



МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РЕСПУБЛИКИ ТАДЖИКИСТАН

ТАДЖИКСКИЙ ТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ

имени академика М.С. Осими

734042, Душанбе, просп. академиков Раджабовых, 10, Тел.: (+992 37) 221-35-11, Факс: (+992 37) 221-71-35,

E-mail: rector.ttu@mail.ru. Web: www.ttu.tj

от «21» 09 2015г. № К-14/872
на № _____ от «__» _____ 2015г.

«УТВЕРЖДАЮ»

Ректор Таджикского Технического
Университета им. акад. Осими, Член-

корр. АН РТ, профессор,

Одинаев Х.О.

« » _____ 2015 г.



ОТЗЫВ

ведущей организации на диссертационную работу

Файзуллоева Эркина Фатхуллоевича на тему:

«Процессы образования гидрокомплексов железа (III)», представленной на

соискание учёной степени кандидата химических наук

по специальности 02.00.04 – физическая химия

Важнейшим химическим взаимодействием, встречающимся в природе, технологических и коррозионных процессах, живых организмах является взаимодействие ионов металлов с водой. При этом образуются продукты, которые отличаются размерами, зарядом, составом, химической активностью и не редко определяют основные свойства растворов. Последние годы на

примерах d -элементов достаточно подробно изучены основные закономерности и механизмы реакций образования простых моноядерных гидроксокомплексов.

В настоящее время большое прикладное значение имеют материалы с наноразмерной структурой из продуктов гидролиза железа и его оксосоединений различного состава и устойчивости, которые зависят от ионной силы раствора и рН среды. Они широко применяются как новые магнитные носители, магнитоуправляемые датчики, аппликационные материалы и сорбенты, коллоидные носители для активной доставки лекарственных препаратов в магнитном поле, вспомогательные вещества лекарственных средств, катализаторов, сенсоров, пигментов. Гидроксидные и оксидные соединения железа имеют большое значение и в микробиологии. Как магнетотактические бактерии и железосодержащие белки – ферритины они являются в живой клетке «хранилищем» железа в виде микрокристаллов $FeO(OH)$.

В результате анализа литературных сведений, посвященных гидроксоосоединениям железа, их свойствам и аспектам применения, гидроксильному комплексообразованию железа, смешаннолигандным гидроксокомплексам, закономерностям их образования и моделям равновесия, применению окислительной функции в исследовании равновесий образования координационных соединений автором сделано обоснованное заключение, что в окислительно-восстановительных системах $Fe(II) - Fe(III)$ – водные растворы органических одно-, многоосновных кислот образованию чистолигандных координационных соединений всегда сопутствуют процессы гидроксильного и смешаннолигандного гидроксильного комплексообразования. Для осуществления всех термодинамических расчетов в таких системах необходимы данные по константам гидролиза металла. Кроме того, литературные данные и результаты исследований, проведенных на кафедре физической и коллоидной химии химического факультета, в лаборатории «Физическая химия гомогенных

равновесий» им. Х. М. Якубова НИИ Таджикского национального университета, показывают, что биологической активностью обладают и на практике используются в основном смешаннолигандные комплексы, следовательно, изучение процессов гидролиза железа (II) и (III) в различных средах имеет как теоретический, так и практический интерес.

Детальный анализ литературных данных показал, что в настоящее время большое прикладное значение имеют частица, образующиеся при гидроксильном комплексообразовании металлов, в частности гидроксоформы железа (III).

Благодаря своим уникальным физико – химическим свойствам указанные структуры способны развиваться и трансформироваться по определенным схемам с переходом в различные кристаллографические модификации и не требуют больших вложений. Поэтому, изучение влияния фоновых электролитов и ионной силы раствора на процессы гидроксильного комплексообразования железа является приоритетным направлением физической химии. С другой стороны, для термодинамических расчетов равновесий в окислительно – восстановительных системах необходимы данные по процессам гидролиза металла. Точность расчетных работ возрастает при использовании новых методов, результаты которых проще применять на основе современных компьютерных программ. Для этого необходимо моделирование процессов гидролиза железа (III), о чем данные в литературе отсутствуют. Поэтому в настоящей работе подробно рассмотрены принцип использования оксредметрических экспериментальных данных по гидролизу железа (III) в водных растворах, содержащих различные фоновые электролиты, а для расчетов использована окислительная функция Юсупова З.Н.

Научная новизна диссертационной работы заключается в том, что диссертанту удалось:

– впервые методом окислительного потенциала Кларка - Никольского исследовать процессы гидроксильного комплексообразования железа (III) в

- окислительно-восстановительной системе Fe (III) – Fe (II) – Na(H)Cl – H₂O и ионных силах раствора 0,10; 0,20; 0,25; 0,50; 1,00; 1,50 и 3,00 и показать, что в небольшом интервале pH растворов (1,8 – 3,0), сосуществуют три мономерные $[\text{Fe}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$, $[\text{Fe}(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_4]^+$, $[\text{Fe}(\text{OH})_3(\text{H}_2\text{O})_3]^0$ и димерный $[\text{Fe}_2(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_{10}]^{4+}$ комплексы Fe (III) различной устойчивости;
- исследовать системы Fe (III) – Fe (II) – Na(H)NO₃ – H₂O и Fe (III) – Fe (II) – Na(H)ClO₄ – H₂O и установить образование гидроксильных комплексов железа (III) того же состава, но другой устойчивости и степеней накопления;
 - впервые установить, что при увеличении концентрации фонового электролита в ряду Cl⁻ - NO₃⁻ - ClO₄⁻ процесс гидролиза возрастает. В указанном ряду впервые выявить деструктурирующее действие анионов фона на процессы гидроксильного комплексообразования Fe (III);
 - выявить влияние природы катиона в ряду Li⁺ - Na⁺ - K⁺ на процесс гидролиза железа (III) и устойчивость гидроксокомплексов и показать, что замена одного катиона на другой в приведенном ряду при одинаковом анионе не влияет на количество и состав гидроксильных комплексов, но приводит к смещению областей существования одних и тех же частиц в более щелочную область, уменьшению стандартного окислительного потенциала и возрастанию рК гидролиза Fe (III);
 - установить влияние ионной силы раствора (при семи значениях) на процессы образования гидроксокомплексов Fe (III) и их устойчивость и вывести уравнения зависимости констант гидролиза четырех гидроксоформ железа (III) от ионной силы раствора;
 - для изученных равновесий составить химические модели процессов образования гидроксокомплексов железа (III), что позволяет достоверно и быстро осуществлять термодинамические расчеты с использованием различных компьютерных программ.

Полученные результаты в диссертационной работе Файзуллоева Э.Ф. имеют важное научно-практическое значение, поскольку материалы с наноразмерной структурой из продуктов гидролиза железа и его

оксосоединений различного состава и устойчивости имеют широкое применение, о чем написано в начале данного отзыва.

Гидроксидные композиты обладают, также, физико-химическими свойствами кристаллитов, способны развиваться и трансформироваться по определенным схемам с переходом в различные кристаллографические модификации и не требуют больших вложений.

Термодинамические константы, полученные расчетным путем, 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 учесть константы гидролиза железа в различных средах, которые можно взять из данной диссертации. Выявленные закономерности по гидроксильному комплексообразованию железа в различных средах и термодинамические данные, методика проведения исследований могут быть использованы при чтении специальных курсов и выполнении курсовых, дипломных и исследовательских работ студентами и соискателями химического факультета Таджикского национального университета и других ВУЗов химического профиля.

По материалам диссертации опубликовано 24 работ, в том числе 1 патент Республики Таджикистан, 12 научных статей, 7 из которых в ведущих рецензируемых изданиях, определенных Высшей аттестационной комиссией Российской Федерации, тезисы 11 докладов на Республиканских и Международных конференциях.

Диссертация состоит из введения, 3 глав, заключения, выводов, списка использованной литературы из 146 наименований, изложена на 132 страницах, экспериментальная часть работы включает 20 рисунков, 19 таблиц.

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

Во второй главе приводятся данные по стандартизации используемых для эксперимента веществ и растворов, методика проведения потенциометрического эксперимента, способы расчета констант устойчивости гидроксокомплексов и констант гидролиза с помощью окислительной функции и по гидроксильному комплексообразованию в модельной системе $\text{Fe (III) – Fe (II) – Na(H)Cl – H}_2\text{O}$.

Третья глава посвящена процессам образования гидроксокомплексов железа в системах $\text{Fe (III) – Fe (II) – Na(H)ClO}_4\text{ – H}_2\text{O}$ и $\text{Fe (III) – Fe (II) – Na(H)NO}_3\text{ – H}_2\text{O}$, влиянию аниона солевого фона, катионов электролита и ионной силы раствора на процессы гидроксильного комплексообразования железа (III).

Основные положения работы отражены в автореферате диссертации, а опубликованные труды отражают и соответствуют содержанию диссертационной работы. Тема диссертации, её содержание и полученные результаты соответствуют специальности физической химии. Результаты диссертации применяются в научных исследованиях, связанных с применением метода окислительного потенциала и метода окислительной функции Юсупова З.Н. и могут быть использованы при чтении лекции 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 диссертации и автореферата возникли следующие замечания:

1. В приведенных уравнениях окислительной функции в различных процессах непонятно, какая концентрация окисленной и восстановленной форм металла входит в их состав и как она определяется.

2. Не достаточно описан и объяснен тот факт, что двухвалентное железо не образует комплексов.
3. Чем объясняется то, что на состав образующихся комплексов не влияет замена электролитного фона?
4. Без ущерба на объем и содержание можно было бы объединить выводы 4 и 6 диссертационной работы, тем самым сократив их количество на один пункт.
5. Следовало бы более детально раскрыть сложный характер закономерности при изучении процессов гидроксильного комплексообразования железа (III) в исследованных системах.

Однако, сделанные замечания несколько не умаляют достоинства выполненной диссертационной работы.

В целом, диссертационная работа Файзуллоева Эркина Фатхуллоевича представляет завершённую научную работу, по своему научному уровню, содержанию и объёму 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 Файзуллоев Э.Ф за получение с высокой точностью экспериментальных данных по гидроксильному комплексообразованию железа(III), их критическом анализе с учетом методов математической статистики и соответствии надежным данным из известных литературных источников и согласованности выводов с теоретическими и экспериментальными результатами заслуживает присуждения ему искомой учёной степени кандидата химических наук по специальности 02.0.04 – физическая химия.

Отзыв обсуждён и утверждён на заседании кафедры общей и неорганической химии факультета химической технологии и металлургии Таджикского технического университета им. акад. М.Осими 31 августа 2015г., протокол № 1 от 31 августа 2015 г.

Заведующий кафедрой «Общей и
неорганической химии» Таджикского
технического университета им. акад. М.Осими,
кандидат химических наук, доцент



Зоиров Х.А.

Доктор химических наук,
профессор кафедры «Общей и
неорганической химии» Таджикского
технического университета им. акад. М.Осими



Бадалов А.Б.

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

Ученый секретарь Ученого совета Таджикского
технического университета им. акад. М.Осими



Сафаров Ф.М.