторяются цитируемые источники, например, 1 и 23.

### **Заключение**

Диссертационная работа Стариковой Анны Александровны является научно-квалификационной, в ней решена задача разработки новых салицилат-селективных электродов, функционирующих в широком концентрационном интервале определяемого вещества независимо от величины pH системы, получены результаты, имеющая важное значение для электрохимии, физической органической и прикладной химии. В диссертации представлен достаточный по объему, обладающий новизной, теоретической и практиче-

ской значимостью материал. Работа выполнена на современном экспериментальном уровне. Достоверность приведенных в диссертации результатов не вызывает сомнений. Диссертационная работа носит законченный характер. Результаты диссертации достаточно полно отражены в публикациях автора, описанные в ней результаты обсуждались на конференциях различного уровня. По теме диссертационной работы опубликовано 2 статьи в журналах, рекомендуемых ВАК РФ. Приведенные выше замечания не умаляют достоинств работы. По объему, качеству и важности полученных результатов диссертационная работа Стариковой Анны Александровны отвечает требованиям п. 9-14 Положения о порядке присуждения ученых степеней, утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. № 842, а автор работы заслуживает присвоения степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 – физическая химия.

Отзыв утвержден на заседании кафедры органической химии ФГБОУ ВПО «Ивановский государственный химико-технологический университет» (протокол № 2 от 01.10.14).

Доктор химических наук, профессор кафедры органической химии ФГБОУ ВПО «Ивановский государственный химико-технологический университет», заведующий лабораторией физической химии неплюских аналогов порфиринов НИИ макротетрациклических соединений  
153000, г. Иваново, Шереметевский пр-т, 7  
E-mail: berezin@isuct.ru



Березин Д.Б.

Подпись Березина Д.Б. подтверждаю.

Ученый секретарь Ученого совета ФГБОУ ВПО «ИГХТУ», кандидат технических наук, доцент



Гордина Н.Е.