

ОТЗЫВ ОФИЦИАЛЬНОГО ОППОНЕНТА

на работу Анны Александровны СТАРИКОВОЙ

"Кислотно-основные свойства *пара-, октаметил-, додекаметилзамещённых тетрафенилпорфиринов* и функционирование мембран на их основе",

представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 – физическая химия

В последние годы резко возрос интерес исследователей к супрамолекулярным ансамблям и их компонентам, к числу которых относятся, в частности, порфирины и родственные им фталоцианины. Это объясняется, с одной стороны, исключительно важной ролью, которую играют подобные соединения (типичные представители: гемоглобин, хлорофиллы, витамин В₁₂, цитохромы и др.) в живых системах, а, с другой, теми перспективами, которые открывает использование данных веществ в медицине, биохимии и различных прикладных областях. Особый интерес представляет создание высокоселективных сенсоров на основе макроциклических соединений и супрамолекулярных ансамблей, однако наши знания об электрохимических свойствах подобных систем ещё очень далеки от создания сколь-либо исчерпывающей картины. В свете вышесказанного **актуальность диссертационной работы** А.А.Стариковой не вызывает ни малейших сомнений.

Не вызывает сомнений и **практическая значимость**, так как прогресс в области современной медицины и биологии обеспечивается, не в последнюю очередь, бурным развитием методов экспресс-диагностики, в том числе и с использованием анионселективных мембранных электродов.

Достоверность и обоснованность полученных А.А.Стариковой **результатов, выводов и рекомендаций** обусловлены надёжностью и

апробированностью применённых экспериментальных методик, использованием известных теоретических соотношений; противоречий полученных результатов с фундаментальными термодинамическими закономерностями не наблюдается.

Указанные в тексте диссертации и автореферата положения о *научной новизне* работы возражений у оппонента не вызывают и дополнительных комментариев не требуют.

Не вызывают возражений и положения, выносимые на защиту, сделанные по работе выводы, как и соответствие диссертационной работы специальности 02.00.04 (физическая химия). Последнее подтверждается многочисленными докладами на профильных конференциях.

Содержание работы достаточно полно *отражено в публикациях* по теме диссертации, *диссертационная работа и автореферат соответствуют друг другу.*

Необходимо *особо отметить*, что в целом диссертационная *работа обладает внутренним единством* и в этом отношении достойна подражания: очень чётко определены цели и круг изучаемых объектов, выбраны оптимальные экспериментальные методики, дающие исчерпывающую картину. Нет никаких лишних исследований, выполненных, как это, к сожалению, стало встречаться в последние годы, для "украшательства" (например, сделанные с помощью электронного микроскопа фотографии, не имеющие прямого отношения к целям работы), однако и не возникает желания предложить автору дополнить полученные результаты с помощью других методов.

Следует заметить, что диссертационная работа оформлена добросовестно и аккуратно (особо приятное впечатление производят проставленные ударения в словах, восприятие которых может оказаться неоднозначным), опечатки малочисленны. Имеющиеся по работе *вопросы и замечания* носят преимущественно дискуссионный характер:

1. По мнению оппонента, в тексте диссертации (стр. 28-29) следовало бы уделить несколько больше внимания методикам синтеза замещённых порфиринов, в частности – 5,10,15,20-тетраakis(3',5'-ди-трет-бутил-фенил)-2,3,7,8,12,13,17,18,21,22,23,24-додекаметилпорфирин бис-трифторметилсульфоната (соединение XII), рекомендуемого в качестве электродноактивного вещества при изготовлении мембраны салицилат-селективных электродов. Безусловно, синтез "соединения XII" не входил в задачи работы (оно было предоставлено группой проф. А.С.Семейкина из Ивановского государственного химико-технологического университета), но без методики синтеза трудно оценить, насколько это вещество, очень удачное – как это продемонстрировано в диссертации – в качестве электродноактивного, окажется пригодным по экономическим соображениям для массового производства салицилат-селективных электродов в медицинских тест-системах. Действительно, обычно макроциклы обладают способностью к "самосборке" на этапе их завершающего синтеза, но в случае множественных заместителей может оказаться очень высока стоимость исходных веществ.
2. Существенной частью диссертационной работы являлось изучение кислотно-основных свойств замещённых порфиринов. В литературе константы кислотно-основных равновесий обычно приводят для гомогенных реакций, однако в данном случае природа изучаемых систем такова, что диссертант была вынуждена изучать подобные реакции в гетерогенных системах водная – органическая фазы. В результате кислотно-основные равновесия оказывались сопряжёнными с реакцией межфазного переноса HClO_4 . Следовало бы, вероятно, более чётко обосновать применимость такой методики для целей сравнительной оценки в ряду порфиринов и определить условия корректности отнесения разности получаемых автором характеристик межфаз-

ных реакций как характеристик различных кислотно-основных свойств.

3. Для некоторых соединений четвертичных аммониевых оснований известны реакции гидролиза до третичного азота, которые ограничивают их применение в щелочных растворах. Как в этой связи проверялась устойчивость исследованных соединений? Насколько учитывалась возможность таких реакций в щелочных средах?
4. По мнению оппонента, в автореферате, несмотря на его ограниченный объём, следовало бы всё же привести общие структурные формулы замещённых порфиринов (стр. 8-9 диссертации). Тем более что их полные номенклатурные названия (стр. 6 автореферата) занимают немалого меньше места.

Как уже было указано, сделанные замечания не затрагивают принципиальной сущности решённых диссертантом проблем и не снижают крайне благоприятного впечатления от работы.

В целом диссертационная работа А.А.Стариковой полностью удовлетворяет всем требованиям пп. 9-14 Положения "О порядке присуждения ученых степеней". Считаю, что Анна Александровна Старикова заслуживает присуждения искомой ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 – физическая химия.

05.10.2014

Д.х.н., доц. каф. ИРРТ СПбГТИ(ТУ)

(А. В. Румянцев)

