ОТЗЫВ

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

Диссертационная работа Калиничева Андрея Владимировича посвящена **актуальной проблеме физической химии** – разработке и экспериментальной проверке теории оптических ионоселективных сенсоров. Выполненная работа существенно расширила существующие теоретические представления о механизмах функционирования оптодов на основе хромоионофоров, позволила впервые установить влияние ряда ключевых факторов на отклик оптодов. Разработанная теория отклика является основополагающей составляющей для прогнозирования свойств оптических сенсоров, кроме этого, она определяет набор новых инструментов для направленного поиска новых классов сенсоров. Полученная в работе информация представляет интерес не только для фундаментальной науки, но также и для многочисленных практических приложений, прежде всего она создает физико-химическую основу для развития методов аналитической химии.

Работа представлена на 143 страницах на русском языке, и 134 страниц перевода на английский язык. Диссертация состоит из 8 глав, из которых главы 3–8 содержат полные результаты работы, а также основные выводы; список литературы представлен 193 позициями. Результаты диссертации опубликованы в 5 статьях в рецензируемых периодических изданиях, индексируемых Scopus и Web of Science, а также апробированы на 11 международных конференциях.

Первая глава посвящена обзору литературных данных, в котором приведена краткая классификация оптохимических сенсоров, изложена классическая теория отклика оптодов на основе хромоионофоров на примере катион- и анион-селективных оптодов, а также обсуждены недостатки существующей классической теории. В этой же главе сформулированы основные направления развития области оптических сенсоров. Во второй главе подробно изложена методика проведения эксперимента: перечислены все химические реактивы, используемые в рамках данной работы, приведены детали методики приготовления оптических сенсоров и проведения измерений с ними; обсуждена последующая обработка результатов эксперимента методом цифрового анализа цвета.

Научная новизна диссертации определяется рядом важных результатов, впервые полученных автором работы:

1. установлена корреляция между межфазным электрическим потенциалом на границе сенсор/образец и оптическим сигналом ионоселективных оптодов на основе хромоионофоров;
2. получены системы уравнений, описывающие отклик ионоселективных оптических сенсоров и учитывающие ионную ассоциацию, необменную сорбцию водного электролита, а также наличие свободных ионов и произвольно распределяющегося электролита в сенсорной фазе;
3. разработан теоретический подход, имеющий предсказательную силу, для оптимизации основных характеристик отклика оптодов;

4. описан переход катион-селективного отклика оптодов в анион-селективную функцию;
5. предложены новые оптоды-стандарты цвета на основе ионофоров для цветокоррекции при цифровом анализе цвета оптических сенсоров;
6. исследованы возможности использования классических катион-селективных оптодов в неравновесном режиме;
7. определены константы ионной ассоциации между анионами липофильной добавки и протонированной формой хромоионофора;
8. описан механизм функционирования оптодов, содержащих умеренно липофильный органический электролит, распределяющийся между водной и сенсорной фазами.

Эти результаты имеют **практическую значимость**: полученная теория позволила провести компьютерное моделирование отклика данного класса сенсоров с целью выявления потенциальных возможностей их использования, настройку характеристик отклика для решения конкретных аналитических задач, априорную оптимизацию количественного состава сенсорной фазы для сведения к минимуму либо исключения пробных экспериментов по подбору состава. В частности, разработаны полимерные оптоды-стандарты цвета на основе хромоионофоров, которые позволили значительно усовершенствовать цифровой анализ цвета. Сформулированные автором ограничения классической теории позволили уточнить область ее применимости, и таким образом повысить достоверность результатов, получаемых с её использованием.

Достоверность полученных результатов и выводов диссертации обеспечивается использованием надежных современных методов теории, физико-химического анализа и специализированного программного обеспечения, тщательным проведением эксперимента, наличием обширного воспроизводимого экспериментального материала, а также выполненным на высоком научном уровне анализом экспериментальных данных.

Текст диссертации написан ясно, сжато, хорошим языком.

По работе имеются следующие замечания:

1. При обработке экспериментальных данных коэффициенты активности рассчитывали по уравнению Дэвиса, а при формулировке теории (см., например, гл. 5) полагается, что коэффициенты активности для всех частиц во всех растворах равны 1 (стр. 66); при этом рассматриваются достаточно концентрированные растворы (рис. 5). Вероятно, стоило бы особо отметить, что указанное допущение введено с целью получения аналитических формул и не привлекалось при выполнении численных решений.
2. Разработанная теория содержит целый ряд параметров, определяемых подгонкой. Как обычно, в таких случаях встает вопрос об однозначности их определения, а также связанный с этим и другой вопрос – насколько однозначны предсказания теории? В частности, почему при рассмотрении умеренно липофильного органического электролита в качестве ионных коэффициентов распределения выбраны именно значения $10^{1.65}$ и $10^{1.96}$(стр. 68); существенно ли изменится рис.5.3, если выбрать, скажем, $10^{1.6}$ и $10^{1.9}$?
3. Имело бы смысл обсудить более подробно и выбор значений «закреплённых параметров моделирования», см. стр. 67. Отмечу также, что для ряда параметров в

диссертации не указаны единицы измерения, в частности, на той же странице отсутствуют единицы измерения объемов.

Сформулированные замечания не влияют на общую положительную оценку работы, поскольку они носят частный характер и не затрагивают основные положения и выводы автора. Диссертация является актуальным, хорошо спланированным, законченным научно-исследовательским трудом, выполненным на высоком уровне и вносящим существенный вклад в развитие современной физической химии.

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

д.х.н., проф., проф. Викторов Алексей Исмаилович
11.05.2021