

Отзыв

официального оппонента на диссертационную работу

Таратина Николая Вячеславовича

“Кристаллохимия и фазовые равновесия в хиральных модельных и природных системах с твердыми растворами (на примере соли миндальной кислоты и треонина)”, представленную на соискание ученой степени кандидата геолого-минералогических наук по специальности 25.00.05 – минералогия, кристаллография

Актуальность диссертационной работы Н.В.Таратина заключается в необходимости проведения исследований фазовых равновесий (диаграмм плавкости и растворимости) и превращений в модельных хиральных системах на основе этаноламиновой соли 3-хлороминдальной кислоты и треонина, а также строения и структуры образующихся в указанных системах твердых фаз, включая бинарные хиральные твердые растворы различных физико-химических типов – с непрерывным рядом и с разрывом сплошности. В этом плане сама постановка задачи, предполагающая типизацию и описание подобных достаточно экзотичных твердых фаз, представляется весьма актуальной не только с точки зрения кристаллографии, но также физической химии и химии твердого тела.

Достоверность и научная новизна результатов, полученных в диссертационной работе Н.В.Таратина, не вызывает у оппонента сомнений.

- Автором изучена фазовая диаграмма плавкости бинарной системы S-энантиомер - R-энантиомер этаноламиновой соли 3-хлороминдальной кислоты, диаграмма растворимости в тройной системе S-энантиомер - R-энантиомер этаноламиновой 3-хлороминдальной кислоты – этанол, а также изотермические диаграммы растворимости тройных систем L-треонин (L-Thr) — L-аллотреонин (L-aThr) – вода, D-треонин — L-аллотреонин – вода.

- Описана кристаллическая структура соответствующего R-энантиомера. Определены кристаллические структуры L-треонина при 100 К и твердого раствора (L_{0.34},L-a_{0.66})-Thr при комнатной температуре. Проведен сравнительный анализ кристаллического строения L-Thr, L-aThr и твердых растворов на их основе.

- Изучены термические деформации кристаллической структуры диастереомеров и твердых растворов в системе L-Thr — L-aThr.

Значение выводов, сделанных в диссертационной работе Н.В.Таратина, для науки и практики заключается в следующем.

- Методика изучения фазовых равновесий и превращений (диаграмм растворимости и плавкости) может быть одновременно использована для процессов разделения, выделения и очистки методами изотермической (при испарении растворителей) или политермической (при изменении температуры) кристаллизации и рекристаллизации, например по методу зонной плавки.

- Полученные экспериментальные данные по фазовым равновесиям и структурам оптически активных твердых растворов могут служить в качестве базовых или реперных при изучении систем такого типа.

- Примененные рентгеновские методики идентификации, определения состава и структуры твердых растворов могут использоваться для экспресс-анализа получаемых хиральных твердых фаз переменного состава.

Степень обоснованности и достоверности научных положений, выводов и рекомендаций, сформулированных в диссертационной работе Н.В.Таратина - достаточно высокая.

В работе использованы современные методы физико-химического анализа фазовых равновесий и фазовых превращений (применяемых, прежде всего, для систем с твердыми фазами переменного состава), а также рентгеноструктурного анализа, порошковой рентгенографии и т.п. Полученные результаты интерпретируются автором достаточно убедительно, в полной мере соответствуют полученным экспериментальным данным и, таким образом, представляются оппоненту вполне достоверными.

Научные (защищаемые) положения и выводы диссертационной работы соответствуют содержанию самой диссертационной работы и также представляются оппоненту обоснованными.

Автореферат диссертационной работы Н.В.Таратина соответствует содержанию диссертации, в том числе выводам и защищаемым положениям.

Диссертационная работа Н.В.Таратина соответствует специальности 25.00.05 – минералогия, кристаллография.

Содержание диссертационной работы Н.В.Таратина достаточно полно отражено в 17 публикациях, представленных в автореферате, из них в 3 статьях, рекомендованных ВАК РФ для защиты диссертаций.

По диссертационной работе Н.В.Таратина имеются следующие **вопросы и замечания.**

1. В разделе 3.2 диссертации и на стр. 9-10 автореферата при описании диаграммы растворимости в тройной системе S-энантиомер - R-энантиомер этаноламиновой 3-хлороминдальной кислоты – этанол автор утверждает, что “Растворимость смесей энантиомеров...в этаноле...нелинейно уменьшается от эквимолярного состава к R-энантиомеру, что можно рассматривать как свидетельство неидеальности раствора...”. Данное утверждение, на взгляд оппонента, абсолютно тривиально, т.к. из термодинамики гетерогенных систем хорошо известно, что идеальные твердые (и любые другие) растворы вообще не расслаиваются, а могут расслаиваться только неидеальные твердые растворы с положительным отклонением от идеальности. Кстати, непосредственно из части диаграммы расслаивания на диаграмме плавкости или точек разрыва сплошности при кристаллизации твердых растворов на диаграмме растворимости в рамках какой-либо термодинамической модели легко рассчитать параметр неидеальности - регулярный или, например, квазирегулярный [α или $\alpha(T)$], и по одной точке восстановить всю диаграмму расслаивания.

2. В том же разделе (и на рис.3 автореферата) представлена диаграмма растворимости тройной системы S-энантиомер - R-энантиомер этаноламиновой 3-хлороминдальной кислоты – этанол при 30°C и 40°C в переменных: концентрация жидкого раствора (г/л) - состав твердого раствора (масс. % R-энантиомера). В неинвариантной эвтонической точке, отвечающей насыщения жидкого раствора двумя расслаивающимися твердыми растворами, при фиксированной температуре число термодинамических степеней свободы равно нулю, т.е. точка неинвариантна. Это, в частности, означает, что всем брутто-составам смесей твердых растворов в области расслаивания (от ≈ 20 масс.% до ≈ 80 масс.% R-энантиомера) должен отвечать один и тот же состав жидкого раствора, что, по мнению оппонента, должно отвечать плато на рис.3. – т.е. независимости функции от аргумента.

3. В разделе 4.3 диссертации и на стр. 11-12 автореферата (рис.6) представлена и описана диаграмма растворимости в тройной системе L-треонин — L-аллотреонин – вода, в которой кристаллизуется непрерывный ряд твердых растворов. По внешнему виду диаграммы на ней присутствует сингулярная точка (излом), отвечающая разрыву II-го рода или производная функции – растворимости треонинов (в г на 100 г воды) по аргументу – составу твердого раствора (масс. % L-треонина) испытывает уже разрыв I-го рода (скачок). По мнению оппонента, наличие таких разрывов было бы возможным только при наличии разрыва сплошности при кристаллизации твердых растворов, когда одна ветвь кристаллизации на рис.6 отвечала бы кристаллизации твердых растворов, богатых L-треонином, а другая - L-аллотреонином. Тогда неинвариантная точка (так называемая эвтоника) отвечала бы насыщению обоими твердыми растворами. В случае же непрерывного ряда твердых растворов никаких разрывов (в том числе производных) наблюдаться не должно. Далее, здесь же автор утверждает, что максимум растворимости отвечает “алеотропной точке...”, в которой “...состав кристалла равен составу исходного раствора...” со ссылкой на *Prieto, 2009*. Действительно, из термодинамики фазовых равновесий известно, что на изотермических диаграммах растворимости систем с непрерывными рядами твердых растворов имеются особые точки, в которых совпадает состав жидкого и твердого раствора (однако, вычисленный без учета содержания растворителя в так называемых индексах Йенеке). Эти точки всегда отвечают минимуму активности растворителя, одновременно (как правило, но не всегда) минимуму концентрации растворителя или максимуму концентрации растворенных веществ – что и наблюдается автором. Такие особые точки в физической химии описаны в конце XX-го века и названы ализотропами или “растворяющиеся без изменения” по аналогии с азеотропами.

Высказанные вопросы и замечания не затрагивают существа диссертационной работы Н.В.Таратина, которая производит на оппонента самое приятное впечатление объемом и качеством проведенных исследований.

Диссертационная работа Н.В.Таратина соответствует критериям п.7 “Положения о порядке присуждения ученых степеней” ВАК РФ.

Считаю, что диссертационная работа Н.В.Таратина “Кристаллохимия и фазовые равновесия в хиральных модельных и природных системах с твердыми растворами (на примере соли миндальной кислоты и треонина)”, представленная на соискание ученой степени кандидата геолого-минералогических наук по специальности 25.00.05 – минералогия, кристаллография, соответствует всем требованиям ВАК РФ, предъявляемым к диссертациям, представленным на соискание ученой степени кандидата геолого-минералогических наук, а сам диссертант заслуживает присуждения искомой степени.

02.03.2015

Официальный оппонент, д.х.н., проф.

каф. Физической химии С-Петербургского

государственного Технологического

института (Технического университета)



Чарыков Н.А.

Подпись

Зав. канцелярией