



препятствует отсутствие дешевых и безопасных методов его промышленного получения. Таким образом, поставленная в обсуждаемой работе цель: «разработка нового более простого, безопасного и экономичного способа получения соединений додекагидро-клозо-додекаборатного аниона в качестве целевых продуктов по сравнению с традиционными приёмами», несомненно, обосновывает её актуальность.

Рукопись диссертации традиционно начинается с введения, в котором автор обосновывает актуальность, формулирует цель работы. Первая глава посвящена литературному обзору, начало которого посвящено краткому историческому очерку о предсказании существования и первом синтезе аниона  $[B_{12}H_{12}]^{2-}$ . Основная часть обзора посвящена известным способам получения соединений клозо-додекаборатного аниона, которые удобно систематизированы разделением на четыре класса: взаимодействие  $[BH_4]^-$  и  $[BH_3 \cdot L]$  с основаниями Льюиса; пиролиз соединений аниона  $[B_3H_8]^-$ ; синтез из *нидо*-боранов; «полиэдрическое расширение» других клозо-боратных анионов. Присутствует раздел, посвященный разделению клозо-додекаборатов и побочных продуктов синтеза. В заключении автор, анализируя литературные данные закономерно приходит к заключению, что одним из наиболее перспективных методов синтеза соединений аниона  $[B_{12}H_{12}]^{2-}$  является пиролиз смесей тетрагидроборатов и тетрафторборатов калия и натрия, как самых недорогих доступных и безопасных соединений.

Во второй главе, названной «Экспериментальная часть» автором описаны методы синтеза и очистки исходных веществ. В т.ч. синтез исходного тетрагидробората калия из  $Na[BH_4]$ . Целевых клозо-додекаборатов из смесей  $Na[BH_4]-K[BF_4]$ ,  $Na[BH_4]-Na[BF_4]$  и  $K[BH_4]-Na[BF_4]$ , взятых в различных мольных соотношениях при различных температурах. Подробно описана установка для проведения этих синтезов и процедура выделения целевого и других

продуктов пиролиза. Получение свежего хитозана для концентрирования элементарного бора. Перечислено и охарактеризовано аналитическое оборудование для записи ИК и ЯМР спектров на различных ядрах, РФЭС, ААС, РФА, термического анализа и др. Кроме того, целый раздел экспериментальной части посвящен химическому анализу для количественного определения тетрагидроборатов и *клозо*-додекаборатов. Несомненно, такой комплекс физико-химических и химических методов достаточно полноценно характеризует качественный и количественный состав синтезированных продуктов.

Последние три главы направлены на обсуждение, обобщение и анализ результатов работы и включают в себя описание закономерностей образования *клозо*-додекаборатов из смесей тетрагидроборатов и тетрафторборатов, особенностей выделения соединений аниона  $[B_{12}H_{12}]^{2-}$ , а также, практические рекомендации по синтезу соединений *клозо*-додекаборатного аниона из упомянутых выше смесей.

Среди достижений автора можно отметить следующие. На основании систематического исследования методами ЯМР, РФА, РФЭС и др. процессов пиролиза смесей  $Na[BH_4]-K[BF_4]$ ,  $Na[BH_4]-Na[BF_4]$  и  $K[BH_4]-Na[BF_4]$  взятых в различных мольных соотношениях и при различных температурах установлены общие закономерности образования, а также определены оптимальные условия синтеза соединений додекагидро-*клозо*-додекаборатного аниона с выходами до 86,7%. Разработана универсальная технологическая схема выделения соединений аниона  $[B_{12}H_{12}]^{2-}$  из продуктов пиролиза смесей  $Na[BH_4]-K[BF_4]$ ,  $Na[BH_4]-Na[BF_4]$  и  $K[BH_4]-Na[BF_4]$  без применения триэтиламина и солей цезия в виде  $(H_3O)_2[B_{12}H_{12}]$  с чистотой до 99 масс.% или  $(NH_4)_2[B_{12}H_{12}]$  с чистотой до 98 масс.%. Даны практические рекомендации по планированию синтеза додекагидро-*клозо*-додекаборатов

натрия и калия из смесей  $\text{Na}[\text{BH}_4]\text{-K}[\text{BF}_4]$ ,  $\text{Na}[\text{BH}_4]\text{-Na}[\text{BF}_4]$  и  $\text{K}[\text{BH}_4]\text{-Na}[\text{BF}_4]$ . Важно отметить, что при участии автора впервые на промышленном предприятии (ФКП «Завод имени Я.М. Свердлова», г. Дзержинск, Нижегородской обл.) внедрена в практику пилотная установка по получению додекагидро-кклозо-додекабората калия пиролизом смеси  $\text{Na}[\text{BH}_4]\text{-K}[\text{BF}_4]$ .

Вопросы и замечания по работе.

1. Экспериментальные данные полученные автором не вызывают сомнений, однако, значительная часть работы посвящена описанию механизмов процессов, но рассуждать о них возможно лишь в тех случаях, когда установлены и охарактеризованы все элементарные акты в реакциях. Тем более, что эти рассуждения основаны на простом суммировании уравнений реакций, которые могут иметь в реальности неравный вклад в ход процесса. А многие реакции могут иметь и имеют обратимый характер. Каким образом автор оценивал вклад каждой реакции в общий процесс?
2. На стр. 64 автор, базируясь на выходах *кклозо-додекабората*, приведенных в таблице 3.2 делает заключение, что бор из фрагмента  $[\text{BF}_4]^-$  всё-таки участвует в образовании кластера. Однако, непонятно, почему автор не связывает это с возможностью использования им неверных модельных реакций. Не следовало ли при обнаружении более высоких выходов изменить уравнения реакций для расчета теоретических выходов по бору, а не искать каких-то других объяснений этому?
3. В тексте диссертации используются неудачные формулы и названия. Например, в литературном обзоре неоднократно встречается формула  $\text{BH}_3$  (стр. 13, 16, 18, 23), даже если он и образуется в свободном виде, что маловероятно, он должен быть

стабилизирован в виде какого-либо комплекса с одним из компонентов системы, в простейшем случае «сам с собой» в виде диборана. В крайнем случае, можно записать в кавычках « $\text{BH}_3$ ». На стр. 68 встречается устаревшая номенклатура – «калийный».

Высказанные вопросы и замечания носят дискуссионный характер, отражая активный интерес к диссертационной работе В.В. Суховея, и не влияют на общую положительную оценку работы.

Результаты работы В.В. Суховея представляют интерес для исследователей, работающих в областях соединений бороводородов, их можно рекомендовать для использования в ИОНХ РАН, ИНЭОС РАН, химическом факультете МГУ им. Ломоносова, Институте тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова РТУ МИРЭА.

Автореферат работы В.В. Суховея и публикации полностью отражают содержание диссертации.

Таким образом, *диссертационная работа Василия Викторовича Суховея представляет собой законченную научно-квалификационную работу в области неорганической химии в которой решена научная проблема разработки метода синтеза соединений додекагидро-клозо-додекаборатного аниона пиролизом дешевых и безопасных смесей  $\text{Na}[\text{BH}_4]$ - $\text{K}[\text{BF}_4]$ ,  $\text{Na}[\text{BH}_4]$ - $\text{Na}[\text{BF}_4]$  и  $\text{K}[\text{BH}_4]$ - $\text{Na}[\text{BF}_4]$ , а также разработана универсальная технологическая схема выделения  $(\text{H}_3\text{O})_2[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]$  и  $(\text{NH}_4)_2[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]$ .*

По объёму выполненного синтетического материала, физико-химического и химического анализа, качеству полученных экспериментальных данных, весомости и значимости для науки и практики, перед нами отличная работа в области неорганической химии. Диссертационная работа Василия Викторовича Суховея «Закономерности

процессов совместного пиролиза тетрагидроборатов и тетрафтороборатов щелочных металлов как основа для синтеза солей додекагидро-клозо-додекаборатного аниона» представленная на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.01 – неорганическая химия, несомненно, соответствует требованиям пп. 9-14 «Положения о присуждении ученых степеней» (постановление Правительства РФ от 24 сентября 2013 г. № 842 с изменениями постановления Правительства РФ от 21 апреля 2016 г. № 335), а также, отвечает паспорту специальности 02.00.01 – неорганическая химия по формуле и областям исследования. А Василий Викторович Суховой заслуживает присуждения степени кандидата химических наук по специальности 02.00.01 – неорганическая химия.


Диссертационная работа обсуждена, отзыв составлен с.н.с., к.х.н. Быковым Александром Юрьевичем, зачитан и утвержден на заседании Секции «Синтез и изучение новых неорганических веществ и материалов» Ученого Совета Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институте общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук (протокол №7 от 13 сентября 2018 года).

Старший научный сотрудник лаборатории химии легких элементов и кластеров ИОНХ РАН, кандидат химических наук (02.00.01 – неорганическая химия)



А.Ю. Быков

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук (ИОНХ РАН), 119991, Москва, Ленинский проспект, 31, <http://igic.ras.ru>, +7 (495) 952-07-87, [bykov@igic.ras.ru](mailto:bykov@igic.ras.ru)

Судья руки тов.   
УДОСТОВЕРЯЮ  
Иск. секретарей ИОНХ РА.

