

## **ОТЗЫВ ОФИЦИАЛЬНОГО ОППОНЕНТА**

на диссертационную работу Давидьян Анны Генриковны  
«Строение водных растворов перхлоратов металлов I-III групп  
Периодической системы Д.И. Менделеева», представленной на соискание  
ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.01 –  
Неорганическая химия

Диссертационная работа Давидьян А.Г. посвящена изучению строения водных растворов перхлоратов металлов I-III групп Периодической системы Д.И. Менделеева: установление закономерностей и особенностей формирования структуры растворов в зависимости от химической природы ионов и концентрации растворенного вещества.

### **1. Актуальность темы**

Изучение строения водных растворов электролитов является одной из важнейших задач, стоящих перед современной неорганической химией. Исследование взаимодействия компонентов в растворах в области высоких концентраций расширяет наши представления о строении водных растворов электролитов.

Актуальность темы диссертационной работы не вызывает сомнений, поскольку она направлена на создания банка данных о строении водных растворов электролитов, развитие и совершенствование модельных представлений о строении растворов.

### **2. Обоснованность научных положений, выводов и рекомендаций**

Обоснованность научных положений, выводов и рекомендаций диссертационной работы базируются на фундаментальных представлениях физики и химии, электрохимической термодинамики и не противоречат известным сведениям в этой области знаний.

### **3. Достоверность и новизна результатов**

Достоверность результатов диссертационной работы определяется тем, что при выполнении работы использованы различные методы исследования

строения растворов: термический анализ (криоскопия), инфракрасная спектроскопия в ближней ИК области (БИК), спектроскопия нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО), спектроскопия комбинационного рассеяния света (КР), многофакторный хемометрический анализ и рентгеноструктурный анализ монокристаллов кристаллогидратов.

Результаты многочисленных экспериментов воспроизводимы и самосогласованны.

**4. Научная новизна диссертационной работы заключается в следующем:**

1. По результатам термического анализа построены линии ликвидуса в системах  $M(\text{ClO}_4)_3 - \text{H}_2\text{O}$ , где  $M$ : Al, Ga, In, Sc, Y, La.

2. Методом рентгеноструктурного анализа монокристаллов определены кристаллографические параметры структур:  $\text{Ca}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Al}(\text{ClO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Ga}(\text{ClO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Sc}(\text{ClO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ .

3. В рамках развиваемого подхода для изучения водных растворов перхлоратов металлов I-III групп Периодической системы Д.И. Менделеева в широкой области концентраций применены методы БИК, НПВО и КР спектроскопии с использованием хемометрического анализа спектральных данных.

4. Рассчитаны спектры и концентрационные профили форм воды и ионов  $\text{ClO}_4^-$ , интерпретированные с позиций феноменологической модели строения водных растворов электролитов, установлена дифференциация БИК спектров водных растворов исследуемых перхлоратов на диаграмме PCA по характеру взаимодействия катион-вода.

5. Установлена эволюция состояния иона  $\text{ClO}_4^-$  в бинарных водных системах в зависимости от концентрации.

#### **5. Теоретическая и практическая значимость работы.**

1. Работа имеет фундаментальную направленность и ориентирована на развитие, совершенствование модельных представлений о строении водных

растворов электролитов, на поиск и обоснование закономерностей формирования структуры растворов.

2. Исследование структурных зон в растворе, включая последовательные структурные изменения в нем с изменением концентрации растворенного вещества, имеет большое значение для разработки методов извлечения ценных компонентов из рассолов.

3. На основе данных о строении водных растворов электролитов возможно создание экологически безопасных хладагентов нового поколения, которым не свойственны озоновый и парниковый эффекты. Водные растворы электролитов (потенциальные экологически безопасные хладагенты) могут использоваться индивидуально, а также при смешении, если таким образом достигаются оптимально выгодные термодинамические характеристики.

4. Знание структуры водных растворов перхлоратов при различных концентрациях и температурах важно при разработке методов извлечения воды. Устойчивость, высокая растворимость, способность к образованию многоводных кристаллогидратов, низкотемпературных растворов и поглощению паров воды, – все это делает соли хлорной кислоты важным элементом в изучении геологической и водной истории Марса.

#### **6. Оценка содержания диссертации**

Диссертационная работа изложена на 153 страницах машинописного текста, иллюстрируется 74 рисунками и 15 таблицами. Библиографический список используемой литературы включает 152 наименования.

Диссертационная работа состоит из раздела «Общая характеристика работы», введения, обзора литературы, экспериментальной части, осуждения результатов, основных результатов работы и выводов, списка сокращений, библиографического списка используемой литературы.

В разделе «Общая характеристика работы» (С. 3-10) дано обоснование выбранного направления работы с точки зрения её актуальности, сформулированы цель и задачи исследования, научная новизна, теоретическая и практическая значимость работы, перечислены объекты и

методы исследования, сформулированы положения, выносимые на защиту, приведен список опубликованных работ и результаты апробации работы.

Во введении (С. 11-12) отмечается, что растворы электролитов представляют собой сложные химические системы, поэтому в основе методов их исследования должен лежать системный подход, основанный на Периодической системе Д.И. Менделеева.

В обзоре литературы (С. 13-29) проведены сведения о строении водных растворов электролитов, феноменологической модели строения растворов, результатам исследования строения водных растворов электролитов методами дифракции рентгеновских лучей, колебательной спектроскопии, спектроскопии комбинационного рассеяния света. Отмечено, что большинство работ по ИК спектрам водных растворов электролитов в основном выполнены на разбавленных растворах и вопрос о влиянии концентрации соли на структуру воды в растворе остается открытым.

Экспериментальная часть (С. 30-40) содержит описание синтеза солей, приготовления и анализа растворов, методов экспериментального исследования и способов обработки полученных данных. Следует отметить, что в работе использованы различные методы исследования строения растворов: термический анализ (криоскопия), инфракрасная спектроскопия в ближней ИК области (БИК), спектроскопия нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО), спектроскопия комбинационного рассеяния света (КР), многофакторный хемометрический анализ и рентгеноструктурный анализ монокристаллов кристаллогидратов.

В главе «Обсуждение результатов» (С. 41-133) предложен новый подход к исследованию водных растворов электролитов (С. 41-43), который основан на применении хемометрического анализа для преобразования спектров и использовании феноменологической модели строения растворов для интерпретации результатов. Приведены результаты исследования систем  $\text{LiClO}_4 - \text{H}_2\text{O}$  (С. 44-57),  $\text{NaClO}_4 - \text{H}_2\text{O}$  (С. 57-68),  $\text{Ca}(\text{ClO}_4)_2 - \text{H}_2\text{O}$  (С. 68-94),  $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2 - \text{H}_2\text{O}$  (С. 94-98),  $\text{M}(\text{ClO}_4)_3 - \text{H}_2\text{O}$ , где М: Al, Ga, In, Sc, Y, La (С.

98-121), рассмотрено влияние природы катиона и аниона на структуры воды по данным БИК спектров водных растворов электролитов (С. 121-133).

Основные результаты и выводы (С. 134-136) отражают результаты проведенных исследований.

Список используемой литературы является достаточно полным, охватывает все аспекты работы и содержит наиболее важные источники, необходимые для объективного выбора направления исследования и корректной интерпретации результатов.

В целом при выполнении диссертационной работы автором получен и обработан обширный экспериментальный материал по изучению строения водных растворов перхлоратов металлов I-III групп Периодической системы Д.И. Менделеева: установлены закономерности и особенности формирования структуры растворов в зависимости от химической природы ионов и концентрации растворенного вещества.

## **7. Замечания**

1. Результаты термического анализа (криоскопия) представлены только графически, что затрудняет сравнить их с экспериментальными данными других авторов. Если бы составы растворов выражались в молярных долях, то по положению максимума на линии ликвидуса можно было бы определить состав кристаллогидрата, плавящегося конгруэнтно.

2. Для обработки данных ИК- и КР-спектроскопии в работе использован многофакторный хемометрический анализ (РСА) и приведены результаты анализа в виде диаграмм в координатах первой (PC1) и второй (PC2) главных компонент. Какой физический смысл вложен в понятие главная компонента?

3. Не очень удачно сформулированы положения, вносимые на защиту, они должны содержать не только интерпретацию результатов, но и сами результаты.

Однако указанные замечания носят частный характер, и не снижают положительной оценки работы в целом.

## 8. Публикации, отражающие основное содержание диссертации

По материалам диссертации опубликовано 18 печатных работ, из них 7 статей и 11 тезисов докладов

## 9. Автореферат отражает основное содержание диссертации

## 10. Заключение

Диссертационная работа А.Г. Давидьян «Строение водных растворов перхлоратов металлов I-III групп Периодической системы Д.И. Менделеева», представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.01 – Неорганическая химия, является завершенным квалификационным научным исследованием, выполненным на современном уровне. Содержащиеся в диссертации результаты представляют интерес для специалистов, работающих в области неорганической химии.

На основании вышеизложенного, считаю, что диссертационная работа по объему, уровню проведенных исследований, актуальности, научной и практической значимости соответствует требованиям Положения ВАК (п.9), предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата химических наук, а ее автор Давидьян Анна Генриковна заслуживает присуждения ей ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.01 – Неорганическая химия.

Профессор кафедры физико-химии и технологий микросистемной техники СПбГПУ, доктор химических наук, профессор

Демидов Александр Иванович,  
д.х.н., 02.00.05.  
ФГАОУ ВО СПбПУ, профессор  
195251 Санкт-Петербург, ул. Политехническая, 29  
Тел. (812)552-63-87; ph-chem@ftim.spbstu.ru



*[Handwritten signature]*

Демидов А. И.

