

**«УТВЕРЖДАЮ»**

Ректор Таджикского  
государственного педагогического  
университета им. С. Айни  
академик АН РТ Салими Н.Ю  
« 18 » 2016 г



**ОТЗЫВ**

ведущей организации на диссертационную работу

Насруллаевой Дилафруз Хикматуллоевны на тему:

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

Гидридные соединения находят все более широкое применения в современной химии и химической технологии при получении особо чистых веществ, в качестве высокоселективных катализаторов при тонком органическом синтезе и как эффективных компонентов твердого ракетного топлива.

Диссертационная работа Насруллаевой Д.Х. посвящена актуальной проблеме химии гидридных соединений - разработке и определению оптимальных условий синтеза борогидридов лантаноидов механохимическим методом, разработке математической модели программированного синтеза алюмогидрида лития, гидрида лития и борогидридов лантаноидов, определению термодинамических характеристик борогидридов лантаноидов и установлению закономерности изменения этих свойств борогидридов в зависимости от природы лантаноидов.

В результате анализа литературных сведений, посвященных синтезу и физико-химическим свойствам боро - и алюмогидридных соединений автором сделано обоснованное заключение, что при синтезе борогидридов лантаноидов в растворах с участием органических растворителей процесс протекает ступенчато и образуются конечные продукты в сольватированном виде или загрязнённые хлором. В энергетическом аспекте имеются единичные работы, посвященные термохимическому балансу образования комплексных

боро- и алюмогидридных соединений элементов IA и IIА подгрупп. Поэтому актуальным являются тематика диссертационной работы, её цель и задачи по получению несольватированных борогидридов лантаноидов, разработке их модельного синтеза, определению энергии кристаллической решетки и ее роли в энергетическом балансе комплексных борогидридных соединений.

Научная новизна диссертационной работы заключается в том, что Насруллаевой Д.Х. удалось грамотно разработать принципиальную технологическую схему и осуществить программируенный процесс синтеза гидрида алюминия, алюмогидрида лития и борогидридов лантаноидов. Установлен сложный, «шагающий» атоиницирующий механизм с образованием на промежуточных стадиях комплексов с двойными катионами или анионами. Количество дозированных реагентов каждого шага соответствует стехиометрию процесса и закономерно связано с полиномами составленными соискателем. С помощью расчётных и полуэмпирических методов определены термодинамические характеристики боро- и алюмогидридов щелочных металлов, также борогидридов лантаноидов.

Полуэмпирическим методом, который учитывает особенности электронного строения ионов лантаноидов, определены величины энталпии образования газообразных ионов лантаноидов и установлена закономерность их изменения в пределах всего ряда исследованных металлов. По составленному циклу Борна – Габера рассчитана энергия кристаллической решетки борогидридов лантаноидов. Взаимосогласованные величины энергии кристаллической решетки борогидридов, полученные двумя независимыми методами – по циклу Борна – Габера и по полуэмпирическому методу свидетельствуют о достоверности результатов.

Поставленные задачи по разработке модельного синтеза гидридных соединений, по составлению цикла Борна - Габера и определению энергии кристаллической решетки борогидридов всего ряда лантаноидов решены и достигнута поставленная цель. Установлена идентичность в закономерностях изменения энергии кристаллической решетки и энталпии образования борогидридов лантаноидов с проявлением «тетрад – эффекта». Соискателем на основании разности величин термодинамических характеристик борогидридов лантаноидов, полученных по уравнению Капустинского и по циклу Борна – Габера, сделан вывод о наличии определённой доли ковалентной связи в этих соединениях, при доминирующей роли ионной связи.

Полученные результаты диссертационной работы Насруллаевой Д.Х. имеют фундаментальный характер и важное научно-прикладное значение в пополнение банк термодинамических величин новыми данными, по установлению механизма процесса синтеза гидридных веществ, по научно обоснованному применению гидридных соединений при катализитических процессах и получению сверхчистых металлов и материалов. Достоверность и обоснованность взаимосогласованных результатов и выводов работы подтверждаются применением независимых экспериментальных, полуэмпирических и расчётных методов.

Результаты диссертационной работы опубликованы в пяти научных журналах, рекомендованных ВАК РФ, и широко обсуждены на 12 международных и республиканских конференциях.

Диссертационная работа Насруллаевой Д.Х. состоит из введения, четырех глав, заключения, выводов и списка цитированной литературы. Во введении обоснована актуальность темы, цель и задачи исследования, отражены научная новизна, значимости работы.

**Глава первая** посвящена обзору литературы по данной тематике. Анализ литературных сведений позволили докторантке сделать обоснованное заключение, выявить цель и задачи диссертационной работы, разработать эффективные методы их решения.

**Вторая глава** посвящена термодинамическому анализу процессов синтеза и термической диссоциации простых и комплексных боро- и алюмогидридов элементов IA, IIA и IIIA групп Периодической таблицы химических элементов. Обсуждено влияние энтропийного и энтальпийного факторов на термодинамическую устойчивость гидридных соединений.

**В третьей главе** приведены результаты системного анализа термохимических характеристик газообразных ионов лантаноидов, алюмо- и борогидридов лантаноидов. По уравнению Капустинского рассчитано значение энергии кристаллической решетки алюмогидридов лантаноидов. Неизвестное значение термохимического радиуса комплексного алюмогидрида – иона  $(\text{AlH}_4)^-$  определено по методами разностей Киреева В.А. и сравнительного анализа сходных соединений М.Х. Карапетяна с одинаковыми анионами – боро – и алюмогидридов щелочных металлов. По составленному циклу Борна-Габера определены энергии кристаллической решетки борогидридов лантаноидов. Установлены закономерности изменения энергии кристал-

лической решетки алюмо - и борогидридов лантаноидов в зависимости от природы металла.

В четвертой главе приведены особенности работы с гидридными соединениями, оптимальные условия получения борогидридов лантаноидов механохимическим методом, результаты опытов по получению алюмо-гидридов щелочных металлов. Приведены результаты программированного синтеза гидрида алюминия, алюмогидрида лития и борогидридов лантаноидов. На основе модельного синтеза разработана принципиальная технологическая схема получения гидрида алюминия.

Следует отметить, что докторанткой успешно применены различные расчетные и полуэмпирические методы для определения термодинамических характеристик гидридных соединений. Научная новизна заключается в разработке и осуществления программированного синтеза гидридных соединений, в определение оптимальных условий синтеза алюмо – борогидридов механохимическим способом, которые расширяют сырьевую базу получаемых гидридных соединений, способствуют проводить синтез без участия растворителей в чистом виде. Составленный цикл Борна - Габера и определенные величины энергии кристаллической решетки боро – и алюмогидридов лантаноидов и установленная закономерность в изменениях термохимических характеристик борогидридов с проявлением «тетрад- эффекта» позволяют более широкому применению гидридных соединений в различных областях современной химии. Выводы сформулированы аргументировано. Основные положения работы отражены в автореферате докторской диссертации, а опубликованные труды отражают и соответствуют содержанию докторской диссертационной работы. Тема докторской диссертации, её содержание и полученные результаты соответствуют специальности физической химии. Результаты докторской диссертации применяются в научных исследованиях, связанных с получением и применением гидридных соединений, и могут быть использованы при чтении лекций для студентов химических, химико-технологических специальностей (ТНУ, ТТУ им. акад. М.С. Осими, ДГПУ им. С. Айни и других вузов).

Вместе с тем, при чтении докторской диссертации и автореферата возникли следующие замечания:

1. В название докторской диссертации следовало бы вместо слова «металлов» более конкретно указать группу или семейства исследованных металлов.

2. При объяснении актуальности выбранной темы диссертационной работы автор в частности отмечает о необходимости получения особо чистых материалов, однако при ознакомлении с диссертацией невозможно узнать, отвечают ли полученные соединения требованиям, предъявляемым к особо чистым материалам.

3. На наш взгляд проблему программированного синтеза алюмогидрида лития, гидрида алюминия и боргидридов лантаноидов из последних пунктов подразделов задач, решением которых посвящена данная работа и основных положений, выносимых на защиту, следовало бы перенести на первые пункты соответствующих подразделов.

4. Следовало бы более детально раскрыть такой сложный характер закономерности в изменениях термохимических свойств борогидридов лантаноидов в зависимости от природы лантаноидов в пределах группы.

5. Без ущерба на объем и содержание можно было бы объединить выводы 1 и 2 диссертационной работы, тем самым сократив их количество на один пункт.

6. В тексте диссертации и автореферата встречаются грамматические и технические погрешности.

Однако, сделанные замечания нисколько не умаляют основные достоинства выполненной диссертационной работы.

В целом, диссертационная работа Насруллаевой Д. Х. представляет завершенную научную работу, вносящей существенный 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); п.4.-теория растворов, межмолекулярные и меж частичные взаимодействия – (при синтезе боро- и алюмогидридов металлов механохимическим методом – разделы диссертации 4.1-4.5.3); 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).

Это даёт основание присудить соискателю учёную степень по специальности 02.00.04 – физическая химия (химические науки)

По своему научному уровню, содержанию и объёму диссертационная работа отвечает критериям пунктов 9-14 Положения о порядке присуждения учёных степеней, утверждённого Постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013г. №842, предъявляемым к кандидатским диссертациям. Автор диссертационной работы Насруллаева Диляфруз Хикматуллаевна заслуживает присуждения ей искомой учёной степени кандидата химических наук по специальности 02.0.04 – физическая химия.

Отзыв обсужден и утверждён на заседании кафедры «Общая и неорганическая химия» Таджикского государственного педагогического университета имени С. Айни, протокол № 3 от 17. 11 2016 г.

Заведующий кафедрой  
«Общая и неорганическая химия»  
Таджикского государственного  
педагогического университета имени С. Айни,  
кандидат химических наук,



Низомов И

Профессор кафедры  
«Общая и неорганическая химия»  
Таджикского государственного  
педагогического университета  
имени С. Айни, д.х.н., профессор



Солиев Л.

Подписи заведующей кафедры «Общая и неорганическая химия», к.х.н., доцента Низомова И.М. и профессора Солиева Л. заверяю.

Начальник отдела кадров Таджикского  
государственного педагогического  
университета им. С. Айни



Каримова М.