

## О Т З Ы В

официального оппонента Сиваева Игоря Борисовича

на диссертационную работу Сухова Василия Викторовича

«Закономерности процессов совместного пиролиза тетрагидроборатов и тетрафторборатов щелочных металлов как основа для синтеза солей додекагидро-клозо-додекаборатного аниона», представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.01 – неорганическая химия

Диссертационная работа В. В. Сухова посвящена изучению процессов совместного пиролиза тетрагидроборатов и тетрафторборатов натрия и калия с целью разработки экономичного и безопасного метода синтеза додекагидро-клозо-додекаборатного аниона  $[B_{12}H_{12}]^{2-}$ , который может быть использован для получения его солей в полупромышленном масштабе. Ряд соединений на основе додекагидро-клозо-додекаборатного аниона и его производных уже продемонстрировал хорошие перспективы использования в самых различных областях, начиная от компонентов ракетных топлив и заканчивая препаратами бор-нейтронозахватной терапии рака. Вместе с тем, широкому применению этих соединений препятствует высокая стоимость, связанная с отсутствием экономичных и безопасных методов их синтеза в промышленном масштабе. Нарботанные в ходе гонки вооружений запасы декаборана-14, который широко использовался для их получения в конце XX века, практически исчерпаны, а его производство ликвидировано. Используемый в лаборатории способ его синтеза, основанный на окислении тетрагидробората натрия  $NaBH_4$  до  $Na[B_3H_8]$  с последующим пиролизом последнего в кипящем диглиме, является дорогим и небезопасным для его использования в промышленном масштабе. Поэтому актуальность представленной работы не вызывает ни малейших сомнений.

Рецензируемая диссертация состоит из введения, обзора литературы, обсуждения результатов, экспериментальной части, выводов и списка литературы. Работа изложена на 132 страницах, содержит 18 таблиц и 31 рисунок. Список литературы включает 182 наименования. В приложении к диссертации приведена копия акта о проведении синтеза додекагидро-клозо-додекабората калия  $K_2[B_{12}H_{12}]$  на пилотной установке на ФКП «Завод имени Я.М. Свердлова» (г. Дзержинск, Нижегородская обл.) производительностью 1000 кг/год.

Во введении обоснован выбор темы исследования, сформулированы цель и задачи работы, показана научная новизна и практическая значимость, приведены данные об апробации результатов работы и информация о публикациях по теме диссертации, а также

о связи работы с научными программами Института химии ДВО РАН, сформулированы основные положения, выносимые на защиту.

Литературный обзор посвящен рассмотрению различных методов получения додекагидро-*клозо*-додекаборатного аниона, включая данные по твердотельному пиролизу солей тетрагидроборатного аниона, а также их смесей с тетрафторборатами. При этом стоит отметить резко возросший за последние годы интерес к таким процессам, обусловленный перспективами использования солей тетрагидроборатного аниона в качестве источников водорода. Здесь же рассмотрены различные способы выделения конечного продукта из реакционных смесей.

При обсуждении результатов следует отметить большой объем экспериментальной работы, проведенной диссертантом, и использование им широкого спектра физико-химических методов для изучения механизма совместного пиролиза тетрагидроборатов и тетрафторборатов натрия и калия, и определения природы образующихся в ходе пиролиза продуктов. При этом сама работа носит явно выраженный технологический характер, в ней подробно описаны все стадии разработанной диссертантом технологической схемы получения, выделения и очистки солей *клозо*-додекаборатного аниона, что должно обеспечить возможность воспроизведения всей технологической цепочки.

Основные **научно-практические достижения** диссертации кратко могут быть сформулированы следующим образом. Изучено термическое поведение смесей  $\text{NaBH}_4\text{-NaBF}_4$ ,  $\text{NaBH}_4\text{-KBF}_4$  и  $\text{KBH}_4\text{-NaBF}_4$  и с помощью совокупности методов физико-химического анализа определена природа промежуточных и конечных продуктов пиролиза при разных температурах. Определены оптимальные условия (состав реакционной смеси, температура и время пиролиза) синтеза солей додекагидро-*клозо*-додекаборатного аниона. Предложен удобный метод выделения додекагидро-*клозо*-додекаборатного аниона из реакционной смеси без использования дорогостоящих солей цезия и триэтиламина. Разработан эффективный и экономичный способ получения *клозо*-додекаборатного аниона с выходом более 85 %, который был успешно апробирован на пилотной установке, позволяющей получать более в ходе одного синтеза более 500 г продукта в пересчете на додекагидро-*клозо*-додекаборат калия  $\text{K}_2[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]$ .

Основное содержание диссертационной работы отражено в 4 статьях, опубликованных в журналах «Химическая технология» и «Журнал неорганической химии», входящих в перечень научных изданий ВАК РФ, 7 тезисах докладов научных конференций и 3 патентов РФ. В результате проведенного оппонентом анализа текста диссертации, автореферата и публикаций Суховея В.В., можно заявить, что

*поставленные цели и задачи выполнены.* Автореферат и публикации полностью отражают содержание диссертации.

При тщательном анализе диссертационной работы также возникло несколько **вопросов и замечаний.**

В таблицах 3.2-3.4 представлены результаты пиролиза смесей  $\text{NaBH}_4\text{-KBF}_4$ ,  $\text{NaBH}_4\text{-NaBF}_4$  и  $\text{KBH}_4\text{-NaBF}_4$ , однако в тексте диссертации отсутствует информация о планировании экспериментов – чем обуславливался выбор температуры и, особенно, времени пиролиза в каждом конкретном случае. Хотелось бы получить мотивированный ответ на этот вопрос.

В главе 3 диссертант подробно разбирает различные возможные химические процессы, протекающие на ранних стадиях пиролиза смеси  $\text{NaBH}_4\text{-KBF}_4$ , однако после этого он переходит к уравнению реакции 3.20, включающему в себя взаимодействие 2 молекул  $\text{KBH}_4$  и 5 молекул диборана  $\text{B}_2\text{H}_6$  с образованием  $\text{K}_2[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]$ . Очевидно, что это уравнение носит интегральный характер, поскольку образование *клозо*-додекаборатного аниона происходит в результате цепочки превращений, описываемых уравнением 3.27, и поэтому должно рассматриваться как приближенное. В связи с этим возникает вопрос – насколько сильно сказывается это приближение на итоговом уравнении 3.25, описывающем процесс пиролиза?

Окисление тетрагидроборатного аниона алкилгалогенидами  $\text{RX}$  (стр. 19) должно протекать не с выделением водорода, как это написано в уравнении 1.9, а с образованием соответствующих алканов  $\text{RH}$ .

Имеются ошибки в расчете мольного соотношения реагентов в таблице 3.2, а также ряд опечаток, например неоднократно продублированная ошибка в формуле эфира трехфтористого бора, несоответствие текста на странице 29 и уравнения 1.22 (триметиламинборан или триэтиламинборан?).

Однако, необходимо отметить, что приведенные замечания носят дискуссионный или редакционный характер и ни в коей мере не снижают высокой положительной оценки работы.

Диссертация Суховея В.В. соответствует паспорту специальности 02.00.01 – неорганическая химия в областях исследований: 1. Фундаментальные основы получения объектов исследования неорганической химии и материалов на их основе и 4. Реакционная способность неорганических соединений в различных агрегатных состояниях и экстремальных условиях.

На основании вышеизложенного можно заключить, что диссертационная работа «Закономерности процессов совместного пиролиза тетрагидроборатов и тетрафторборатов

щелочных металлов как основа для синтеза солей додекагидро-клозо-додекаборатного аниона» представляет собой научно-квалификационную работу, которая по актуальности выбранной темы, уровню проведенных исследований, степени обоснованности научных положений и выводов удовлетворяет всем требованиям, пунктов 9-14 «Положения о порядке присуждения ученых степеней» (утвержденного постановлением Правительства РФ от 29.09.2013 № 842 в последней редакции от 2016 года), а её автор, Суховой Василий Викторович, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.01 – неорганическая химия.

**Официальный оппонент:**

доктор химических наук,  
ведущий научный сотрудник Лаборатории  
алюминий- и борорганических соединений  
ИНЭОС РАН  
Тел. +7-916-5902025  
E-mail: [sivaev@ineos.ac.ru](mailto:sivaev@ineos.ac.ru)



Сиваев Игорь Борисович

06.09.2018

Федеральное государственное бюджетное  
учреждение науки Институт элементо-  
органических соединений им. А.Н.  
Несмеянова Российской академии наук  
(ИНЭОС РАН)  
119991, ГСП-1, Москва, ул. Вавилова, д. 28

Ученый секретарь ИНЭОС РАН  
канд. хим. наук



Гулакова Елена Николаевна