

О Т З Ы В

официального оппонента о диссертации *Давидьян Анны Генриковны* «Строение водных растворов перхлоратов металлов I-III групп Периодической системы Д.И. Менделеева», представленной к защите на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.01 – Неорганическая химия

Диссертация А.Г. Давидьян является значительным шагом в развитии структурно-химических представлений о реальных водно-солевых системах. Актуальность темы работы определяется сохранением необходимости выявления общих критериев описания и классификации концентрированных растворов и эвтектик с использованием усовершенствованных и новых подходов и информативных методов исследования. Дело в том, что накопленные в этой области результаты принципиального характера, как и созданные на их основе модели строения растворов, все еще не оформлены в единую и непротиворечивую (на данном этапе) картину. Таким образом, необходимо уточнение, дополнение и обобщение имеющегося здесь материала. Это состояние проблемы объективно и полно отражено автором в обзоре литературы: здесь нет жестко оспариваемых точек зрения и/или противоречивых результатов; факты и их интерпретация взаимно дополняются, однако, не хватает нескольких «действий» для сведения всего имеющегося воедино.

Анализ достоверности, новизны и значимости результатов

Основным достижением работы является создание комплексного метода исследования и описания строения растворов. Суть метода, наглядно отраженная общей схемой (*рис.3.1*), заключается в объединении на основе представлений о формировании и эволюции сиботактических групп в растворах – возможностей известных (криоскопия), усовершенствованных (ИК спектроскопия, рентгеновская дифракция) и нового (хеометрический анализ) экспериментальных и теоретических приемов. Убедительным доказательством информативности и полноты описания, достигаемых применением метода, служит совокупность и обобщение результатов исследования автором пред-

ставительного ряда систем – водных растворов перхлоратов металлов I-III групп Периодической системы.

Принципиально значимо содержание вывода 2, включающего в себя (несмотря на краткость формы) по существу основную часть работы. – Сильное впечатление производят тонко и точно зарегистрированные концентрационные смещения спектров в трех ИК диапазонах (3.4;3.5;3.17...3.53;3.54 и др.). Полученные таким образом более 25 спектральных серий составляют матричную базу для последующего анализа. Сам по себе анализ, профессионально проведенный с применением современных программных средств (схема 3.2), заслуживает высокой оценки. Именно его использованием обеспечивается объективная «выборка» основных закономерностей в концентрационном изменении состояния и соотношений спектрально «отслеживаемых» форм воды и перхлоратного иона в растворах.

Убедительные примеры эффективности хемометрического метода демонстрируются на протяжении всей работы (рис.3.6;3.11;3.13 и т.д.). Выявленные при этом формы кристаллогидратов отвечают составу эвтектик на политермах растворимости (рис.3.3;3.16;3.29;3.48;3.50) и соотносятся с рентгеноструктурным решением монокристаллов, выделенных из соответствующих насыщенных растворов (рис.3.33;3.51;3.52, табл.7-9;11-13),

Тонко и тщательно проведен анализ ИК спектров и их изменений, характеризующих различные состояния и эволюцию структуры (локальной симметрии) аниона ClO_4^- (рис.3.8-3.15;3.21-3.27;3.36-3.44;3.61-3.64). Совокупность представленных здесь взаимосогласованных результатов создает практически полную картину возможных взаимодействий и определяемых ими на микро- и макро-уровне изменений в изучаемых растворах.

Можно считать, что отмеченное выше определение параметров структур кристаллогидратов металлов ценно само по себе. Однако в контексте работы этот результат имеет более широкое самостоятельное значение, включающее не только отражение состава, размерности и строения указанных форм в эв-

тектиках, но убедительное доказательство формирования в растворах субтактических групп в качестве прекурсоров выделяемой твердой фазы.

Результаты обработки матриц массива оптических плотностей в спектрах воды в ближней ИК области приведены для всего ряда и серий растворов перхлоратов. Оригинальный способ «визуализации» (рис.3.65) дает четкое групповое разделение катионов. В соответствие выделенным группам катионов поставлены рассчитанные значения их поляризующей силы P (табл. 14), которые, в свою очередь, коррелируют с эвтектическими концентрациями m_{eut} (рис. 3.66). Установленное, таким образом, согласие дает непротиворечивое представление о характере и степени проявления катионов в процессах отвердевания растворов.

Вывод 5 диссертации, основанный на всей совокупности результатов работы, по своему содержанию, сформулированному точно и емко, носит обобщающий характер и по существу мог бы служить в качестве заключительного. Характерно, что даже в случае «сжатого», концептуального анализа обширного перечня представленных результатов он вполне надежно подтверждается совокупностью концентрационных распределений структурных форм в изучаемых растворах (рис.3.6;3.20;3.32; 3.47;3.55;3.56;3.57).

В актив выполненной автором большой и сложной работы безусловно следует включить получение политерм растворимости перхлоратов металлов III группы (раздел 3.4, рис.3.50;табл.10). Возникающие здесь затруднения в анализе постэвтектических областей оправданы и определяются спецификой протекания сложных гидролитических процессов. В связи с этим, на фоне «потери концентрационной селективности» особое значение приобретают комплекс структурно-чувствительных методов и способ обработки результатов их применения. Так, роль гидролиза прослеживается по результатам анализа ИК спектров воды, число спектральных форм которой (2 или 3) зависит от подкисления растворов перхлоратов алюминия, галлия и индия (рис.3.56;3.57). Характерно, что только из подкисленных растворов удастся выделить и идентифицировать параметры соответствующих кристаллогидра-

тов $M(\text{ClO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (табл. 11-13; рис. 3.51; 3.52), при формировании и стабилизации которых перхлоратный ион проявляет необычную протонакцепторную способность. В отличие от этого, получить структурно-определенные кристаллогидратные формы скандия, иттрия и лантана не удастся. В целом, следуя мнению автора, можно признать, что отсутствие определенных субтактических групп в рассматриваемых системах, как и ярко выраженные области стеклования на политемах растворимости, связаны с сосуществованием в эвтектиках многоводных форм кристаллогидратов и их взаимными переходами.

Не вызывает сомнений достоверность полученных в диссертации экспериментальных результатов. Более того, следует отметить высокую точность и разрешающую способность использованных автором инструментов и методик. В этом плане работа оставляет полностью положительное впечатление. В части интерпретации и обсуждения результатов также не обнаруживаются спорные моменты или противоречия. Соответственно, ниже приведено лишь несколько замечаний не принципиального характера.

1). «Подход к исследованию» в формулировке основного вывода вызывает мягкое возражение. – Представляется, что лучше и правильнее: *разработан (предложен и использован) комплексный метод сочетанием методов достигается...2*). Точно также в выводе 5 «...общий взгляд на строение раствора» (в авторской редакции) можно заменить на «*установлены (выявлены) закономерности изменения структуры растворов...»*. 3). Можно ли полагать, что осуществленное в работе разделение катионов на группы (рис. 3.65; табл. 14) осуществимо с использованием анализа не только оберточной, но и основной полосы валентных колебаний воды? 4). Если критерии m_{cut} и P универсальны, не следует ли ожидать совмещения линейных корреляций (как и включения в них катионов лития и натрия) на рис. 3.66?

Заключение

Диссертантом в ходе решения поставленных задач получен целый ряд существенно новых и ценных результатов, развивающих как методологию

исследований, так и фундаментальные знания в области химии растворов. Результаты диссертации опубликованы в 7 статьях в реферируемых журналах, представлены на международных и всероссийских конференциях и полно отражены в автореферате.

Диссертационное исследование А.Г. Давидьян «Строение водных растворов перхлоратов металлов I-III групп Периодической системы Д.И. Менделеева» обладает необходимыми признаками актуальности, научной новизны и практической значимости и отвечает требованиям, предъявляемым к кандидатским диссертациям в «Положении о порядке присуждения ученых степеней», утвержденном постановлением Правительства Российской Федерации №842 от 24 сентября 2013 г. (п. 9-14).

Давидьян Анна Генриковна заслуживает присуждения искомой ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.01 – неорганическая химия.

Д. х. н., профессор кафедры неорганической химии
Российского государственного педагогического
университета им. А.И. Герцена

Пак В.Н.



РГПУ им. А.И. Герцена

Подпись *В.Н. Пак*

Достоверяю «24» ноября 2014 г.
Отдел персонала
управления кадров и специальной работы

Ведущий специалист
отдела *845074*

