

## ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертацию В.В. Суховея «Закономерности процессов совместного пиролиза тетрагидроборатов и тетрафтороборатов щелочных металлов как основа для синтеза солей додекагидро-клозо-додекаборатного аниона», представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.01 – неорганическая химия

Диссертационная работа В.В. Суховея посвящена разработке нового более простого, безопасного и экономичного способа получения соединений додекагидро-клозо-додекаборатного аниона.

**Актуальность работы.** В настоящее время известен широкий ряд соединений на основе клозо-додекаборатного аниона  $B_{12}H_{12}^{2-}$ , которые могут использоваться в качестве компонентов ракетных топлив и взрывчатых веществ, в создании термостойких полимерных материалов, в качестве электролитов в химических источниках тока, а также представляют интерес для медицины. Массовому применению соединений аниона  $B_{12}H_{12}^{2-}$  препятствуют синтетические трудности, связанные с использованием дорогих, высокотоксичных боранов и пожароопасных растворителей. Из анализа литературных данных было замечено, что наиболее перспективным синтезом соединений аниона  $B_{12}H_{12}^{2-}$ , является синтез пиролизом смесей  $NaBH_4-NaBF_4$ ,  $NaBH_4-KBF_4$  и  $KBH_4-NaBF_4$  как недорогих и безопасных соединений. В связи с этим в диссертации была сформулирована цель найти более экономичные способы синтеза  $M_2B_{12}H_{12}$  (M–Na, K) из недорогих и безопасных прекурсоров, таких как тетрафторобораты и борогидраты щелочных металлов при использовании термического нагрева.

Для достижения поставленной цели соискатель сформулировал следующие **задачи**:

- исследовать термическое поведение смесей  $NaBH_4-NaBF_4$ ,  $NaBH_4-KBF_4$ , и  $KBH_4-NaBF_4$ , чтобы установить оптимальное соотношение исходных компонентов и оптимальную температуру для обеспечения эффективности процесса получения  $M_2B_{12}H_{12}$  (M–Na, K);
- провести химический анализ и физико-химические исследования продуктов пиролиза смесей  $NaBH_4-NaBF_4$ ,  $NaBH_4-KBF_4$ ,  $KBH_4-NaBF_4$  и  $KBH_4-KBF_4$ ;
- установить основные закономерности трансформации реагирующих веществ при получении  $M_2B_{12}H_{12}$  (M–Na, K);
- разработать способы выделения соединений аниона  $B_{12}H_{12}^{2-}$  из продуктов пиролиза смесей  $NaBH_4-NaBF_4$ ,  $NaBH_4-KBF_4$  и  $KBH_4-NaBF_4$ .

В результате проведенных исследований были получены *новые результаты*, которые были опубликованы в 4 рецензируемых журналах, входящих в перечень Высшей аттестационной комиссии, 3 патентах и доложены на 7 конференциях различного уровня:

- синтезирована соль аниона  $B_{12}H_{12}^{2-}$  пиролизом смесей  $NaBH_4-KBF_4$  с повышенным выходом ( $> 78,3\%$  по бору) по сравнению с другими аналогичными смесями;
- на основании физико-химических исследований и химического анализа подтверждено участие атомов бора тетрафтороборатного компонента в формировании додекагидро-*клозо*-додекаборатного аниона в смесях  $NaBH_4-KBF_4$ ;
- впервые установлено наличие ионного обмена, предшествующего процессу пиролиза, в солевых эвтектических расплавах в смесях  $KBH_4-NaBF_4$ , в результате чего образуются смеси  $NaBH_4-KBF_4$  и  $KBH_4-KBF_4$ , в которых и проходит синтез  $K_2B_{12}H_{12}$ ;
- определены оптимальные условия синтеза  $K_2B_{12}H_{12}$  пиролизом смесей  $NaBH_4-KBF_4$  и  $KBH_4-NaBF_4$  (соотношение компонентов 1,8:1 и 1:1; температура 723 и 753 К) и  $Na_2B_{12}H_{12}$  пиролизом смесей  $NaBH_4-NaBF_4$  (соотношение компонентов 1,8:1; температура 683 К);
- оптимизированы условия выделения соединений аниона  $B_{12}H_{12}^{2-}$  из продуктов пиролиза смесей  $NaBH_4-NaBF_4$ ,  $NaBH_4-KBF_4$  и  $KBH_4-NaBF_4$ .

**Обоснованность и достоверность** полученных результатов обеспечена комплексным применением физико-химических методов исследования, таких как рентгенофазовый анализ, дифференциальная сканирующая калориметрия, инфракрасная спектроскопия, рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия, спектроскопия ядерного магнитного резонанса, а также использованием методов химического анализа, таких как гравиметрия и иодометрическое титрование; воспроизводимостью экспериментальных данных; согласованностью с имеющимися литературными данными. Сделанные в диссертационной работе выводы не противоречат основным фундаментальным представлениям неорганической химии.

**Практическая значимость:**

- предложен новый эффективный способ синтеза  $K_2B_{12}H_{12}$  из смесей  $NaBH_4-KBF_4$ , отличающийся дешевизной исходных реагентов, пожаро-, взрыво- и экологической безопасностью и выходом целевого продукта по бору до 87,6%. Разработаны технологические схемы выделения соединений аниона  $B_{12}H_{12}^{2-}$  из водных растворов продуктов пиролиза.
- создана пилотная установка (ФКП «Завод имени Я.М. Свердлова», г. Дзержинск, Нижегородской обл.) и разработан проект технологического регламента получения ряда додекагидро-*клозо*-додекаборатов пиролизом смесей  $NaBH_4-KBF_4$ , производительностью 1000 кг/год в пересчете на  $K_2B_{12}H_{12}$ .

### Список замечаний и вопросов по диссертации:

- Нет логики в использовании квантово-химических расчетов химических сдвигов ЯМР. Расчеты химических сдвигов ЯМР  $^{19}\text{F}$  привлекаются для идентификации линии ЯМР  $^{19}\text{F}$  анионов  $\text{B}_x\text{F}_{4-x}^-$  ( $x=1-3$ ), но методы квантовой химии не привлекаются для расчетов химических сдвигов ЯМР  $^{11}\text{B}$  для идентификации линий анионов  $\text{B}_3\text{H}_8^-$  и  $\text{B}_{12}\text{H}_{12}^{2-}$  и др., которые известны только из экспериментальных ЯМР данных. Можно было бы также рассматривать расчетные колебательные спектры продуктов синтеза....
- Не все возможности ЯМР используются для анализа продуктов реакций. Можно было бы попытаться рассчитать интегральные интенсивности сигналов ЯМР фтора, бора, кислорода и др., которые появляются в спектрах в результате нагрева, и их значения сопоставлять с количественными данными по продуктам синтеза, получаемыми другими методами.
- Автор нашел оптимальные составы смесей для получения  $\text{K}_2\text{B}_{12}\text{H}_{12}$  и  $\text{Na}_2\text{B}_{12}\text{H}_{12}$ , когда работал со смесями прекурсоров в соотношениях 3:1; 1,8:1; 2:1; 1:1, 1:3 и в области температур 400-800 К. Насколько такие условия являются уникальными? Можно ли построить фазовые диаграммы для образования анионов  $\text{B}_{12}\text{H}_{12}^{2-}$ ?
- В диссертации на рис. 3.8 приведен сглаженный РФЭ спектр В1s хитозана, насыщенного бором с разделением на компоненты. Однако разделение на компоненты не видно, приведенная изогнутая линия - это может быть и «приборная дорожка».

Указанные замечания не влияют на очень высокую оценку общего уровня диссертации Василия Викторовича Сухова и носят дискуссионный характер.

Судя по содержанию представленного материала, автор обладает широким кругозором, ориентируется в различных экспериментальных методах, таких как рентгеноструктурный анализ, термохимические методы, ЯМР, РФЭС, ИК и разумно интерпретирует все данные. Особо следует отметить квалификацию автора как специалиста в области неорганического синтеза. Найти новый и более эффективный синтетический метод для широко известных и проработанных в синтетическом плане, и тщательно изученных соединений на основе клозо-додекаборатного аниона  $\text{B}_{12}\text{H}_{12}^{2-}$ , на мой взгляд, является показателем высокой квалификации соискателя, как синтетика.

Диссертационная работа изложена на 132 страницах, включает 31 рисунок и 18 таблиц. Работа состоит из введения, четырех глав, выводов и списка цитируемой литературы (182 наименования). Замечаний к оформлению нет, диссертация написана ясно и четко, без орфографических ошибок. Автореферат и научные публикации правильно и полностью отражают содержание диссертации.

Диссертационная работа Василия Викторовича Суховея является законченной научно-квалификационной работой, содержащей новое решение актуальной научной задачи – поиск новых экономичных и безопасных способов синтеза химических соединений с додекагидро-*клозо*-додекаборатным анионом, имеющей существенное значение для специальности 02.00.01 – неорганическая химия. Считаю, что работа «Закономерности процессов совместного пиролиза тетрагидроборатов и тетрафтороборатов щелочных металлов как основа для синтеза солей додекагидро-*клозо*-додекаборатного аниона» отвечает всем требованиям, предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата химических (пункт 9 постановления Правительства РФ №842 от 24.09.2013 «О порядке присуждения ученых степеней»), а ее автор Василий Викторович Суховой заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.01 – неорганическая химия.

Официальный оппонент, д.ф.-м.н. (специальность - 02.00.04 – физическая химия),  
Светлана Геннадьевна Козлова,

заведующий лабораторией физической химии конденсированных сред,

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки

Институт неорганической химии им. А.В. Николаева

Сибирского отделения Российской академии наук,

Проспект Академика Лаврентьева, 3, Новосибирск, 630090

Телефон: (383) 330-94-90; E-mail: [sgk@niic.nsc.ru](mailto:sgk@niic.nsc.ru), <http://www.niic.nsc.ru>.

20.08.2018.

