

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертацию

Насруллаевой Диляфруз Хикматуллоевны

на тему: «Модельный синтез и термодинамические характеристики боро- и алюмогидридов металлов» по специальности 02.00.04 – физическая химия на соискание учёной степени кандидата химических наук

Химия гидридных соединений представляет интересную область современной химии и в теоретическом и в прикладном аспекте. В научном плане – это возможности водорода проявлять различные типы химической связи и быть чувствительным индикатором на малейшие изменения в свойствах атомов-партнёров в виде катионов и анионов различных составов. В прикладном аспекте гидриды находят широкое применение в различных областях современной химии и химической технологии – как высокоселективные катализаторы и восстановители в тонком органическом синтезе, в получении особо чистых веществ, как энергоёмких компонентов твёрдого топлива для летательных аппаратов.

Диссертация Насруллаевой Диляфруз Хикматуллоевны посвящена поиску оптимальных условий и механизма процесса синтеза и определению термодинамических свойств гидридных соединений боро- и алюмогидридов элементов IA, IIА и лантаноидов. Актуальность данной темы диссертации не вызывает сомнения, так как решённые в работе задачи и полученные результаты создают научную основу для раскрытия роли водорода и гидридных анионов в природе химической связи. Полученные сведения способствуют более широкому использованию изученных гидридных соединений в практических целях.

Диссертационная работа Насруллаевой Д.Х. изложена на 117 страницах компьютерного набора, содержит 36 таблиц и 17 рисунков. Работа состоит из введения, четырёх глав, заключения, выводов и списка использованной литературы (223 наименования).

Во введении приведена актуальность выбранной темы диссертации, обоснованы цель и конкретные задачи, решение которых необходимы для достижения поставленной цели. Отмечается научная и практическая значимость работы, также основные положения, выносимые на защиту. Приведены сведения о публикациях результатов работы и их апробации на научных конференциях различного уровня. Отмечен личный вклад диссертанта в работе.

В **первой главе** работы проведён анализ научной литературы по синтезу, физико-химическим и термодинамическим свойствам боро- и алюмогидридов щелочных, щелочноземельных металлов и лантаноидов. В результате сделано обоснованное заключение о недостаточности сведений по раскрытию механизма процесса синтеза гидридных соединений и роли **отдельных компонентов** системы в термохимическом балансе комплексных боро- и алюмогидридных соединений, особенно, для соединений лантаноидов. Сделано заключение и на его основе обоснованы задачи диссертационной работы.

Во **второй главе** обобщены сведения термодинамического обоснования процесса синтеза бинарных и комплексных боро- и алюмогидридов щелочных, щелочноземельных металлов и лантаноидов. Рассмотрены возможные типы кривых зависимостей давления пара от температуры (барограммы) при термическом разложении гидридных соединений. По характеру этих кривых сделано заключение о механизме протекающих процессов в конденсированной фазе. Проведён системный анализ термодинамических характеристик комплексных соединений щелочных и щелочноземельных металлов.

Третья глава посвящена подробному анализу роли термодинамических функций, в частности, энергии кристаллической решетки для установления термодинамической устойчивости кристаллических соединений. Показана возможность определения природы химической связи комплексных боро- и алюмогидридных соединений по разности энергий кристаллической решетки, рассчитанных по уравнению Капустинского А.Ф. и циклу Борна-Габера. Полуэмпирическими методом Полуэктова Н.С. и расчётными методами

определенены энергии кристаллической решётки алюмо- и борогидридов, также газообразных ионов лантаноидов. Составлен термохимический цикл Борна-Габера образования борогидридов лантаноидов. Установлены закономерности изменения указанных характеристик этих соединений в зависимости от природы лантаноидов с проявлением тетрад-эффекта.

В четвертой главе описаны особенности работы с гидридными соединениями, исходные вещества, химические методы анализа полученных гидридов. Приведены способы получения гидрида алюминия, алюмогидрида лития и борогидридов некоторых лантаноидов механохимическим методом. Разработана и апробирована математическая модель ступенчатого «шагающего» механизма для синтеза гидрида алюминия, алюмогидрида лития и борогидридов лантаноидов.

Цель диссертационной работы достигнута в результате решения поставленных задач, которые позволили сформулировать научно обоснованные положения, выносимые на защиту по определению оптимальных условий получения гидридных соединений, по разработке и осуществлению модельного синтеза гидрида алюминия, алюмогидрида лития и борогидридов некоторых лантаноидов механохимическим методом. Раскрыт ступенчатый аутоинициирующий механизм получения гидридных соединений. Разработана принципиальная технологическая схема процесса синтеза гидрида алюминия.

Хорошее совпадение справочных и определённых диссертантом полуэмпирическим методом величин энталпии образования газообразных ионов лантаноидов (III) (особенно для лантаноидов иттриевой подгруппы), также другие термодинамические характеристики боро- и алюмогидридов элементов IA, IIA и лантаноидов указывает на правомочность использованных экспериментальных и расчётных методов и достоверность полученных результатов.

Научная новизна работы заключается:

- в определении аутоинициирующего механизма процесса синтеза гидрида алюминия, алюмогидрида лития и борогидридов лантаноидов;

- в составлении цикла Борна - Габера для борогидридов лантаноидов и определении энергии кристаллической решетки боро- и алюмогидридов лантаноидов;
- в установлении закономерности изменения термодинамических характеристик газообразных ионов лантаноидов, боро- и алюмогидридов лантаноидов с проявлением тетрад-эффекта;
- в выводе о наличии доли ковалентной природы химической связи в борогидридах при доминирующем характере ионной связи.

Полученные результаты термодинамических характеристик боро- и алюмогидридов элементов IA, IIА и лантаноидов имеют фундаментальное значение и пополнят банк термодинамических величин химических веществ новыми данными. Установленные закономерности изменения термодинамических характеристик создают научную основу по подбору оптимальных условий проведения технологических процессов с применением гидридных соединений в качестве высокоселективных катализаторов в синтетической химии, при получении материалов с заранее заданными свойствами или в других целях.

Диссертация Насруллаевой Д.Х., представленная к публичной защите, является завершённой научно-квалификационной работой. По теме диссертации опубликовано 20 научных трудов, в том числе 6 в рецензируемых журналах, рекомендованных ВАК РФ. Автореферат и выводы отражают содержание диссертационной работы.

Диссертационная работа выполнена на высоком научном уровне и вносит заметный вклад в развитие физической химии и соответствует паспорту специальности 02.00.04 – физическая химия (химические науки) по следующим пунктам: п.2 – экспериментальное определение термодинамических свойств веществ, расчёт термодинамических функций простых и сложных систем – (при термодинамическом обосновании процесса синтеза гидридов металлов – разделы диссертации 2.3-2.5, 3.1-3.4, стр. 42-54); п.4 - теория растворов, межмолекулярные и межчастичные взаимодействия –

(при синтезе боро- и алюмогидридов металлов механохимическим методом – разделы диссертации 4.1-4.7, стр. 69- 92); п.5 – изучение физико-химических свойств систем при воздействии внешних полей, а также экстремальных условиях высоких температур и давлений – (при оценке давления диссоциации гидридов по значениям термодинамических функций - разделы диссертации 2.1,2.2, стр.33-41); п.7 – механизмы сложных процессов – (автоинициирующий механизм процесса механохимического синтеза алюмогидрида лития, гидрида алюминия и борогидридов лантаноидов – разделы диссертации 4.5-4.7, стр. 71- 92).

В процессе работы с материалами диссертации и автореферата были отмечены следующие замечания и недостатки:

1. В работе отмечается вклад советских (русских) учёных в становление и развитие химии гидридов. Можно было также привести имена зарубежных учёных, внёсших вклад в данную область современной химии.
2. Чем вызвано применение механохимического метода синтеза лишь для гидрида алюминия, алюмогидрида лития и борогидридов лантаноидов?
3. На каком основании сделано заключение о чисто ионном характере химической связи в соединениях европия и иттербия?
4. В автореферате отсутствуют сведения о сольватированных борогидридах лантаноидов;
5. Известно, что по своим физико-химическим свойствам типические элементы IA подгруппы – литий и натрий и их соединения отличаются от аналогичных соединений элементов подгруппы калия. В работе не приведены сведения о возможности проявления таких отличий в свойствах гидридных соединений.

Эти замечания не носят принципиальный характер и не снижают научный уровень рассматриваемой диссертационной работы.

Рецензируемая диссертационная работа по объёму поставленных задач, уровню их решения, актуальности и научной новизне удовлетворяет требованиям ВАК Российской Федерации, предъявляемым к кандидатским диссертациям (п.9 «Положения о порядке присуждения учёных степеней», утверждённого постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013г. №842), а её автор Насруллаева Диляфруз Хикматуллоевна заслуживает присуждения учёной степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 – физическая химия.

Официальный оппонент
Шерматов Нурмахмад,
доктор технических наук,
02.00.04-физическая химия

Адрес: 743025, г. Душанбе, ул. Рудаки 17
Тел.: 904027307; E-mail: shermatov1947@mail.ru
Таджикский национальный университет,
профессор кафедры вычислительной
математики и механики



Н. Шерматов

Подпись д.т.н., профессора Шерматова Н. заверяю.

Начальник УК и СЧ ТНУ



Тавкиев Эмомали Ш.

«18» ноябрь 2016 г.