

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертацию **Файзуллоева Эркина Фатхуллоевича** на тему: «**Процессы образования гидроксокомплексов железа(III)**», представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 – физическая химия

Исследование процессов комплексообразования металлов с различными органическими лигандами показало образование стабильных координационных соединений различного состава, в том числе смешаннолигандных гидроксокомплексов, проявляющих биологическую активность. Такие комплексы являются основой для получения лечебных препаратов и микроудобрений, а также фармакологической, косметической продукции. При определении устойчивости данных комплексов и осуществлении термодинамических расчетов химических равновесий необходимо знание состава, констант устойчивости гидроксокомплексов.

Гидроксидные соединения железа обладают различными физико-химическими свойствами, что объясняется большим разнообразием и строением их модификаций. Кроме того, это несомненно связано с тем, что этот элемент в своих соединениях проявляет большой ряд степеней окисления. Железо кроме наиболее распространенных и устойчивых соединений железа (II) и (III), образует химические соединения со степенью окисления +4, +5, +6 и даже +8. Однако, недостаточно изучены процессы образования гомо- и гетерополиядерных гидроксокомплексов, полностью не выяснены их природа, свойства, состав и механизмы формирования в процессе гидролиза металл-ионов в сложных средах, при совместном присутствии в растворах различных анионов, катионов. Полностью отсутствуют данные, характеризующие эти процессы при различных ионных силах растворов.

Диссертационная работа Файзуллоева Эркина Фатхуллоевича посвящена исследованию процессов образования гидроксокомплексов

железа(III) и анализу основных закономерностей протекания этих явлений в системах Fe(II)-Fe(III)-MA-H₂O методом окислительного потенциала в широком интервале ионных сил раствора.

Исходя из изложенного, не вызывает сомнения **актуальность рецензируемой диссертационной работы.**

Достоверность и научная новизна полученных в работе результатов заключаются в получении с высокой точностью экспериментальных данных, их критическом анализе с учетом методов математической статистики, в согласованности выводов с теоретическими и экспериментальными результатами.

Впервые методом окислительного потенциала Кларка-Никольского исследованы процессы гидроксильного комплексообразования железа(III) в окислительно-восстановительной системе Fe(III)-Fe(II)-Na(H)Cl-H₂O при различных ионных силах раствора. Показано, что в небольшом интервале pH растворов (1,8–3,0), сосуществуют три мономерный и димерный комплексы Fe(III) различной устойчивости.

Впервые установлено, что при увеличении концентрации фонового электролита в ряду Cl⁻-NO₃⁻-ClO₄⁻ процесс гидролиза возрастает. Выявлено влияние природы катиона в ряду Li⁺-Na⁺-K⁺ на процесс гидролиза железа(III) и устойчивость гидроксокомплексов.

Установлено влияние ионной силы раствора на процессы образования гидроксокомплексов Fe(III) и их устойчивость. Выведены уравнения зависимости констант гидролиза четырех гидроксоформ железа(III) от ионной силы раствора.

Для изученных равновесий составлены химические модели процессов образования гидроксокомплексов железа(III), для термодинамических расчетов использованы различные компьютерные программы.

Теоретическая и практическая значимость полученных результатов. Полученные расчетным путем термодинамические константы могут быть использованы как справочные данные специалистами химиками.

При исследовании процессов образования моно- поли-, гетероядерных, моно- и гетеровалентных координационных соединений железа с различными лигандами гидролитические равновесия всегда сопутствуют комплексообразованию. При осуществлении термодинамических расчетов возникает необходимость учета констант гидролиза железа в различных средах, которые можно взять из данной диссертации.

Научные исследования, проведенные диссертантом и результаты, изложенные в представленной работе, выполнены на кафедре физической и коллоидной химии, лаборатории «Физическая химия гомогенных равновесий» им. Х.М. Якубова отдела «Физическая химия» НИИ Таджикского национального университета в соответствии с научными направлениями «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 представленной диссертационной работы и полученного автором патента внедрены в учебный процесс кафедры физической и коллоидной химии Таджикского национального университета и используются при чтении специальных курсов, выполнении курсовых, дипломных и исследовательских работ студентами и соискателями.

Диссертационная работа Файзуллоева Э.Ф. состоит из введения, 3 глав, заключения, выводов, списка цитируемой литературы, включающего 146 наименований, изложена на 132 страницах, экспериментальная часть работы включает 20 рисунков, 19 таблиц.

Во введении обоснованы актуальность темы исследования, выбор объектов, сформулированы цель и задачи исследования, показана научная новизна и практическая значимость диссертационной работы, приведены основные положения, выносимые на защиту.

В первой главе приведен обзор литературных данных об основных работах в области изучения и исследования гидроксосоединений железа, их свойства и аспекты применения. Отмечено, что гидроксидные соединения железа - уникальные системы. Они обладают различными физико-химическими свойствами, что объясняется большим разнообразием и строением их модификаций. Гидроксидные и оксидные соединения железа изучены большим числом исследователей в различных областях знания, от микробиологии до химической технологии и химии. Выявлено, что наиболее детально и широко железосодержащие системы изучены в кислых и нейтральных средах, в которых ионы железа (Fe^{3+}) сильно подвержены гидролизу и формированию оксо-, гидроксосоединений. При различных условиях, как показано рядом исследований, могут формироваться труднорастворимые соединения железа, являющиеся нанодисперсными. Сопоставлены полученные и литературные данные о состоянии ионов железа(III) и железа(II) в растворе. Полученные экспериментальным путем пределы границ диапазонов рН, очевидно, непосредственно взаимосвязаны с изменением степени гидролиза и реакционной способности гидроксоаквакомплексов двух- и трехвалентного железа. В зависимости от рН ионы двухвалентного железа в водных растворах присутствуют в виде гидроксоаквакомплексов (ГАК). Приведена теория и применение окислительной функции Юсупова З.Н. в исследовании равновесий образования координационных соединений.

Во второй главе описана методика проведения потенциометрического эксперимента и применения окислительной функции Юсупова для расчетов констант образования гидроксокомплексов железа(III) и гидролиза. Приведены уравнения окислительного потенциала и окислительной функции Юсупова. Коротко описаны использованные в работе приборы для определения рН и измерения ЭДС гальванических элементов.

Приведены формулы расчета степеней накопления (мольные доли) координационных соединений и кривая их распределения по шкале рН.

Изучено гидроксильное комплексообразование в модельной системе Fe(III)–Fe(II)–Na(H)Cl–H₂O. На основании совместного анализа тангенсов угла наклона экспериментальных зависимостей окислительного потенциала φ от pH, pC₀, pC_T определены составы образующихся гидроксокомплексов железа и составлена химическая модель гидроксильного комплексообразования. Рассчитаны значения степеней накопления, построены диаграммы распределения гидроксокомплексов Fe(III). Выявлено, что максимальная степень накопления приходится на комплекс состава $[\text{Fe}(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_4]^+$ и составляет 39 % при pH 2,7.

В третьей главе обсуждены процессы комплексообразования в системах Fe(III)–Fe(II)–Na(H)ClO₄–H₂O и Fe(III)–Fe(II)–Na(H)NO₃–H₂O, а также влияние аниона солевого фона на процесс гидролиза железа(III) в широком интервале ионных сил раствора (от 0,1 до 3,0 моль/л) при температурах 298,16 и 308,16 К. Установлен точный состав наиболее вероятных форм гидроксокомплексов Fe(III), образующихся в этих системах, вычислены константы гидролиза, определены области их доминирования. Методом последовательного приближения теоретической кривой окислительной функции с экспериментальной по программе Excel определены истинные значения констант гидролиза железа. Константы гидролиза были обработаны статистически с помощью программы SigmaPlot 10.0. Показано, что в небольшом интервале pH растворов (1,8–3,0) сосуществуют несколько мономерных и димерный гидроксокомплекс железа(III). Определена зависимость устойчивости гидроксокомплексов железа(III) от ионной силы раствора.

Диссертационная работа Файзуллоева Э.Ф. представляет собой **завершенное научное исследование**. Диссертантом выполнена значительная экспериментальная работа с применением современных физико-химических методов исследования.

Однако, при чтении диссертационной работы и автореферата Файзуллоева Э.Ф. возникли следующие **замечания**.

1. В работе отмечается, что наряду с мономерными комплексами, образуется димерный комплекс. Хотя степень образования димера небольшая, тем не менее, без его учета нельзя достичь хорошего совпадения между теоретической и экспериментальной окислительными функциями. Однако, сведения о свойствах и структуре данного комплекса в диссертации и автореферате отсутствуют.
2. Общее уравнение образования ассоциатов с катионом трехвалентного железа повторяется на стр. 90, 108 и 111.
3. В диаграммах распределения гидроксокомплексов Fe (III) во всех системах Fe(III)–Fe(II)–МА–Н₂O степень накопления комплексов типа $[\text{Fe}(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_4]^+$ и $[\text{Fe}(\text{OH})_3(\text{H}_2\text{O})_3]^0$ увеличивается, однако, уменьшение степени накопления этих комплексов не показано, как это обычно отражают в диаграммах распределения.

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

Основные положения диссертационной работы отражены в автореферате, а опубликованные материалы, несомненно, отражают основное содержание диссертации.

В соответствии с требованиями действующих постановляющих документов, **ГОСТ Р 7.0.11—2011** в формулировке «Цели работы» в диссертации не содержит указания на диапазон изучаемых концентраций (10^{-4} – 10^{-3} моль/л).

Использованные научные источники, состоящие из 146 наименований оформлены в соответствие с требованиями **ГОСТ 7.1-2003 Библиографическая запись. Структура и правила оформления.**

По актуальности, научной новизне, обоснованности выводов, достоверности, научной и практической значимости результатов диссертационная работа удовлетворяет **критериям и. 9-14** «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденным постановлением

Правительства Российской Федерации № 842 от 24 сентября 2013 г., и автор рецензируемой работы – **Файзуллоев Эркин Фатхуллович** заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 – физическая химия.

Официальный оппонент,
Баротов Бахтиёр Бурхонович
кандидат технических наук,
02.00.04-физическая химия
734025, г. Душанбе, ул. С.Шерози 27 кв. 25,
bakhtik-agency@mail.ru
заведующий научно-исследовательским
отделом Агентства по ядерной и радиационной
безопасности АН РТ



Б.Б. Баротов



*Подпись Б.Б. Баротова заверено.
Нач. отдела кадров АЯРБ АН РТ
Мамышева Е.Ю
Иванова*