

## ОТЗЫВ

официального оппонента о диссертации **Файзуллоева Эркина Фатхулловича** на тему «**Процессы образования гидроксокомплексов железа (III)**», представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 – физическая химия.

Рецензируемое диссертационное исследование выполнено соискателем **Файзуллоевым Эркином Фатхулловичем** в области химии неорганических продуктов гидролиза и оксосоединений железа(III). В наше время структурированные наноразмерные материалы на основе продуктов гидролиза железа и его оксосоединений находят все большее широкое применение, например, в качестве аппликационных материалов и сорбентов, коллоидных препаратов для доставки лекарственных соединений, магнитоуправляемых датчиков, магнитных носителей в электронике. **Диссертационная работа Файзуллоева Э.Ф. посвящена этому приоритетному направлению химии, связанному с изучением процессов и продуктов реакций солей железа с водой.** Взаимодействие ионов железа с водой может быть отнесено к важнейшим химическим взаимодействиям, так как они широко распространены как в природе, так и в технологических, коррозионных процессах. Не смотря на это, до настоящего времени остаются мало изученными процессы образования гомо- и гетерополиядерных гидроксокомплексов железа(III) в различных условиях среды. Зачастую отсутствуют представления об их составе, строении, свойствах, условиях образования и механизмах формирования комплексных продуктов гидролиза ионов железа в многокомпонентных средах, в том числе, при совместном присутствии в растворах ионов других солей, например, «инертных» фоновых электролитов. Во многом это объясняется полным отсутствием данных, характеризующих процессы гидролиза при различных ионных силах растворов.

Исходя из изложенных выше соображений, не вызывает сомнения **актуальность рецензируемого квалификационного исследования, цель которого, в формулировке автора, состояла в:** «...определении и анализе основных закономерностей протекания гидроксильного комплексообразования железа (III) концентрации  $10^{-4} - 10^{-3}$  моль/л в системах: Fe (III) – Fe(II)-MA- $H_2O$ , где M- $Li^+$ ,  $Na^+$ ,  $K^+$  и A-  $Cl^-$ ,  $NO_3^-$ ,  $ClO_4^-$  в широком интервале ионных сил

раствора при температуре 298 и 308 Кельвину методом окислительного потенциала, для расчетов использование химических моделей равновесий и современных компьютерных программ.» *Хотя, с точки зрения русского языка, эта формулировка требует некоторого редактирования. Более корректной представляется, например, фраза: «Цель работы состояла в определении и анализе основных закономерностей протекания гидроксильного комплексообразования железа (III) при концентрациях  $10^{-4}$  –  $10^{-3}$  моль/л в системах: Fe (II) – Fe(III)-MA-H<sub>2</sub>O, где M-Li<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup> и A- Cl<sup>-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, ClO<sub>4</sub><sup>-</sup> (298 и 308 K) в широком интервале значений ионной силы раствора методом окислительного потенциала и с использованием современных компьютерных программ для быстрых и точных расчетов химических моделей».* Отмечу, что эта оплошность соискателя не носит принципиального характера.

**Научные исследования были выполнены соискателем на кафедре физической и коллоидной химии и в лаборатории «Физическая химия гомогенных равновесий» им. Х.М. Якубова отдела «Физическая химия» НИИ Таджикского национального университета в соответствии с тематикой научных направлений «Термодинамическая характеристика образования координационных соединений переходных металлов в водных растворах и исследование химических свойств на поверхности раздела твердое вещество-раствор» (№ гос. регистрации 0104ТД604), «Синтез, исследование и испытания гомо-, гетероядерных и гетеровалентных координационных соединений» (№ гос. регистрации 0109ТД802).**

Результаты исследования прошли успешную апробацию, рецензирование и обсуждение на республиканских и международных научных конференциях и достаточно полно опубликованы в патенте, научных статьях, в том числе в журнале Неорганическая химия и Вестнике ТНУ из Перечня рекомендованных ВАК Российской Федерации.

**Диссертация может быть охарактеризована как экспериментально-теоретическое исследование. Экспериментальная часть исследований выполнена соискателем с использованием классического метода окислительного потенциала Кларка-Никольского, для определения окислительного потенциала был применен рН-метр (PHS-3CB).**

**Термодинамические расчеты** и статистическая обработка полученных экспериментальных данных проведены с применением компьютерных программ «EXCEL» и «SIGMAPLOT-10».

Диссертация и автореферат оформлены в основном с соблюдением основных требований **ГОСТ Р 7.0.11—2011 ДИССЕРТАЦИЯ И АВТОРЕФЕРАТ ДИССЕРТАЦИИ, ГОСТ 7.11-2004 Библиографическая запись. Сокращение слов и словосочетаний на иностранных европейских языках; ГОСТ 7.12-93 Библиографическая запись. Сокращение слов на русском языке.** Рукопись диссертации состоит из введения, 3 основных глав с описанием методологии, результатов эксперимента и их обсуждением, заключения с итогами выполненного исследования, списка использованной литературы со 146 ссылками на первоисточники и работы соискателя с соавторами, оформленными в соответствии с требованиями **ГОСТ 7.1-2003 Библиографическая запись. Библиографическое описание. Общие требования и правила составления.**

Половину основного содержания рукописи занимает раздел Литературный обзор, вторую половину – разделы «Экспериментальная часть» и «Обсуждение результатов». Диссертация содержит Приложение с копией «Акта внедрения научно-исследовательской и патентной работы в учебный процесс» (с. 131-132), *о котором соискатель, к сожалению, забыл упомянуть в разделе Структура и объем работы.*

Результаты подробного анализа современных литературных данных по теме исследования, представленные в **первой главе**, дают убедительную картину прикладных аспектов применения материалов с наноразмерной структурой из продуктов гидролиза железа, т.е. гидроксосоединений железа(III) как магнитных носителей, коллоидных носителей лекарственных препаратов. Обоснован вывод о том, что для термодинамических расчетов равновесий гидролиза необходимы данные их подробных исследований различными методами. Рассмотрены преимущества использования новейших методов и применения современных компьютерных программ для увеличения точности расчетных работ и обоснована необходимость их приложения к моделированию процессов гидролиза в различных средах, о чем данные в литературе отсутствуют.

**Во второй главе** описана методика применения окислительной функции Юсупова для расчетов констант процессов гидролиза и образования гидроксокомплексов железа (III). Представлены результаты изучения процессов гидроксильного комплексообразования в модельной системе Fe(III) – Fe(II) – Na(H)Cl – H<sub>2</sub>O методом окислительного потенциала, подтверждающие образование одноядерных  $[\text{Fe}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$ ,  $[\text{Fe}(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_4]^+$  и двухядерных  $[\text{Fe}_2(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_{10}]^{4+}$ ,  $[\text{Fe}_2(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_{11}]^{5+}$  комплексных гидроксосоединений железа, приведены соответствующие константы гидролиза и модельные параметры (максимальные степени накопления, области доминирования и существования комплексов). Представленные в данном разделе данные по с описанием оборудования, методик и оценки точности эксперимента убеждают оппонента в **достоверности полученных соискателем результатов.**

**Третья глава** посвящена обсуждению результатов исследования процессов комплексообразования в системах Fe (III) – Fe(II) – MA – H<sub>2</sub>O, где M = Li<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup> и A – Cl<sup>-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, ClO<sub>4</sub><sup>-</sup> в широком интервале значений ионной силы раствора (от 0.1 до 3.0 моль/л) при температурах 298 и 308 К. Рассмотрены данные по составу, областям образования, устойчивости и степеням накопления комплексов в присутствии различных фоновых электролитов и экспериментально подтвержденные зависимости устойчивости гидроксокомплексов железа (III) от ионной силы раствора.

При анализе содержания этого раздела, в первую очередь, следует отметить большой объем экспериментальных и расчетных данных, полученных соискателем, в том числе, с использованием 2 компьютерных программ.

К новым результатам можно отнести перечисленные ниже данные и выводы, изложенные в работе соискателя.

- Впервые с использованием метода окислительного потенциала Кларка – Никольского исследованы процессы гидроксильного комплексообразования железа(III) в окислительно-восстановительной системе Fe(III) – Fe(II)– Na(H)Cl – H<sub>2</sub>O и показано, что в широком диапазоне значений ионной силы (0,10 – 3,00) и в небольшом интервале pH (1,8 – 3,0) в растворах

сосуществуют различные по устойчивости мооядерные комплексные частицы  $[\text{Fe}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$ ,  $[\text{Fe}(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_4]^+$ ,  $[\text{Fe}(\text{OH})_3(\text{H}_2\text{O})_3]^0$  и биядерный  $[\text{Fe}_2(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_{10}]$  комплекс Fe(III).

- Впервые исследованы системы Fe(III) – Fe(II) – Na(H)NO<sub>3</sub> – H<sub>2</sub>O и Fe(III) – Fe(II) – Na(H)ClO<sub>4</sub> – H<sub>2</sub>O и получены данные об образовании гидроксильных комплексов железа(III) аналогичного состава, но отличающихся устойчивостью и степенью накопления.

- Обнаружен эффект усиления степени гидролиза солей трехвалентного железа при увеличении концентрации фонового электролита и в ряду анионов Cl<sup>-</sup> – NO<sub>3</sub><sup>-</sup> – ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>, что свидетельствует о неиндифферентном поведении фоновых электролитов в изученных системах и процессах. Проанализировано влияние природы катиона фонового электролита в серии Li<sup>+</sup> – Na<sup>+</sup> – K<sup>+</sup> на процесс гидролиза железа (III) и устойчивость гидроксокомплексов. Показано, что последовательная замена одного катиона на другой в приведенной выше последовательности и при одинаковом анионе не влияет на количество и состав образующихся гидроксильных комплексов, но области их существования смещаются в более щелочную область, уменьшается стандартный окислительный потенциал и увеличивается значение рК гидролиза соли Fe(III).

- Дано математическое описание зависимостей констант гидролиза четырех гидроксоформ железа (III) от ионной силы раствора.

- Разработаны химические модели процессов образования гидроксокомплексов железа(III), что значительно упростит термодинамические расчеты с использованием различных компьютерных программ.

**Теоретическая и практическая значимость работы** соискателя обусловлена тем значительным вкладом, который дают результаты проведенного им исследования в развитие **фундаментальных представлений физической и неорганической химии** о неорганических соединениях железа, их реакционной способности, характеристиках и продуктах реакций солей железа с водой в присутствии традиционно используемых неорганических «фоновых» электролитов и при различных значениях кислотности среды.

Определенные с высокой точностью термодинамические константы изученных процессов (константы гидролиза солей железа в различных средах) могут быть использованы специалистами–химиками как справочные данные для термодинамических расчетов, требующих учета влияния состава и свойств среды. Выявленные закономерности по гидроксильному комплексообразованию железа в различных средах, термодинамические характеристики, методика проведения исследований могут быть использованы при чтении специальных курсов и выполнении курсовых, дипломных и исследовательских работ студентами и соискателями химических факультетов вузов. Значение результатов работы для развития прикладных аспектов наноразмерных материалов на основе продуктов гидролиза железа и его оксосоединений так же очевидно.

Название и бóльшая часть содержание работы в полной мере соответствуют формуле и области исследования паспорта заявленной соискателем и утвержденной диссертационным советом специальности **02.00.04-физическая химия по пункту 2** в части «Экспериментальное определение термодинамических свойств веществ...», **пункту 7** в части «...механизмы сложных химических процессов...» и **пункту 10** «Связь реакционной способности реагентов с их строением и условиями осуществления химической реакции». На ряду с этим, изученные автором объекты и процессы, многие моменты в полученных результатах и выводах подпадают под формулу и следующие пункты области исследования **паспорта специальности 02.00.01 – неорганическая химия: пункт 3** «Химическая связь и строение неорганических соединений», **пункт 4** в части «Реакционная способность неорганических соединений.....», **пункт 5** в части «Взаимосвязь между составом, строением и свойствами неорганических соединений...», **пункт 7** в части «Процессы комплексообразования и реакционная способность координационных соединений...» и **пункту 8** «Моделирование процессов, протекающих в окружающей среде, растениях и живых организмах, с участием объектов исследования неорганической химии». *В этой связи, наличие двух руководителей – специалистов в областях физической и неорганической, координационной химии, представляется вполне оправданным, так как рассматриваемая работа может быть представлена как по*

*специальности 02.00.04-физическая химия, к которой относится основное ее содержание, так и по двум указанным выше специальностям.*

Кроме отмеченных выше *замечаний (выделены курсивом и жирным шрифтом)*, оппонент считает необходимым задать соискателю еще *ряд вопросов* и высказать некоторые *пожелания* по существу рецензируемой работы:

1. В соответствии с требованиями действующих постановляющих документов, ГОСТ Р 7.0.11—2011 и пр., разделы Введение и Заключение и, особенно, формулировки цели, задач, выводов и т.п. должны полностью совпадать в автореферате и в диссертации. В предоставленных оппоненту экземплярах формулировка «Цели работы» в диссертации не содержит указания на диапазон изучаемых концентраций, который имеется в формулировке, приводимой в автореферате (« $10^{-4}$  –  $10^{-3}$  моль/л»), и, наоборот, словосочетание «**быстрых и точных**» – есть в тексте цели в диссертации, но отсутствует в автореферате.

2. В разделе 3.3 диссертации показано, что анион соли фонового электролита, используемого для поддержания постоянного значения ионной силы раствора, может оказывать заметное влияние на протекание процессов гидролиза солей железа, которое усиливается в последовательности  $\text{Cl}^-$  –  $\text{NO}_3^-$  –  $\text{ClO}_4^-$ . В следующем разделе 3.4 на примере нитратов калия, натрия и лития соискатель анализирует влияние природы катиона. Возникает вопрос, почему для этих целей не были выбраны хлориды этих металлов, для которых влияние аниона минимально и два из которых, кроме того, являются типичными электролитами жидкостей организма?

3. По мнению оппонента, хорошим дополнением к приведенным в диссертации результатам могли бы стать результаты математического моделирования структур, расчет геометрических молекулярных характеристик выявленных координационных частиц. Сравнительный анализ этих данных для соединений различного состава, вероятно, позволил бы получить дополнительные весомые аргументы для обоснования причин различий в их свойствах, устойчивости и областях существования. Данное замечание может

расцениваться в качестве рекомендации соискателю при выборе направлений дальнейших исследований.

4. В качестве еще одного замечания необходимо заметить, что название «**Процессы образования гидроксокомплексов железа (III)**» было бы уместным для докторской диссертации, но является слишком «широким» по содержанию для кандидатской работы. Следовало конкретизировать формулировку названия диссертации, например: «**Процессы образования гидроксокомплексов железа (III) в системах: Fe (III) – Fe(II)-MA-H<sub>2</sub>O (M=Li<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>; A= Cl<sup>-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>) в широком интервале значений ионной силы раствора**» или же: «**Процессы образования гидроксокомплексов железа (III) в системах: Fe (III) – Fe(II)-MA-H<sub>2</sub>O (M=Li<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>; A= Cl<sup>-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>)**».

5. В рукописях диссертации и автореферата имеется небольшое число грамматических ошибок, ошибок в пунктуации (опущены запятые после причастных и деепричастных оборотов) и обозначениях, например,

Fe (III) –

вместо **Fe(III)**;

«пределы погрешности  $\pm 1 - 3$  мВ (с. 59) или  $\pm 1 - 3$  мВ (с. 71) –

вместо  **$\pm(1 - 3)$  мВ** или  **$\pm(1 - 3)$  мВ**;

« $p =$  единице» (с. 60, 72) вместо

**$p$  равно единице** или  **$p = 1$**  и некоторые другие.

Все перечисленные в отзыве замечания не носят принципиального характера и не снижают положительного впечатления от рецензируемой работы.

Диссертация **Файзуллоева Эркина Фатхулловича** является научно-квалификационной работой, в которой на основании экспериментальных и теоретических исследований выявлены основные факторы (природа фоновых электролитов, ионная сила раствора, температура и др.), определяющие направления протекания процессов гидролиза солей железа, состав, особенности формирования, устойчивость продуктов их гидролиза в

зависимости от состава электролитного фона, кислотности и температуры раствора, что является вкладом в физическую химию неорганических соединений переходных металлов.

По актуальности, научной новизне, обоснованности выводов, достоверности, научной и практической значимости результатов диссертационная работа удовлетворяет критериям п. 9 «Положения о присуждении ученых степеней», утверждено постановлением Правительства Российской Федерации № 842 от 24 сентября 2013 г, автор рецензируемой работы – **Файзуллоев Эркин Фатхуллоевич** заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 – физическая химия.

Составитель отзыва:

доктор химических наук, профессор,

ведущий научный сотрудник

лаборатории 1-7 ИХР РАН  Антина Елена Владимирована

153042 г. Иваново

Ул. Академическая, д.1

e-mail: eva@isc-ras.ru

тел. (4932)336272

