

ОТЗЫВ

на автореферат диссертации Стариковой Анны Александровны «Кислотно-основные свойства *пара*-, *октаметил*-, *додекаметилзамещенных тетрафенилпорфиринов* и функционирование мембран на их основе» на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности
02.00.04 – физическая химия

Диссертация Стариковой А. А. представляет экспериментальное исследование методами спектрофотометрии и потенциометрии в области физической химии порфиринов. Работа направлена на поиск порфиринов, существующих в равновесной водно-органической среде в широком диапазоне рН в форме дикатионов. Актуальность работы связана с перспективами использования порфириновых катионов в качестве электродноактивных компонентов в составе анионселективных электродов.

Старикова А. А. выполнила двухфазное СФ титрование с потенциометрическим контролем рН среды для серии замещенных по *мезо*-фенильным группам и *бета*-положениям порфиринов. Результатом этой части работы явилось определение границ рН для существования порфиринов в форме дикатиона и численных значений показателей констант основности, под которыми автор понимает константы «депротонирования», то есть константы равновесия диссоциации сопряженной кислоты основания порфирина. Для всех исследуемых порфиринов автором получены кривые потенциометрического титрования с использованием пленочных электродов с мембранами на их основе. Додекаметилзамещенные порфирины по результатам этой части работы выбраны для создания анионселективных электродов на тиоцианат-, салицилат- и перхлорат-ионы с оптимальными потенциометрическим откликом, временем отклика и селективностью. На основе 5,10,15,20-тетраakis(3,5-дитрет-бутилфенил)2,3,7,8,12,13,17,18,21,22,23,24-додекаметилпорфифин бистрифторметилсульфоната получен салицилат-селективный электрод для контроля концентрации салицилат-иона, включая концентрации умеренной и смертельной пердозировки, в биологических жидкостях.

Новизну работы представляют характеристики протолитических равновесий замещенных порфиринов и эффект функциональных заместителей в них, количественные данные по электропроводности, границам неизменности потенциала электродов при изменении рН водных растворов электролитов, потенциометрическому отклику и коэффициентам селективности, временам отклика и срокам службы электродов. Значение работы для практического использования заключается в создании пленочного электрода для контроля над содержанием салицилат-иона в модельном растворе мочи.

Строгое описание подготовки рабочих растворов, методики потенциометрического исследования, спектрального отклика при титровании обеспечивает достоверность результатов диссертации и подтверждает её научную новизну. В работе использованы проверенные научной практикой методики эксперимента и расчета констант равновесий.

Замечания:

1. Нельзя считать удачным название работы – тире и запятая объединяют не однотипные части (выделены курсивом) причастия «замещенных». В названиях соединений, к тому же, часть слова «*пара*-»


пишется курсивом, а «октаметил-» обычным шрифтом, первое обозначает место заместителя, а второе – заместитель.

2. Приведена погрешность в величине pK (табл. №1), судя по которой ошибка в величине констант равновесия, принимающих сравнительно низкие значения от 10^{-2} до 10^{-10} , достигает 20 - 25 %. В автореферате ничего не говорится о том, проводился ли анализ соответствия данных по СФ титрованию критерию качества титрования. Минимальное значение константы, достоверно определяемой спектрофотометрически, составляет величину порядка десяти единиц.
3. Нет обозначений на кривых рис. 2. Последовательность ссылок на таблицы в тексте и их расположение по ходу изложения неудачны. Ошибка в слове тиоцианат.

По своему содержанию диссертация относится к специальности 02.00.04 – физическая химия, как работа в области химической термодинамики. Соответствующие содержанию работы области исследования из Паспорта специальности – 2, в части «Экспериментальное определение термодинамических свойств веществ...» и 3 в части «...установление закономерностей адсорбции на границе раздела фаз и формирования активных центров на таких поверхностях».

Таким образом, в работе значительно расширены возможности теоретического изучения и практического использования кислотно-основных равновесий с участием порфиринов сложного строения.

Как видно из автореферата и публикаций автора, диссертация соответствует требованиям "Положения о присуждении ученых степеней", предъявляемым к кандидатским диссертациям. В ней решена научная задача по количественному изучению кислотно-основных свойств высокозамещенных порфиринов и разработке на их основе анионселективных электродов. Результаты имеют существенное значение для физической и прикладной химии макрогетероциклических соединений. Старикова Анна Александровна заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 – физическая химия.

Заведующая лабораторией "Синтез и реакционная способность металлопорфиринов в растворах" Института химии растворов им. Г. А. Крестова Российской академии наук,
доктор химических наук, профессор  Ломова Т. Н.

Подпись Ломовой Татьяны Николаевны удостоверяю
Ученый секретарь ИХР РАН Пуховский Ю. П.

