ОТЗЫВ

члена диссертационного совета на диссертацию Калиничева Андрея Владимировича на тему: «Расширенная теория отклика ионоселективных оптических сенсоров на основе хромоионофоров», представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по научной специальности 02.00.04 – Физическая химия.

. Работа А.В. Калиничева демонстрирует замечательную преемственность и прочность традиции физико-химических исследований в СПбГУ. Структура этой диссертации последовательна и хорошо продумана в смысле распределения материала по главам. Каждый из ключевых результатов представляет одновременно фундаментальный интерес и ориентир для сенсорной практики. Объем эксперимента очень велик, методические подробности и сами оригинальные данные представлены аккуратно и с любовью. Очень элегантны использованные приемы количественного анализа цвета и идеология разработки стандартов. Теоретические соотношения обсуждаются на допустимом пределе лаконизма и гармонично дополняются наглядным иллюстративным материалом. В целом можно охарактеризовать работу как очень взрослую.

В исследуемых А.В. Калиничевым системах неизбежно реализуется много равновесий и, соответственно, отклики оптодов управляются значительным числом параметров. В этой нередкой ситуации, особенно при отсутствии возможности точно определить все параметры по независимым данным, бывает порой очень сложно удержаться от формальных регрессионных процедур. Автор следует наиболее, пожалуй, разумному в этой ситуации принципу – искать не только количественные, но и (прежде всего) качественные эффекты, обладающие диагностическими возможностями. В этом смысле наиболее впечатляющими являются двухступенчатые и немонотонные кривые, прогнозируемые теоретически. Отдельная успешно решенная диссертантом проблема связана с выбором экспериментально исследуемых систем, на примере которых можно было бы проверять тот или иной прогноз – этот выбор всегда затруднен ограниченностью концентрационных интервалов.

. Ниже – некоторые общие замечания по работе, в основном ориентированные не на критику, а на дискуссию и возможные перспективы.

1. Поддержание постоянства ионной силы в мембране в условиях ионной ассоциации, строго говоря, невозможно. В то же время, учет такого изменения приведет к чрезвычайно громоздкой конструкции. Золотая середина состоит, по-видимому, в проведении оценок изменений ионной силы для каждой системы, что требует использования того же набора параметров, как и при моделировании целевого отклика. Для сенсорной практики такие оценки были бы полезны прежде всего в связи с интерпретацией каких-то наблюдаемых отклонений.
2. Наряду с естественными ограничениями по концентрации растворов на использование модельных зависимостей существенно влияют ограничения по примесям. Вряд ли этот вопрос имеет универсальное решение, но его можно было бы рассмотреть на некоторых типичных примерах реальных объектов.
3. Реальный молекулярный состав (speciation) в принятом сейчас подходе отчасти угадывается. Вероятно значительный прогресс мог бы быть достигнут при

организации спектроскопических исследований непосредственно в мембранах или в имитирующих их средах. Это пред(по)ложение основано на аналогиях с современными исследованиями различных интеркаляционных систем иного типа.

4. Подход, развиваемый А.В. Калиничевым для оптодов, безусловно навеян идеями, реализованными ранее для ион-селективных электродов. Кажется полезным (прежде всего в части задач о ионной ассоциации) найти системы, которые могут выступать и в качестве оптодов, и в качестве электродов. Это позволит интерпретировать с одним и тем же набором параметров отклики разной природы, что всегда существенно повышает информативность.
5. Многократное упоминание в работе рядов Гофмейстера вполне естественно, и производится в рамках некоторой корреляционной традиции. Следует помнить о том, что энергия сольватации отдельного иона (или разность таких энергий – работа переноса) – величина, совершенно недоступная экспериментальному определению с хорошей точностью, и любая независимая информация об этой величине чрезвычайно ценна для науки о растворах. Было бы очень интересно проанализировать возможность использования откликов разных ионов для расширения знаний об энергии сольватации. Наиболее прозрачной по постановке представляется задача о селективной сольватации в смешанных растворителях.

Рецензируемая работа, таким образом, не только хороша сама по себе, но открывает разнообразные перспективы как для автора, так и для широкого круга специалистов в разных физико-химических областях.

Диссертация Калиничева Андрея Владимировича на тему: «Расширенная теория отклика ионоселективных оптических сенсоров на основе хромоионофоров» соответствует основным требованиям, установленным Приказом от 01.09.2016 № 6821/1 «О порядке присуждения ученых степеней в Санкт-Петербургском государственном университете», соискатель Калиничев Андрей Владимирович заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по научной специальности 02.00.04 – Физическая химия. Пункт 11 указанного Порядка диссертантом не нарушен.

Член диссертационного совета

доктор химических наук, профессор,

профессор кафедры электрохимии Химического ф-та МГУ

Цирлина Галина Александровна

20 мая 2021 г.