

“УТВЕРЖДАЮ”
Проректор по научной работе
ФГБОУ ВПО
Санкт-Петербургского технологического
института (технического университета),
профессор

А.В. Гарабаджиу

“01” декабря 2014 г.

О Т З Ы В

ведущей организации на диссертационную работу

Давидьян Анны Генриковны

«Строение водных растворов перхлоратов металлов I-III групп Периодической системы Д.И. Менделеева», представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.01 – неорганическая химия.

При рассмотрении вопроса о природе концентрированных растворов на первый план выступает проблема установления зон доминирования различных субмолекулярных групп, т.е. закономерности изменения структуры раствора при его концентрировании. И если проблема самоорганизации вещества из раствора с образованием твердой фазы, имеющей упорядоченное строение, в значительной мере решена, то обратная проблема – что происходит при переходе твердой фазы в раствор по-прежнему остается открытой. В растворах могут формироваться очень сложные образования, не находящие отражения в природе равновесной этому раствору твердой фазы. Чем сложнее по своей природе электролит, тем большего числа разнообразных форм его существования можно ожидать в растворе. Особенно это относится к солям, склонным к процессам комплексообразования с водой и формированию аквагидроксоолигомеров. В целом все это делает до настоящего времени **актуальным и значимым** вопрос о природе концентрированных растворов электролитов.

Диссертационная работа А.Г. Давидьян носит фундаментальную направленность и ориентирована на развитие и совершенствование модельных представлений о строении водных растворов электролитов, на поиск и обоснование закономерностей формирования структуры растворов. Разработанный в работе новый подход к изучению строения водных растворов электролитов базируется на ис-

пользовании обобщенной феноменологической модели концентрированных растворов, в основе которой лежит представление о связи физико-химических свойств растворов с видом политерм растворимости.

Впервые в работе применен хемометрический анализ спектральных данных: метод главных компонент (РСА) и метод «мягкого моделирования» (MCR-ALS). Химическая интерпретация результатов анализа проведена с позиции обобщенной феноменологической модели. Установлена связь между фазовыми диаграммами и спектральными данными. Так, количество ветвей кристаллизации на политерме растворимости в выбранном диапазоне температур соответствует числу спектральных форм воды в системе. Впервые для обобщенной феноменологической модели найдено математическое обоснование.

Автор выполнил большой объем экспериментальной работы:

- впервые измерены концентрационные зависимости температур замрзания растворов перхлоратов металлов III группы Периодической системы (6 систем);
- получены спектры комбинационного рассеяния (КР), неполного внутреннего отражения (НПВО), спектры в ближней ИК области (БИК) серий растворов в широком концентрационном диапазоне при 25⁰С;
- выделены и рентгеноструктурно охарактеризованы монокристаллы девяти гидратов перхлоратов металлов III группы Периодической системы;
- проведен хемометрический анализ всех спектральных данных серий растворов перхлоратов металлов I - III групп Периодической системы (14 систем);
- обнаружена дифференциация БИК спектров водных растворов по характеру взаимодействия катион-вода в аквакомплексе. Различия физико-химических характеристик раствора (эвтектическая концентрация) нашли отражение в положении кластеров на диаграмме РСА;
- при исследовании растворов перхлоратов металлов третьей группы, установлены явления, такие как стеклование, наличие многоводных кристаллогидратов, возможность адсорбции воды кристаллогидратами, кристаллизующимися при 25⁰С;

Представляются значимыми данные по изменению состояния перхлоратного иона в различных концентрационных зонах. Если в доэвтектических (разбавленных) растворах перхлорат-анион является структуроразрушающим ионом, то

в постэвтектической области (концентрированных растворах) ион ClO_4^- участвует в формировании новых структурных образований (сисботактических групп), проявляет несвойственную ему протон-акцепторную способность, т.е. становится структурообразующим. Появление новых видов взаимодействий в концентрированных растворах в явной форме связано с природой катиона.

Интерес вызывают результаты измерений ИР спектров четырехводного кристаллогидрата перхлората кальция, его расплава и насыщенного раствора. Идентичность спектров в средней ИК – области и рентгеноструктурное исследование монокристаллов $\text{Ca}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ свидетельствуют о сохранении системой межмолекулярных водородных связей твердого тетрагидрата перхлората кальция в его насыщенном растворе.

При чтении диссертации возникли следующие вопросы и замечания:

1. В стройном и логичном повествовании в рамках поставленной и решаемой задачи резко выделяется диаграмма РСА натриевых и литиевых солей с различными анионами. Причем солей самой различной природы: безводных, кристаллогидратных, многоводных и т.д. Для подобного анализа не хватает детального обсуждения каждой соли, во всем многообразии форм их существования в растворе.

2. На рисунках, представляющих результаты анализа методом РСА объединенной матрицы экспериментальных данных БИК спектров, отсутствуют единицы размерности сопоставляемых величин.

3. Во всех случаях, когда речь идет о числе ветвей кристаллизации на политерме растворимости, следует указывать температурный интервал.

4. Как учитывались процессы гидролиза при рассмотрении вопроса о природе концентрированных растворов?

5. Как в более понятной для читателя форме трактовать высказывание автора на стр.121 дис.работы: «Значения оптических плотностей исследуемых систем объединены в матрицы экспериментальных данных. Матрицы проанализированы методом РСА, который можно трактовать как проецирование данных на подпространство меньшей размерности.»?

Следует отметить, что сделанные по материалу диссертации замечания носят характер редакционной правки; они не затрагивают сути рецензируемой работы и не умаляют ее достоинств и значимости.

Диссертационная работа А.Г.Давидьян, в которой решена актуальная научная задача установления факторов, влияющих на формирование строения, специфических химических и физических свойств водных растворов перхлоратов металлов I-III групп Периодической системы Д.И. Менделеева, оставляет прекрасное впечатление. Она написана хорошим литературным языком, все основные положения изложены ясно, понятно и четко, практически отсутствуют опечатки и стилистические огрехи. Автореферат и опубликованные статьи в полной мере отражают содержание диссертации.

Работа представляет законченное исследование с достоверными, аргументированными выводами, подтверждающимися согласованностью различных физико-химических методов исследований.

Оценивая диссертационную работу А.Г.Давидьян в целом, можно сделать заключение, что по фундаментальной значимости, научной новизне, объему полученных результатов и научной обоснованности выводов, соответствует критериям, установленным Положением о порядке присуждения ученых степеней, утвержденным постановлением Правительства РФ от 24 сентября 2013 г. № 842 (ред. от 30.07.2014), а ее автор, **Анна Генриковна Давидьян**, заслуживает присуждения ей искомой ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.01 – неорганическая химия.

Результаты работы могут быть использованы в организациях, занимающихся исследованиями в области теории растворов и создании новых материалов: Санкт-Петербургский государственный технологический институт (Технический университет), Санкт-Петербургский политехнический университет (Технический университет), Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова (Москва), Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева (Москва), Институт катализа СО РАН (Новосибирск).

Отзыв обсужден на заседании кафедры неорганической химии С-ПБГТИ (ТУ) от 24 ноября 2014 г. (протокол № 4).

Зав. кафедрой неорганической химии
С-ПБГТИ (ТУ), д.х.н., профессор


А.Н.Беляев

Подпись _____
Зав. канцелярией _____

