

## ОТЗЫВ

на диссертационную работу Белова Павла Павловича «**Разработка эффективных процессов синтеза декаборана и технологии его получения**», представленную на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности 2.6.7.

Технология неорганических веществ

Полиэдрические бороводороды, которые с относительно недавних пор почему-то стали называться кластерами (хотя согласно Ф. Коттону, предложившему этот термин, к кластерам относили только соединения типичных металлов и металлические частицы, содержащие не менее трех атомов, связанных прямыми межатомными связями), имеют очень интересную, просто героическую историю, весьма непростую химию, далеко не раскрытый потенциал практического применения и, видимо, вследствие этого вообще составляют самостоятельный раздел в химии гидридов. Их история, прежде всего, связана с теорией химической связи.

Научные баталии 40-60 годов завершились для одного из основных участников этой эпопеи У.Н. Либскомба Нобелевской премией «За исследование структуры боранов (боргидридов), проясняющих проблемы химических связей». В то же время применение этих соединений в прикладных областях оказалось достаточно скромным: космические корабли с бороводородным топливом летали только у Станислава Лема, но высокотемпературные клеи для авиационных и космических изделий сделаны на основе карборанов, да и самая мощная из суперкислот на сегодняшний день - карборановая кислота - является производной этого класса соединений. Поскольку бор имеет наибольшее значение сечения захвата нейтронов, в последние 10-15 лет появилось огромное количество публикаций, посвященных разработке соединений бора и композиций с их участием (в том числе и, в общем-то, достаточно инертных высших бороводородов) для применения в онкотерапии. К сожалению, эти соединения пока не вошли в лечебную практику и не известно войдут ли. У медицины еще более жесткие законы и требования к фармпрепаратам, чем во всех вместе взятых областях прямого и возможного применения соединений бора. Тем не менее, только этого уже достаточно для утверждения, что выбранная П.П. Беловым тема работы более чем актуальна. И актуальна она, прежде всего, тем, что развивает технологию одного из наиболее значимых и востребованных полиэдрических бороводородов – декаборана, Это соединение нужно не только для каких-либо конкретных применений, но и академическому сообществу, поскольку его доступность позволит расширить фронт

работ в академических институтах и университетах, результаты которых, возможно, и приведут к новым областям практического использования соединений этого класса.

Целью исследования П.П. Белова является «Разработка и подробное изучение высокоэффективного процесса получения  $B_{10}H_{14}$ , основанного на взаимодействии боргидрида натрия с Льюисовыми кислотами и галоидными алкилами, а также поиском альтернативных окислителей тетрадекагидроундекаборат – иона ( $B_{11}H_{14}^-$ ) в декаборан с созданием конкурентноспособной технологии и опытного производства декаборана».

Формулировка цели, равно как и название работы, не идеальны и могут быть безболезненно сокращены до «Разработка эффективного способа синтеза декаборана и его технологии» (название) и «Разработка и изучение высокоэффективного способа получения декаборана  $B_{10}H_{14}$ , основанного на взаимодействии боргидрида натрия с галоидными алкилами, и создание его технологии и опытного производства» (цель). Но это, как говорится, дело хозяйское, поскольку экспериментальные работы с кислотами Льюиса автором все же производились, но их результаты были настолько не вдохновляющими для решения главной задачи – эффективной и максимально экологически чистой технологии декаборана – что ставить их в задачи работы, с моей точки зрения, совсем не обязательно.

В рамках этой цели автором планировалось:

- оптимизировать способ получения ундекабората натрия по реакции боргидрида натрия с галоидными алкилами;
  - изучить состав и строение образующихся побочных продуктов синтеза, а также найти способы очистки от них;
  - изучить зависимость выхода декаборана от типа окислителя, температурного режима и времени реакции, загрузок реагентов и растворителя и выбрать наиболее эффективный и максимально экологически безвредный способ проведения этого процесса;
  - разработать технологию и аппаратное оформление процесса получения декаборана;
- выдать исходные данные для проектирования и создать опытную установку по получению декаборана по разработанному методу и провести отработку и освоение технологического процесса.

Все эти задачи были успешно решены.

Диссертационная работа П.П. Белова написана по классическому формату: введение, литературный обзор, экспериментальная часть, результаты и их обсуждение,

описание технологического процесса производства декаборана и как заключение «Основные результаты и выводы».

Литературный обзор вполне добротный. В нем рассмотрены все известные на настоящий момент способы синтеза декаборана со времен Адама. Их не так уж и много и вполне закономерно автор приходит к выводу, что в настоящий момент наиболее перспективна, экономически и экологически оправдана будет двухступенчатая технология декаборана - через синтез соли ундекабората (получаемого конденсацией аниона  $[BH_4^-]$  в присутствии кислот Льюиса или галоидных алкилов) и его последующее окисление в декаборан (хотя реально этих ступеней существенно больше, но мы будем рассматривать только основные для синтеза именно этого вещества). Автору осталось сделать «совсем не много»- оптимизировать оба основных процесса и всех подсобных. А для этого определить наиболее эффективный конденсирующий реагент и приемлемый растворитель в синтезе соли ундекабората, время реакции, кислотность среды, концентрацию реагентов, найти не менее эффективный его окислитель, выделить целевой продукт, нарисовать технологическую схему, построить установку – и вот он инновационный результат. Весь этот набор операций, выросший из задачи «надо сделать», отражен в экспериментальной части и главе обсуждения результатов.

В экспериментальной части работы приводится подробное описание всех использованных реактивов с указанием производителей, методик анализа продуктов реакций и методов проведения экспериментов, начиная с получения аддуктов трехфтористого бора, растворов солей борводородов в глимах, применения окислителей ундекабората различных типов, выделения продуктов реакций из растворов, регенерации растворителей и повторного их использования. Таким образом, автором проведена огромная подготовительная работа, результатом которой стала отбраковка (или по высоконаучному языку – дискриминация) линии синтеза ундекабората с применением кислот Льюиса в пользу алкилбромидов (точнее бромистого бутила) и всех типов неорганических окислителей этого вещества, включая оксиды марганца, в пользу простого ацетона. И если первое было хорошо известно, но требовало тщательной оптимизации по составу, температуре, времени проведения реакции, свойствам растворителя, то второе - это находка и заслуга автора диссертации, которая привела к существенному упрощению процесса окисления хотя бы за счет ликвидации стадии обязательного удаления из раствора бромистого натрия, увеличения выхода целевого продукта и, вообще, действительного улучшения экологичности процесса. Эта находка, безусловно, наиболее важный результат всей работы П.П.

Белова, который позволил реализовать однозначно (во всяком случае для меня) инновационную технологию декаборана и получить патент на это новшество.

Но не только это является достоинством данной работы. В ней органично сочетается научный поиск и его результаты с немедленным их практическим применением. В настоящее время это крайне редкий случай, возможный только в организациях, где еще остался научный потенциал, способный на хорошем уровне провести научно-исследовательскую работу с привлечением современных методов диагностики (в работе П.П. Белова, это, прежде всего, метод ЯМР), правильно осмыслить ее результаты и иметь возможность их реализации на площадке этой же организации. К таким редкостям, странным образом выжившим в наших реалиях, безусловно, относится ГНИИХТЭОС.

В целом работа написана почти на хорошем русском языке (почти, поскольку имеют место просторечные выражения и словечки, типа «хоть»), только не надо всегда доверять электронному помощнику в части синтаксиса. Он в этом отношении находится на уровне ученика 8 класса.

К работе в ее экспериментальной части, а тем более технологической у меня нет никаких замечаний. Точнее они были высказаны в процессе ее обсуждения с диссертантом и все они исправлены в окончательном варианте диссертации. Небольшое замечание к тексту автореферата касается стр. 13, на которой, как черт из табакерки выскакивает анион  $[B_9H_{14}]^-$ , хотя в тексте диссертации все в порядке и этому факту есть вполне логичное объяснение.

Таким образом, считаю, что диссертационная работа П.П. Белова заслуживает самой высокой оценки. По поставленным задачам, уровню их решения, актуальности, достоверности и научной новизне, практической значимости (последнее не на словах, а на деле) она удовлетворяет требованиям ВАК РФ, предъявляемым к кандидатским диссертациям (п.п. 9-14 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства РФ №842 от 24 сентября 2013г.), а ее автор достоин присуждения ученой степени кандидата технических наук по специальности 2.6.7. Технология неорганических веществ.

Официальный оппонент:

доктор химических наук по специальности 02.00.01.  
неорганическая химия, профессор, заведующий  
лабораторией химии высоких давлений кафедры  
химической технологии и новых материалов химического

факультета ФГБОУ ВО «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова».

БУЛЫЧЕВ Борис Михайлович



«5» декабря 2022г.

Почтовый адрес:

119991, г. Москва, Ленинские Горы, д. 1 стр. 3

Химический факультет ФГБОУ ВО «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова», кафедра химической технологии и новых материалов

Тел.: 7(495)9393691; e-mail: b.bulychev@highp.chem.msu.ru

Подпись д.х.н., проф. Б.М. Булычева заверяю

