



МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РЕСПУБЛИКИ ТАДЖИКИСТАН

ТАДЖИКСКИЙ ТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ  
имени академика М.С. Осими

734042, Душанбе, проспект академиков Раджабовых, 10, Тел.: (992 37) 221-35-11, Факс: (992 37) 221-71-35, E-mail: ttu@ttu.tj, Web: www.ttu.tj

от 26 10 2018г. №27/1304

« У Т В Е Р Ж Д А Ў »

Ректор Таджикского технического  
университета им. акад. М.С. Осими,  
доктор профессор, член-корр. АН РТ  
**Одиназода Х.О.**



октября 2018 г.

О Т З Ы В

ведущей организации 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

Диссертационная работа Охуновой Умеды Рахматджоновны, является результатом обобщения многочисленного экспериментального материала по исследованию процессов взаимодействия между фторидами 3 d - переходных металлов и щелочных металлов в муравьинокислой среде. Работа приставляет собой одной из интенсивно развивающейся направлений химической науки по получению новых материалов на основе бинарных и комплексных фторидов 3 d - переходных металлов.

В химии фторидов 3 d - переходных металлов в настоящие времена имеются много нерешенных вопросов. В частности в литературе практически

не имеются сведения о способах получения безводных комплексных фторидов этих металлов в растворе. Также не исследованными остаются продукты взаимодействия бинарных фторидов переходных металлов с фторидами щелочных металлов в муравьинокислой среде.

В связи с этим, решение поставленных в работе задач по исследованию систем в среде органического растворителя – муравьиной кислоты, разработка способов синтеза бинарных и комплексных фторидов 3d - переходных металлов, исследование их физико-химических свойств их практического использования является актуальной научной задачей.

**Научная новизна работы.** Впервые исследованы системы фториды 3d-переходных металлов (II,III) – фториды щелочных металлов – муравьиная кислота. Установлено, что в системах с участием фторидов 3d - переходных металлов (II) образуются сольватированные соответствующие 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.

**Структура, содержание и основные результаты работы.** Диссертационная работа состоит из введения, четырех глав и вывода, общим объёмом 120 страниц текста, список использованной литературы включает 132 наименований, рисунков и приложений состоящий из 21 таблиц.

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

**Первая глава** диссертации посвящена обзору литературы. При этом на современном научном уровне обобщены данные литературы по синтезу

бинарных и комплексных фторидов 3d - переходных металлов твердофазным методом. Сделан вывод о том, что процесс взаимодействие фторидов 3 d - переходных металлов с фторидами щелочных металлов в неводных растворителях практически не изучено. В завершении этой главы конкретизированы цели проведенных исследований.

*Вторая глава* диссертации включает экспериментальные данные по синтезу ди- и трифторидов 3 d - переходных металлов, фторометаллатов щелочных металлов. Также в этой главе приведены экспериментальные данные по синтезу безводных трифторометаллатов (II) калия и рубидия не содержащих кислородосодержащих примесей. Проведения экспериментальных работ приставленных в этой главе являются сложными и трудоёмкими. Несмотря на это диссидентанту удалось разработать оптимальные условия синтеза безводных фторометаллатов калия и рубидия использованием муравьиной кислоты в качестве растворителя.

*В третьей главе* представлены данные полученные в результате исследовании фазовых равновесий в среде муравьиной кислоты. На основании тщательно проведенных исследований определены области кристаллизации образуемых соединений. При этом для металлов со степени окисления +2 обнаружено образование комплексных фторидов, в которых центральный атом проявляет координационное число 3. Диссидентанту на основании экспериментальных исследований выявлены некоторые закономерности. В частности показано, что при одинаковом внешнесферном катионе в зависимости от заряда и ионного радиуса 3d - переходного металла увеличивается растворимость их фторидов, а способность к высыпыванию уменьшается от фторида марганца к фториду цинка и от трифторида хрома к трифториду железа.

*Четвертая глава* диссертации посвящена физико-химическому исследованию свойств синтезированных ди- и трифторидов 3 d - переходных металлов, фторокомплексов. При этом Охуновой У. удалось разработать оптимальные условия синтеза фторокомплексов 3 d - переходных металлов.

В частности термогравиметрическим методом изучен процесс термического разложения бинарных фторидов 3 d - переходных металлов. При этом диссертанту удалось идентифицировать продукты отдельных стадий термолиза. Установлено что в процессе термолиза фторидов на ряду дегидратации протекает процесс пирогидролиза. Показано, что при одинаковой степени дисперсности с возрастанием заряда ядра и уменьшением ионного радиуса 3d - переходного металла от дифторида марганца к дифториду цинка, и от трифторида хрома к трифториду железа увеличивается температура дегидратации.

Термогравиметрическим методом изучено термическое поведение фторокомплексов 3 d - переходных металлов.

Методом ИК - спектроскопии идентифицированы полосы соответствующим деформационным и валентным колебаниям функциональным группам муравьиной кислоты и валентным колебаниям связи M-F

### ***Научная и практическая значимость работы.***

В результате исследований Охуновой У.Р. получено ряд данных научно практических результатов, к которым могут быть перечислены следующее:

1. Разработан оригинальный способ синтеза комплексных фторидов 3d-переходных металлов;
2. Изучены фазовые равновесия в среде муравьиной кислоте с участием фторидов 3 d - переходных металлов и щелочных металлов;
3. Исследованы физико-химические свойства синтезированных соединений различными методами анализа
4. Установлено ряд закономерностей по влиянию различных факторов на процессы термодегидратации и пирогидролиза

Полученные данные по физико-химическим свойствам фторидов и фторометаллатов щелочных металлов позволяют, расширить информацию о способности фторидов 3 d - переходных металлов к комплексообразованию в неводных средах, смогут, служит справочными данными и быть полезными

специалистам занимающим синтезом, исследованием фторидных материалов, а также студентам изучающий курс неорганической химии.

Синтезированные безводные бинарные и комплексные фториды 3 d - переходных металлов рекомендованы использованию как перспективные магнитные и оптические материалы для уточнения их электронной конфигурации, как мягкие, селективные фторирующие агенты в синтезе фторорганических соединений, как основы для создания инфракрасных детекторов, детекторов памяти, электронно-оптических модуляторов.

Бинарные фториды 3 d - переходных металлов и трифторометаллатов (II) щелочных металлов могут быть применены как активаторы и сенсибилизаторы в перестраиваемых по чистоте лазерам.

Безводные фториды 3 d - переходных металлов и трифторометаллатов (II) щелочных металлов, полученные предлагаемыми способами синтеза можно использовать для выращивания их монокристаллов без применения фторирующего агента в вакууме.

Результаты диссертационной работы Охуновой У.Р., могут быть использованы для синтеза безводных фторидов различных металлов в промышленности.

*Достоверность результатов работы* обеспечено использованием ряда современных независимых физико-химических методов исследования, результаты которых взаимно дополняют друг друга. Все основные выводы работы базируются на огромном экспериментальном материале и обоснованы должным образом.

*По содержанию работы имеются некоторые замечания и пожелания.*

1. Приведённые на третьей главе диссертации и в автореферате треугольники, должны быть равносторонними. К сожалению, в представленном виде они не соответствуют данному требованию, что трудно использовать для практических целей.

2. В автореферате диссертации не приведены результаты рентгенофазовых исследований синтезированных соединений .
3. В диссертации не приводится механизм десольватирующая способность муравьиной кислоты.
4. На стр. 64 и 70 диссертационной работы представлена кривая температурной зависимости потери массы кристаллогидратов. Кинетические кривые отдельно взятого процесса строятся с целью определения энергетических и кристаллоструктурных параметров исследуемого вещества. Такую зависимость автор рассматривает как кинетику процесса разложения. С этим трудно согласится, поскольку представленные кривые в дальнейшем не используются для расчёта каких либо энергетических параметров.
5. В тексте диссертации и автореферата встречаются грамматические, технические ошибки.

### ***Общая оценка работы.***

Диссертационная работа Охуновой Умеды Рахматджоновны на тему «Взаимодействие фторидов 3 d - переходных металлов с фторидами щелочных металлов в среде муравьиной кислоты», базируется на огромном экспериментальном материале. В работе решена важная и актуальная задача в области целенаправленного синтеза безводных бинарных и комплексных фторидов 3 d - переходных металлов, что является большим вкладом в неорганическую химию. Установленные в работе закономерности способствуют решении ряда прикладных задач в области лазерной техники, создания новых классов инфракрасных детекторов, детекторов памяти и электронно-оптических модуляторов.

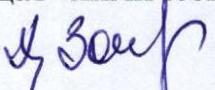
Диссертационная работа Охуновой Умеды Рахматджоновны представляет собой завершённым и целостным научным исследованием в области неорганической химии фторидов. Научные результаты, полученные диссидентом, имеют существенное значение для современной науки и техники. Выводы и рекомендации достаточно обоснованы.

Автореферат и опубликованные работы отражают основное содержание диссертации.

По основным характеристикам: актуальности, новизне и практической значимости диссертационная работа Охуновой Умеды Рахматджоновны, на тему «Взаимодействие фторидов 3 d - переходных металлов (II,III) с фторидами щелочных металлов в среде муравьиной кислоты», вносит существенный вклад в науку. Выполненная работа отвечает требованиям ВАК Российской Федерации п. 9-14 Положении о порядке присуждения ученых степеней, утв. от 24 сентября 2013 г. №842, (обновлённый 24 августа 2017 г., № 1024) предъявляемым к кандидатским диссертациям, а её автор заслуживает присуждения ему ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.01 – неорганическая химия.

Отзыв обсужден на заседании кафедры Общей и неорганической химии Таджикского технического университета им. акад. М.Осими «10» октября 2018 года, протокол № 2.

Почтовый адрес: 734042, Душанбе, проспект академиков Раджабовых, 10. Тел.: (992 37) 221-35-11, E-mail: ttu@ttu.tj

Заведующий кафедрой общая и неорганическая химия Таджикского технического университета им. М.Осими, кандидат химических наук по специальности 02.00.01 – неорганическая химия  Зоиров Х.А.

Профессор кафедры общая и неорганическая химия Таджикского технического университета им. акад. М.Осими, член-корреспондент АН Республики Таджикистан, доктор химических наук по специальности 02.00.01 – неорганическая химия  Бадалов А.Б.

Подписи заведующего кафедрой «Общей и неорганической химии», к.х.н., доцента Зоирова Х. А. и д.х.н., профессора этой же кафедры Бадалова А. Б.



заверяю:

Начальник Отдела кадров и специальных работ Таджикского технического университета им. акад. М.Осими

Бадурдинов С.Т.

«25» 10 2018 г.