

О Т З Ы В

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

Комплексные соединения и двойные соли фторидов 3d-переходных металлов со степенью окисления +2 и +3 обладают уникальными структурными, оптическими, магнитными, электрическими и акустическими свойствами. Они являются хорошими магнитными средствами для установления электронных структур соединений, «мягкими» фторирующими агентами при селективном синтезе фторорганических соединений. Особо следует отметить возрастание интереса и применения фторидов переходных элементов как сенсibiliзирующих и активных материалов, подобных по чистоте лазерам. Кроме того, на основе пьезо-, пиро-, сегнето-, ферроэлектрических и ферроэластичных свойств этих соединений создаются многие виды микросистем для электронной индустрии. Это новые виды детекторов памяти, инфракрасные детекторы, электронно – оптические модуляторы и дисплеи. Поэтому указанные соединения довольно широко применяются в различных областях современной науки и техники, привлекают внимание большого количества исследователей, а научные изыскания в этом направлении являются актуальными.

Существующие методы синтеза двойных солей и комплексных соединений фторидов 3d-переходных металлов (II,III) твердофазным способом являются трудоёмкими и имеют много сопутствующих побочных продуктов. Наиболее современными и эффективными являются в использовании безводных материалов, не имеющих кислородных примесей.

В этой связи, диссертационная работа Охуновой Умеды Рахматджоновны посвящена изучению условий синтеза безводных материалов, совершенствованию существующих методов, разработке новых

доступных способов получения более чистых комплексных соединений и бинарных фторидов марганца, кобальта, никеля, цинка, меди (II), фторидов железа, хрома(III), и имеет большую теоретическую, а также важную практическую значимость.

Новизна работы.

- Впервые исследованы системы фторидов 3d-переходных металлов (II,III) – фториды щелочных металлов – муравьиная кислота;
- установлено, что в системах с участием фторидов 3d-переходных металлов (II) образуются соответствующие сольватированные фториды, трифторометаллы (II) щелочных металлов и фазы переменного состава;
- в системах с участием железа (III) и хрома (III) установлено образование трисольватов соответствующих фторидов, пента- и гексафторометаллатов (III) щелочных металлов;
- изучено термическое разложение выделенных гидратированных фторидов и комплексных фторидов 3d- металлов (II,III).
- разработаны способы получения безводных фторидов 3d - металлов (II,III) и фторометаллатов (II) калия и рубидия.

Диссертационная работа выполнена согласно плану НИР кафедры общей химии и методики её преподавания Худжандского государственного университета им. академика Б. Гафурова «Исследование взаимодействия фторидов щелочных металлов с фторидами 3d-переходных металлов (II,III) в муравьинокислой среде» (№ 5 от 4.01 2011).

Личный вклад автора состоит в анализе литературных данных, планировании и проведении теоретических и экспериментальных исследований, обработке, обобщении и анализе полученных результатов, формулировании выводов, подготовке и публикации научных статей, апробации на международных и республиканских конференциях.

Диссертационная работа Охуновой Умеды представляет собой рукопись, изложенную на 120 страницах компьютерного набора, состоит из

введения, 4-х глав, выводов, списка цитируемой литературы, который включает 132 наименования, и приложения из 21 таблиц.

Во введении обоснована актуальность темы диссертационной работы, сформулированы цели и задачи исследования. Отражены научная новизна, практическая значимость, публикации, апробация работы, личный вклад автора, структура и объем работы.

В первой главе изложены литературные данные по синтезу и физико-химическим свойствам фторидов 3d-переходных металлов (II,III) и их фторокомплексов в растворе и расплаве.

Вторая глава. Синтез фторидов 3d- переходных металлов (II, III). Фториды 3d-переходных металлов (II,III) синтезировали растворением соответствующих свежесоздаваемых гидроксокарбонатов во фтороводородной кислоте. Гидроксокарбонаты получены взаимодействием карбоната аммония с нитратами или хлоридами этих металлов. Перед использованием исходные вещества были тщательно очищены, так как это направлено на обеспечение необходимой препаративной чистоты и изыскание способов синтеза особо чистых веществ. Синтезированные гидроксокарбонаты растворяли в избытке 40 % фтористоводородной кислоты, а полученные фториды сушили до постоянного веса, проводили анализ на содержания марганца, кобальта, никеля, меди, цинка, хрома, железа и фтора. Результаты химического анализа показали, что фториды имеют состав $MF_2 \cdot 4H_2O$, где: $M = Mn, Co, Ni, Zn$; $CuF_2 \cdot 2H_2O$ и $MF_3 \cdot 3H_2O$, где: $M = Cr, Fe$.

Синтез безводных фторидов 3d – переходных металлов (II,III) и трифторометаллатов (II) калия и рубидия проводили в специальном реакторе в среде муравьиной кислоты, твердую фазу выделяли декантацией, сушили под инфракрасным излучателем при 100 – 110 °С. Химический анализ состава полученных фторидов показал, что таким методом можно получать конечные продукты в мелкодисперсном, безводном виде. Выход основного компонента составляет 98-99 % от теоретического.

Трифторометаллаты (II) калия и рубидия получали идентично. Результаты химического, рентгенофазового и полуколичественного спектрального анализов показывают, что полученные продукты являются чистыми и не содержат кислородных примесей.

Третья глава. Исследование взаимодействия в системах с участием фторидов 3d - переходных металлов и щелочных металлов в среде муравьиной кислоты. Эта часть работы имеет большое значение для развития общей теории растворов, так как характер растворимости фторидов 3d-переходных металлов в муравьиной кислоте обладает значительным своеобразием, в ней можно проводить реакции обратимые в других растворителях, либо вообще не протекающие. В этой главе приведены результаты исследования взаимодействия фторидов 3d – переходных металлов (II, III) с фторидами щелочных металлов в среде муравьиной кислоты при температуре 25 °С. По методу «остатков» Схрейнемакенса и аналитической экстраполяции экспериментальных данных определены химический состав образующейся в системах твердой фазы.

Проведенные исследования позволили впервые выявить следующие закономерности:

- с уменьшением ионного радиуса 3d-переходного металла в степени окисления +2 способность к дегидратации и комплексообразованию уменьшается от фторида марганца (II) к фториду цинка (II), к сольватации – увеличивается, а в случае с металлами степени окисления +3 способность к дегидратации и комплексообразованию уменьшается от фторида железа (III) к фториду хрома (III), к сольватации - увеличивается;
- при одинаковом анионе с уменьшением ионного радиуса щелочного металла способность к высаливанию уменьшается от фторида калия к фториду цезия;
- при одинаковом внешнесферном катионе в зависимости от ионного радиуса 3d – переходного металла (II,III) увеличивается растворимость их

фторидов, а способность к высаливанию уменьшается от фторида марганца (II) фториду цинка (II), от фторида хрома (III) к фториду железа (III).

Четвёртая глава. Изучена термическая устойчивость синтезированных гидратированных фторидов 3d-переходных металлов (II). Термическое поведение изученных систем идентичны. Разница заключается только в температурах дегидратации.

Основными продуктами обезвоживания гидратов фторидов марганца (II), кобальта (II), никеля (II) и цинка (II) являются безводные фториды с незначительными примесями соответствующих оксифторидов или оксидов. Гидратированные фторид меди (II), хрома (III) и железа (III) претерпевают глубокий пирогидролит и остаются в виде оксидов. Результаты исследований позволили выявить определенные закономерности в изменении свойств в ряду от гидрата фторида марганца (II) к гидрату фторида цинка (II).

В ИК – спектрах всех изученных соединений полосы поглощения деформационного и валентного колебаний воды появляются в областях 1640-1665 см^{-1} и 3330-3400 см^{-1} , соответственно. Смещение полос поглощения деформационного колебания в высокочастотной области в низкочастотную свидетельствует о наличии сильной водородной связи типа $\text{O} - \text{H} \cdots \text{F}$. Полосы поглощения в области 450-550 см^{-1} обусловлены валентными колебаниями $\text{M} - \text{F}$ связей. Появление плеча при 400-410 см^{-1} обусловлено небольшим снятием вырождения валентного колебания связи $\text{M} - \text{F}$ под влиянием кристаллического поля решетки и водородной связи.

Кроме того, в этой главе приведены результаты термического исследования бинарных фторидов и фторкомплексов 3d – переходных металлов (II, III). На дериватограммах трифтороманганата (II) калия наблюдается нечеткий эндоэффект в интервале температур 50 - 110 $^{\circ}\text{C}$, что является результатом удаления адсорбированной муравьиной кислоты. Экзоэффект при 320-350 $^{\circ}\text{C}$ соответствует сгоранию паров муравьиной кислоты. Термическое поведение дисольватов фторидов кобальта (II), никеля

(II), меди (II) и цинка и их фторорметаллов (II) щелочных металлов идентичны.

ИК – спектры сольватов фторидов 3d – переходных металлов (II, III) и их фторометаллов (II, III) щелочных металлов имеют полосы поглощения в области 450- 475 см^{-1} (валентные колебания M–F связей) и слабые плечи в интервале 405-410 см^{-1} .

Широкие интенсивные полосы поглощения в интервале 2800–3200 см^{-1} относятся к валентным колебаниям OH – группы. Полосы поглощения в областях 1350 – 1390 см^{-1} и 1560–1590 см^{-1} отвечают симметричным и антисимметричным валентным колебаниям карбонильной групп C=O, соответственно. Полосы поглощения неионизированной карбоксильной группы – COOH проявляются при 1685–1690 см^{-1} .

Диссертационная работа Охуновой У.Р. **соответствует паспорту специальности 02.00.01 – неорганическая химия**, так как посвящена изучению химических превращений и свойств сложных многокомпонентных систем, согласно п. 1 - фундаментальные основы получения объектов исследования неорганической химии, (во второй главе работы, имеются данные о синтезе гидратированных и безводных фторидов марганца (II), кобальта (II), никеля (II), меди (II), цинка (II), хрома (III) и железа (III)), безводных фторометаллатов (II) рубидия, калия в среде муравьиной кислоты; п. 4-реакционная способность неорганических соединений (глава 3 диссертации, экспериментальные данные по взаимодействию фторидов марганца (II) кобальта (II), цинка (II), никеля (II), меди (II), хрома (III) и железа (III) с фторидами калия, рубидия и цезия в среде муравьиной кислоты; п. 5 - взаимосвязь между составом и свойствами неорганических соединений (главы 2, 3 диссертации, свойства всех неорганических соединений - компонентов изученных систем зависят от их состава, глава 4 термические и ИК спектральные свойства фторометаллатов (II,III), а также щелочных металлов зависящие от их состава).

Полученные диссертантом результаты позволили объяснить характер взаимодействия исходных веществ, определить состав и фазообразование в изученных системах, разработать более доступные методы синтеза безводных фторидов не имеющие кислородных примесей.

При выполнении исследований соискателем сделан большой объем расчетных и экспериментальных работ. Полученные результаты являются новыми и завершенными, выводы сформулированы аргументировано. Основные положения диссертационной работы отражены в автореферате, а её материалы прошли очень большую апробацию, сделаны доклады на международных и республиканских конференциях, опубликовано 13 статей, в том числе 6 статей в журналах, рекомендованных ВАК РФ и 7 тезисов докладов. Все опубликованные работы, действительно, отражают основное содержание диссертации. Работа написана хорошо, понятно, оформлена аккуратно.

При чтении диссертационной работы и автореферата возникли следующие замечания и пожелания.

1. ИК-спектроскопические данные гидратированных фторидов 3d-переходных металлов, представленные в четвертой главе диссертации, не подкреплены соответствующими рисунками или таблицами.
2. Дериватограммы кристаллогидратов дифторидов Mn, Co, Ni Zn (стр. 60 - 62) характеризуются наличием одного эндозффекта в области температур 45 - 170 °С, и почти идентичны. В диссертации можно бы привести в качестве примера лишь одну дериватограмму.
3. Выводы диссертанта об отнесении синтезированных соединений к двойным и комплексным соединениям имеет дискуссионный характер.
4. В автореферате и диссертации имеются грамматические и технические ошибки.

Перечисленные замечания несколько не снижают теоретическую и высокую практическую значимость выполненной работы. Диссертационная

работа Охуновой У.Р. представляет собой завершённое научное исследование, а полученные результаты, без сомнения, достоверны.

По своему объёму, содержанию, актуальности и теоретической, а также практической значимости работа **Охуновой Умеды Рахматджоновны** отвечает критериям п. 9 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного Постановлением Правительства РФ 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: 734025, Республика Таджикистан, г. Душанбе, пр. Рудаки, 17, химический факультет, Таджикский национальный университет

E-mail: muboshira09@mail.ru; **Телефон:** (+992)918769070

Д.х.н., профессор кафедры физической
и коллоидной химии Таджикского
национального университета



Рахимова Мубаширхон

Подпись д.х.н., профессора кафедры физической и коллоидной химии
химического факультета ТНУ Рахимовой Мубаширхон

заверяю:

Начальник управления кадров ТНУ



Тавкиев Эмомали