

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертационную работу Охуновой Умеды Рахматджоновны на тему «Взаимодействие фторидов 3d – переходных металлов (II,III) с фторидами щелочных металлов в среде муравьиной кислоты», представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.01 - неорганическая химия

Двойные и комплексные фториды 3d – переходных металлов (II,III) нашли широкое применение в различных областях современной науки и техники. Ряд уникальных свойств этих фторидов как структурные, электрические, оптические, магнитные, акустооптические и магнитооптические свойства позволяют им быть объектом интенсивных исследований. К этим исследованиям возрос интерес с появлением новых материалов подобные по чистоте лазерам, которые применяются в качестве сенсибилизирующих и активных материалов. Они являются хорошими магнитными материалами для установления электронных структур. Их можно использовать при селективном синтезе фторорганических соединений как «мягкие» фторирующие агенты. На основе нелинейных свойств (пьезо-, пиро-, сегнето-, ферроэлектрические и ферроэластичные) этих соединений созданы новые виды детекторов памяти, инфракрасные детекторы, электронно – оптические модуляторы и дисплеи.

Синтез, как двойных солей, так и комплексных фторидов 3d – переходных металлов (II,III) твердофазным методом трудоёмок. Использование гидрохимического метода синтеза приводить к образованию гидратированных продуктов, термическое обезвоживание которых сопровождается пирогидролизом продукта и приводит загрязнению основного вещества кислородосодержащими примесями. Однако для применения в современной технике требуется безводные материалы, не имеющих кислородосодержащих примесей.

В связи с этим изучение условия образования безводных материалов, совершенствование существующих и разработка новых доступных

недорогостоящих методов синтеза и улучшение качества получаемых как бинарных, так и комплексных фторидов 3d – переходных металлов (II,III) являются важной задачей.

Актуальность выполнения данной диссертационной работы определяется необходимостью совершенствования существующих и разработки новых методов синтеза безводных как бинарных, так и комплексных фторидов 3d – переходных металлов (II,III) в связи с растущими потребностями их применения в различных отраслях науки и техники. Целю настоящего исследования, являлось изучение взаимодействия фторидов 3d – переходных металлов (II,III) на примере Mn, Co, Ni, Cu, Zn, Cr, Fe и щелочных металлов в среде неводного растворителя в частности муравьиной кислоты, установление условия образования бинарных и комплексных безводных фторидов, также определение физико-химических свойств образующихся фторидов в данных системах.

Личное участие автора состоит в нахождении способов решения поставленных задач, применении экспериментальных методов для достижения намеченной цели, обобщения полученных экспериментальных результатов, также их публикации, формулировке основных положений и выводов диссертационной работы.

Публикация работы. Полученные диссертантом результаты опубликованы в 13 научных работах, из которых 6 статей в рецензируемых журналах рекомендованных ВАК Российской Федерации, а также 7 международных и республиканских конференций.

Структура и объём диссертации. Диссертационная работа состоит из введения, четырех глав и вывода, общим объёмом 120 страниц текста, список использованной литературы включает 132 наименований, 44 рисунков и приложений состоящий из 21 таблиц.

Во введении обоснована актуальность темы диссертационной работы, сформулированы цель и задачи исследования, научная, новизна и практическая значимость, её структура.

Первая глава посвящена литературному обзору по состоянию изученности синтеза и физико-химических свойств фторидов 3d-переходных металлов (II,III) и их фторокомплексов как в растворе, так и в расплаве. Диссертантом проанализировано и рассмотрено имеющиеся в литературе данные по физико-химическим свойствам фторидов 3d - переходных металлов (II,III) и основные методы синтеза этих фторидов. Анализ литературного обзора показывает, что в настоящее время наиболее подробно изучены методы синтеза комплексных и бинарных соединений твердофазным методом. Также изучены диаграммы состояния двойных систем и водно-солевых систем фторидов 3d-переходных металлов (II,III) с фторидами щелочных металлов. Взаимодействие фторидов 3d - переходных металлов с фторидами щелочных металлов в органических не водных средах мало изучено. В литературе отсутствуют данные о взаимодействии фторидов 3d-переходных металлов (II,III) со щелочными металлами в среде органических кислот как муравьиная кислота.

Во второй главе приводится методика эксперимента и экспериментальные данные по синтезу гидратированных бинарных фторидов, фторометаллатов 3d - переходных металлов (II,III) с фторидами щелочных металлов, безводных фторидов 3d – переходных металлов (II,III) и трифторометаллатов (II) калия и рубидия в среде муравьиной кислоты. Диссертанту удалось разработать оптимальные условия синтеза безводных фторометаллатов калия и рубидия использованием муравьиной кислоты в качестве растворителя.

В третьей главе диссертации приведены результаты исследования взаимодействия фторидов 3d – переходных металлов (II, III) с фторидами щелочных металлов в среде муравьиной кислоты при температуре 25⁰C.

В результате исследования Охуновой У. установлено, что в системах с участием фториды 3d – переходных металлов (II) – фториды щелочных металлов – муравьиная кислота образуются безводный фторид марганца (II), дисольваты дифторидов кобальта, никеля, меди, цинка и трифторометаллаты

(II) щелочных металлов. Также образуются фазы переменного состава с общей формулой $nM_I M_{II} F_3 \cdot nMF$ (M_I - K, Rb, Cs; M_{II} – Co,Ni,Cu,Zn). Дигидрофторид марганца (II) в муравьиной кислоте дегидратируется с образованием безводного фторида.

В системах фторид хрома (III), железа (III) – фториды щелочных металлов – муравьиная кислота кристаллизуются сольваты соответствующих фторидов. Также в данных системах образуются пентафторометаллаты и гексафторометаллаты (III) щелочных металлов.

Фториды 3d – переходных металлов (II) сначала дегидратируются, затем сольватируются с образованием сольватов состава $MF_2 \cdot 2HCOOH$. В системах в результате взаимодействия образуется безводный фторид марганца (II), сольватированные фториды, безводные комплексные фториды состава MMF_3 , и фазы переменного состава ($M= K, Rb, Cs$) ($M= Mn, Co, Ni, Cu, Zn$).

В четвертой главе приведены результаты физико-химических исследований гидратированных фторидов 3d – переходных металлов (II, III), их фторокомплексов.

Изучено термическое поведение гидратированных фторидов 3d – переходных металлов (II,III), фторометаллатов этих металлов со щелочными металлами.

Результаты исследования показывают, что гидратированные фториды Mn, Co, Ni, Zn при термической дегидратации подвергаются незначительному пирогидролизу. Основным продуктом дегидратации являются безводные фториды марганца, кобальта, никеля и цинка с незначительными примесями соответствующих оксифторидов металлов (II). Гидратированные фториды меди (II), хрома (III) и железа (III) претерпевают более глубокий пирогидролиз с образованием соответствующих оксидов.

С целью выяснения характера и прочности связи молекулы воды в кристаллогидратах фторидов 3d-переходных металлов диссертантом изучены их ИК - спектры. Показано, что полосы поглощения валентного -

деформационного колебания молекул воды наблюдаются во всех ИК - спектрах кристаллогидратов 3-d переходных металлов (II,III).

Результаты ИК-спектров бинарных фторидов, фторокомплексов и приведенные данные диссертантом показывают, что муравьиная кислота в сольватированных фторидов 3d-переходных металлов связана водородной связью типа О - Н.....F, а в фторокомплексах находится в адсорбированном состоянии, а не в сольватированном.

Заключение Анализ содержания диссертационной работы Охуновой Умеды Рахматжоновны показывает, что полученные результаты являются новыми, выводы сформулированы аргументировано, основное содержание диссертационной работы отражено в автореферате диссертации и в опубликованных работах в журналах рекомендованных ВАК РФ. Достоверность полученных результатов не вызывает сомнений, они вполне согласуются с основными принципами физико-химического анализа и могут служить справочными данными.

При всех достоинствах выполненной работы, имеется ряд **замечаний**.

1. Диссидентанту следовало бы в диссертации дать краткое сравнение способов получения, состава и свойств полученных им соединений с ранее известными.
2. Мало освещено методы синтеза трифторометаллатов щелочных металлов.
3. Не дано объяснение факту увеличения или уменьшения растворимости фторидов 3d - переходных металлов (II, III) в зависимости от концентрации фторидов щелочного металла.
4. В тексте диссертации и автореферата встречаются грамматические и стилистические ошибки.

Однако указанные замечания не снижают общей ценности выполненной работы и не влияют на главные теоретические и практические результаты.

Диссертационная работа Охуновой Умеды Рахматджоновны на тему «Взаимодействие фторидов 3 d - переходных металлов (II, III) с фторидами щелочных металлов в среде муравьиной кислоты», представленная на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.01 – неорганическая химия, является завершённой научной работой, в которой содержится решение задач в области неорганической химии фторидов. Выполненная работа отвечает требованиям ВАК Российской Федерации п. 9 Положении о порядке присуждения ученых степеней, утв. от 24 сентября 2013 г. №842, предъявляемым к кандидатским диссертациям, а её автор заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.01 – неорганическая химия.

Адрес: 734003, Республика Таджикистан, г. Душанбе, проспект Рудаки, 121

Телефон: (+992)935-07-55-58;

E-mail: Isokhon@mail.ru

Официальный оппонент: Заведующий кафедрой «Общая и неорганическая химия», Таджикского государственного педагогического университета им. С. Айни, кандидат химических наук по специальности 02.00.01 – неорганическая химия

Низомов Исохон Мусоевич



Подпись заведующий кафедрой «Общая и неорганическая химия», химического факультета ТГПУ им. С. Айни к.х.н., Низомова И.М. заверяю:

Начальник управления кадров ТГПУ им. С. Айни Назаров Д.



«26» 10 2018 г.