

Заключение диссертационного совета Д 212.232.40 на базе Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего профессионального образования «Санкт-Петербургский государственный университет», по диссертации на соискание ученой степени кандидата наук

аттестационное дело № _____

решение диссертационного совета от 23 октября 2014 г. № 12

О присуждении Стариковой Анне Александровне, гражданке РФ, ученой степени кандидата химических наук.

Диссертация «Кислотно-основные свойства пара-, октаметил-, додекаметилзамещенных тетрафенилпорфиринов и функционирование мембран на их основе» по специальности 02.00.04 – физическая химия принята к защите 16 июня 2014 г., протокол № 10 диссертационным советом Д 212.232.40 на базе Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего профессионального образования «Санкт-Петербургский государственный университет», адрес: Россия, 199034, г. Санкт-Петербург, Университетская наб., д. 7-9, приказ о создании совета №105/нк от 11 апреля 2012 года.

Соискатель Старикова Анна Александровна 1988 года рождения в 2010 году окончила химический факультет Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего профессионального образования «Санкт-Петербургский государственный университет». В октябре 2013 года окончила очную аспирантуру химического факультета Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего профессионального образования «Санкт-Петербургский государственный университет», в настоящее время работает младшим научным сотрудником в Федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего профессионального образования «Санкт-Петербургский государственный университет».

Диссертация выполнена на кафедре физической химии Института химии Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения

высшего профессионального образования «Санкт-Петербургский государственный университет».

Научный руководитель – доктор химических наук Пендин Андрей Анатольевич, профессор кафедры физической химии Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего профессионального образования «Санкт-Петербургский государственный университет».

Официальные оппоненты:

1. Румянцев Алексей Вадимович, доктор химических наук, доцент кафедры инженерной радиозологии и радиохимической технологии федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего профессионального образования «Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет)»

2. Суглобова Елена Дмитриевна, доктор биологических наук, кандидат химических наук, профессор кафедры биологической химии, зав. лабораторией почечной недостаточности государственного бюджетного образовательного учреждения высшего профессионального образования «Первый Санкт-Петербургский государственный медицинский университет имени академика И.П. Павлова» Министерства здравоохранения РФ дали положительные отзывы на диссертацию.

Ведущая организация – Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Ивановский государственный химико-технологический университет», г. Иваново, в своем положительном заключении, подписанном доктором химических наук Березиным Дмитрием Борисовичем, профессором кафедры органической химии ФГБОУ ВПО «ИГХТУ», заведующим лабораторией физической химии неплоских аналогов порфиринов НИИ макрогетероциклических соединений указала, что 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 рН системы, получены результаты, имеющие важное значение для электрохимии, физической органической и прикладной химии. В диссертации представлен достаточный по объему, обладающий новизной, теоретической и практической значимостью материал. Работа выполнена на современном экспериментальном уровне. Достоверность приведенных в диссертации результатов не вызывает сомнений. Диссертационная работа носит законченный характер. 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.

Соискатель имеет 22 опубликованные работы, в том числе по теме диссертации 13, из которых 2 статьи опубликованы в рецензируемых научных изданиях, включенных в перечень ВАК, и тезисы 11 докладов на международных и всероссийских конференциях, объем научных трудов 10 печатных листов. Все работы выполнены в соавторстве, основной авторский вклад принадлежит соискателю. Наиболее значимые научные работы по теме диссертации:

1. Статья: Старикова А.А., Валиотти А.Б., Пендин А.А. Изучение основности пара-замещенных тетрафенилпорфиринов методом двухфазного спектропотенциометрического титрования// ЖОХ, 2014, Т. 84, вып 1. С. 102 – 107.;
2. Статья: Старикова А.А., Пендин А.А., Валиотти А.Б. Изучение основности окта- и додекаметилзамещенных тетрафенилпорфиринов методом двухфазного спектропотенциометрического титрования// ЖОХ, 2014, Т. 84, вып 3, С. 488-493.).
3. Тезисы: Старикова А.А., Валиотти А.Б., Пендин А.А. Двухфазное спектропотенциометрическое титрование октаметилзамещенных тетрафенилпорфиринов и их N, N', N'', N'''-метил производных, анион-

селективные электроды на их основе // XXXI Российский семинар по химии порфиринов, Иваново, Россия, 2014г.

На диссертацию и автореферат поступили отзывы от: д.х.н., профессора Базанова М.И. – зав. кафедрой аналитической химии ФГБОУВПО «Ивановский государственный химико-технологический университет», д.х.н., профессора Исляйкина М.К. – профессора кафедры «Технология тонкого органического синтеза» ФГБОУ ВПО «Ивановский государственный химико-технологический университет» и д.х.н., доцента Даниловой Е.А. – профессора кафедры «Технология тонкого органического синтеза» ФГБОУ ВПО «Ивановский государственный химико-технологический университет», д.х.н., профессора Ломовой Т.Н. – зав. лабораторией «Синтез и реакционная способность металлопорфиринов в растворах» Института химии растворов им Г.А. Крестова Российской академии наук, к.х.н. Сусловой Е.Е. – научного сотрудника лаборатории «Синтез и реакционная способность металлопорфиринов в растворах» Института химии растворов им Г.А. Крестова Российской академии наук и к.х.н. Бичан Н.Г. – м.н.с лаборатории «Синтез и реакционная способность металлопорфиринов в растворах» Института химии растворов им Г.А. Крестова Российской академии наук. Рецензенты положительно оценили диссертационное исследование А. А. Стариковой, его актуальность, высокий научный уровень, теоретическое и практическое значение. В отзывах на автореферат не содержится критических замечаний.

В качестве замечаний официальный оппонент Румянцев А.В. указал, что следовало бы уделить больше внимания методикам синтеза замещенных порфиринов (соединение XII); в автореферате следовало привести общие структурные формулы замещенных порфиринов. В литературе константы кислотно-основного равновесий обычно приводят для гомогенных реакций, однако в работе природа изучаемых систем такова, что диссертант была вынуждена изучать подобные реакции в гетерогенных системах водная – органическая фазы, в связи с чем указано, что следовало бы более четко

обосновать применимость такой методики для целей сравнительной оценки в ряду порфиринов и определить условия корректности отнесения разности получаемых автором характеристик межфазных реакций различных кислотно-основных свойств. Для некоторых соединений четвертичных аммониевых оснований известны реакции гидролиза до третичного азота, которые ограничивают их применение в щелочных растворах, в связи с этим задан вопрос о проверке устойчивости исследованных соединений и об учете таких реакций в щелочных средах.

Официальным оппонентом Суглобовой Е.Д. был задан вопрос по поводу немонотонности изменений величин электропроводности мембран на основе различных тетрафенилзамещенных порфиринов при увеличении концентрации электролита (NaClO_4) в растворе. В качестве замечаний оппонент указал, что непонятно, чем обоснован состав модельного раствора мочи при патологии, вызванной избыточным содержанием салициловой кислоты в организме (например, при передозировке сульфосалицилатов). Также сделаны замечания по поводу характера оформления и изложения работы.

В отзыве ведущей организации задан вопрос о природе влияния электронодонорных метильных групп в порфириновом макроцикле, об устойчивости тетра-N-замещенных дикатионов к процессам N-деалкилирования; о виде существования порфиринов вне интервала 0.5-12.0 единиц рН. В качестве замечаний указывается, что додекаметилзамещенные порфирины в действительности относятся к классу тетра-N-замещенных аналогов порфиринов; присутствуют опечатки, гемин не может участвовать в переносе кислорода.

Выбор официальных оппонентов и ведущей организации обосновывается тем, что данные ученые являются высококвалифицированными специалистами в области физической химии и теории растворов. Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Ивановский государственный химико-технологический университет» является одним из ведущих

учреждений, подготавливающих специалистов, в том числе в области физической химии порфиринов.

На все критические отзывы соискатель дал исчерпывающие ответы.

Диссертационный совет отмечает, что на основании выполненных соискателем исследований определены спектральные характеристики и особенности кислотно-основных равновесий пара-, октаметил- и додекаметилзамещенных тетрафенилпорфиринов. Получены электрохимические характеристики электродов с жидкостным заполнением с мембранами на основе изучаемых тетрафенилпорфиринов; выяснены закономерности функционирования мембранных систем в различных по ионному составу водных растворах; разработан на основе додекаметилзамещенного порфирина салицилат-селективный электрод, способный работать в модельном растворе мочи в физиологическом интервале рН (5.0–8.0); салицилатная функция сохраняется в интервале концентраций от 1.0М до $5 \cdot 10^{-4}$ М, а 300-кратный избыток хлорид-иона и оксалат-иона не искажают салицилатную функцию.

Теоретическая значимость исследований обоснована тем, что на основании анализа полученных данных двухфазного спектрофотометрического титрования с обязательным потенциометрическим контролем рН среды впервые установлены особенности кислотно-основных равновесий додеказамещенных порфиринов как в гетерофазной системе «хлороформ-вода», так и в составе функциональных мембран.

Применительно к проблематике диссертации результативно использованы различные методы исследования, обеспечивающие стабильность и воспроизводимость результатов: спектрофотометрия - для оценки основных спектральных характеристик изучаемых порфиринов, метод Экфельдта и Перли (метод подсадки) - для выяснения сопротивления мембран, потенциометрия - для оценки основных электрохимических характеристик пленочных ИСЭ. В работе адаптирована и модернизирована методика двухфазного спектрофотометрического титрования с обязательным потенциометрическим контролем рН среды - для изучения особенностей

процессов протолитических равновесий пара-, октаметил- и додекаметилзамещенных тетрафенилпорфиринов, для определения констант основности серии пара- и октаметилзамещенных тетрафенилпорфиринов, области рН, в которых доминирует дикатионная форма изучаемых порфиринов. Изучены зависимости э.д.с. гальванических элементов, включающих мембранные электроды с рассматриваемыми порфиринами, от рН раствора электролита и определены области независимости потенциала электрода (и оптической плотности) от рН водного раствора.

Значение полученных соискателем результатов исследования для практики подтверждается тем, что разработан салицилат-селективный электрод на основе тетра-N-замещенных порфиринов в качестве активных компонентов анион-чувствительных мембран, способный функционировать в модельном растворе мочи в физиологическом интервале рН среды.

Оценка достоверности результатов работ выявила: исследование проводилось с использованием надежных и апробированных экспериментальных методик и известных теоретических соотношений. Использованы современные методики сбора и обработки исходной информации.

Личный вклад соискателя состоит в участии на всех этапах процесса подготовки диссертационной работы: непосредственное участие в постановке задачи, подбор и проработка доступных литературных данных, выбор объектов исследования и их методик синтеза, подготовка экспериментальной части, адаптирование методики двухфазного спектрофотометрического титрования с обязательным потенциометрическим контролем рН среды, непосредственное выполнение всех экспериментальных исследований, обработка, анализ, обобщение и интерпретация полученных данных, выступление на международных и всероссийских конференциях с устными и стендовыми докладами, подготовка научных тезисов и статей в печать, участие в формулировке выводов.

Диссертация охватывает основные вопросы поставленной научной задачи и соответствует критерию внутреннего единства, что подтверждается

наличием последовательного плана исследования, основной идейной линией и согласованностью выводов.

Диссертационный совет сделал вывод о том, что диссертация представляет собой научно-квалификационную работу, в которой подробно изучено влияние частичного и полного метилирования периферии и центра макроцикла на кислотно-основные свойства порфирина; рассмотрена электрохимическая селективность мембран к биологически наиболее важным ионам; решена задача разработки мембран для салицилат-селективных электродов, функционирующих в широком концентрационном интервале определяемого вещества независимо от величины рН системы, что в совокупности имеет существенное значение для развития теоретических и прикладных аспектов специальности 02.00.04 – физическая химия. Работа соответствует критериям п. 9-14 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденным Постановлением Правительства Российской Федерации от 24.09.2013 года №842.

На заседании 23 октября 2014 года диссертационный совет принял решение присудить Стариковой А.А. ученую степень кандидата химических наук по специальности 02.00.04 – физическая химия.

При проведении тайного голосования диссертационный совет в количестве 17 человек, из них 7 докторов наук по специальности 02.00.04 – физическая химия, участвовавших в заседании, из 25 человек, входящий в состав совета, проголосовали за: 17, против: нет, недействительных бюллетеней: нет.

Председатель

диссертационного совета

Д 212.232.40, д.х.н., профессор

Малев Валерий Вениаминович

Ученый секретарь

диссертационного совета

Д 212.232.40, к.х.н., доцент

Суходолов Николай Геннадьевич

23 октября 2014 года

Протокол № 12

Заседания диссертационного совета Д212.232.40

От 23 октября 2014 года

Присутствовало 17 человек из 25 членов совета (7 члена по специальности 02.00.04 - физическая химия

Малев В.В., Викторов А.И., Суходолов Н.Г., Демин А.А., Кондратьев В.В., Тойкка А.М., Пендин А.А., Смирнова Н.А., Михельсон К.Н., Тулуб А.В., Ермакова Л.Э., Жуков А.Н., Носков Б.А., Усъяров О.Г., Чернобережский Ю.М., Тимонов А.М., Гуртовенко А.А.,

Повестка дня: Защита диссертационной работы Стариковой Анны Александровны «Кислотно-основные свойства пара-, октаметил-, додекаметилзамещенных тетрафенилпорфиринов и функционирование мембран на их основе», представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальностям 02.00.04 - физическая химия .

Заслушав доклад Стариковой Анны Александровны, отзывы научного руководителя, официальных оппонентов, зачитав отзыв ведущей организации и отзывы на автореферат, а также обсудив диссертационную работу, Совет принял решение, что представленная работа является законченным самостоятельным научным трудом, полностью отвечающим требованиям ВАК, предъявляемым к кандидатским диссертациям.

Диссертационный совет присудил Стариковой Анне Александровне ученую степень кандидата химических наук по специальности 02.00.04 - физическая химия. Текст заключения утвердить.

На заседании присутствовало 7 докторов наук по специальности 02.00.04 – физическая химия.

Решение принято единогласно: за 17, против и воздержавшихся нет

Председатель совета



В.В.Малев

Ученый секретарь совета



Н.Г.Суходолов