

ОТЗЫВ

на автореферат диссертации **Давидьян А.Г.** «Строение водных растворов перхлоратов металлов I-III групп Периодической системы Д.И. Менделеева», представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук.

Диссертационная работа **Давидьян А.Г.** посвящена классическому вопросу – структуре водных растворов солей при их высокой концентрации, близкой к насыщению. С одной стороны тематика относится к проблеме строения растворов, с другой – к проблеме строения неупорядоченных конденсированных систем. Несмотря на известную разработанность этой области, те проблемы, которые взялся решить диссертант, пока ещё очень далеки от разрешения и интерес к ним существует всегда. Многие смежные разделы неорганической (физической) химии, например, вопросы строения стекол, напрямую с ней связаны, поскольку стёкла являются переохлажденными жидкостями, обладающие механическими свойствами твердых тел, их строение определяется направленными связями, а в водных растворах структура определяется водородными связями, тоже имеющими направленный характер.

Выбор конкретных перхлоратов металлов I-III групп Периодической системы позволил проследить не только формирование структуры раствора по принципу наличия определенных структурных групп при изменении концентрации, но и проследить за влиянием на условия смены одних групп на другие различий катионов внутри каждой группы, - его поляризующей силы, размера и пр.

Экспериментальные методы работы - это в основном различные варианты колебательной спектроскопии (ближняя ИК-спектроскопия первого обертона валентного колебания ОН воды; спектроскопия нарушенного полного внутреннего отражения в средней ИК-области; спектроскопия комбинационного рассеяния света) а также важнейший прямой структурный метод - рентгеноструктурный анализ монокристаллов. Спектральные кривые претерпевали постепенные изменения в зависимости от состава и было бы невозможно сделать какие-либо структурные выводы, если бы диссертант не воспользовался самым современным методом компьютерной обработки массива данных. *Хемометрический анализ спектральных данных* позволил в рамках физически обоснованных программ определить виды (классы) колебаний, ответственных за изменение спектров и определить переход от одних типов структур раствора к другим. Вместе с тем, диаграмма состояний каждой системы давала четкое представление, в поле кристаллизации какого соединения (конкретного водного перхлората) находится данный состав. Это позволило использовать данные по рентгеновскому исследованию структуры для того, чтобы сказать, как группы ClO_4 расположены друг относительно друга, какие структурные группы, образованные ионами металлов I, II, III групп периодической системы их окружают и где «сидят» молекулы воды, насколько далеко или насколько близко такие симботаксические группы расположены друг от друга.

В результате диссертант **Давидьян А.Г.** убедительно показала, что в случае щелочных перхлоратов структурное окружение щелочных катионов имеет подчиненный характер. При переходе перхлоратам двухвалентных катионов структурное окружение последних становится громоздким и в значительной степени подчиняет себе положение воды и влияет на расположение перхлорат-ионов. В случае перхлоратов элементов III группы окружение трёхвалентных ионов совершенно самостоятельно и пространственно развито, и вопрос ещё, что это – структура раствора перхлората, или структура раствора амфотерного гидроксида элемента III группы, сосуществующая *наряду* со структурой раствора перхлората.

При этом **Давидьян А.Г.** заметила различия в структуре, диктуемые поляризацией – например, строение растворов с цинком и кадмием отличается от строения растворов остальных перхлоратов II группы (и аналогичные тонкости в остальных системах).

Новизна результатов конкретно состоит в получении политерм растворимости 6 систем (для перхлоратов металлов III группы), в определении структуры монокристаллов $\text{Al}(\text{ClO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ga}(\text{ClO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, $\text{Sc}(\text{ClO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ca}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ методом рентгеноструктурного анализа. Показано, что в рамках развиваемого подхода для изучения водных растворов перхлоратов металлов I-III групп ПС в широкой области концентраций применение методов БИК, НПВО и КР спектроскопии с использованием хемометрического анализа спектральных данных (потребовавшее самостоятельных и тщательных измерений), даёт надёжные выводы *структурного* характера. Рассчитаны спектры и концентрационные профили форм воды и ионов ClO_4^- , интерпретированные с позиций феноменологической модели строения водных растворов электролитов, установлена дифференциация БИК спектров водных растворов исследуемых перхлоратов на диаграмме РСА по характеру взаимодействия катион-вода. Установлена эволюция состояния иона ClO_4^- в бинарных водных системах в зависимости от концентрации.

Все эти результаты достоверны, новы и значимы.

После чтения автореферата возникает ощущение убедительного правдоподобия структурной картины, поскольку физическая сторона – *теория групп*, лежащая в основе классификации спектров, – это самый надёжный базис интерпретации спектров, а *информационная система обработки данных* (совершенно современная) практически полностью исключает субъективную интерпретацию данных.

Несмотря на все положительные стороны, отмеченные выше, автореферат имеет и недостатки. Необходимо было хотя бы в двух словах указать, какие приборы использовались при спектральных исследованиях, введение аббревиатур в обозначения компьютерных программ обработки данных желательно было бы сопроводить с самого начала интерпретацией их предназначения, существа (оно становится яснее при дальнейшем чтении). По-видимому, это всё есть в самой диссертации, но для широкого круга читателей многие моменты логики могут остаться непонятными. Опечаток в автореферате практически нет.

Объём экспериментальных данных, по моему мнению, значительно превышает объём обычных кандидатских работ.

Все результаты опубликованы в изданиях, рекомендованных ВАК для этого случая, материалы обсуждались на представительных научных конференциях.

Работа имеет, по моему мнению, исключительно фундаментальный характер и было бы неразумным требовать конкретного практического использования результатов, которые, несомненно, могут быть найдены.

Диссертационная работа **А.Г. Давидьян** удовлетворяет всем требованиям, предъявляемым ВАК к кандидатским диссертациям по специальности 02.00.01 – неорганическая химия. Считаю, что **А.Г. Давидьян** несомненно заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук.

Доктор химических наук
профессор

С.В.Немилов

С.В.Немилов

4.12.2014

СПб

Подпись *Немилов С.В.*
удостоверяю
Специалист ОК
Университета ИТМО *С.В.Немилов*



С.А.