

О Т З Ы В

официального оппонента на диссертацию Павла Павловича БЕЛОВА на тему: «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

В настоящее время декаборан-14 является наиболее эффективным предшественником для синтеза клозо-бороводородов, карборанов и др. Перечисленные соединения находят широкое применение в области синтеза новых соединений для БНЗТ, слабокоординирующихся анионов для ионных жидкостей, получения высокопрочных термостойких материалов, нейтронозащитных покрытий, новых полимеров и т.д. До сих пор наиболее распространенным методом получения декаборана-14 был пиролиз диборана, который обладает рядом недостатков, в т.ч. пожароопасность, загрязненность побочными продуктами, сложное аппаратное оформление. Работа Белова Павла Павловича посвящена именно разработке нового эффективного метода синтеза декаборана-14 и, таким образом, является несомненно актуальной и своевременной.

Диссертационная работа состоит из введения, литературного обзора, экспериментальной части, обсуждения результатов, описания технологического процесса, выводов, списка литературы и приложения с данными рентгеноструктурного анализа. Во введении автором обоснован выбор темы и актуальность диссертационной работы, четко сформулированы цель и задачи, ясно отражена научная новизна и значимость полученных результатов.

Вторая глава диссертации посвящена исследованию и систематизации литературных данных по тематике диссертационной работы. В первом

разделе обзора автором были описаны и систематизированы пиролизические методы получения декаборана-14. В большинстве методик используется диборан. Автор справедливо приходит к выводу о невысокой эффективности этих методов, в т.ч. трудоемкости выделения целевого продукта, взрывоопасности. В разделе посвященном непиролизическим методам получения декаборана диссертантом показано, что наиболее перспективным является окисление аниона $[B_{11}H_{14}]^-$, который можно получить взаимодействием борогидрида натрия с электрофилами (органическими и неорганическими кислотами, алкилгалогенидами, галогенидами бора, галогенидами металлов и др.). Таким образом можно сказать, что задача сводится к подбору эффективных кислот Льюиса для получения $[B_{11}H_{14}]^-$ из борогидрида и поиску реагентов для его дальнейшего окисления до декаборана-14.

В главе «Экспериментальная часть» приводятся характеристики исходных веществ. Обоснованно выбран метод ядерного магнитного резонанса в качестве основного для контроля протекания процессов. Описаны методики получения ундекабората натрия и его аддуктов путем взаимодействия с различными кислотами Льюиса (трифторидом бора, алкилгалогенидами) в т.ч. и с повторным использованием растворителя. Далее приведены экспериментальные данные по окислению полученного ундекабората натрия с использованием неорганических (пероксид водорода, перманганат калия, диоксид марганца) и органических (ацетон, формалин, ацетилацетон и др.) окислителей. Далее приведены данные по очистке (перегонка, сублимация и т.д.) целевого декаборана.

Следующая глава посвящена обсуждению результатов. В начале главы автор справедливо упоминает недостатки методик с использованием трифторида бора и его диглимного комплекса, а также с трихлоридом бора. Далее автором тщательно обоснован выбор алкилгалогенидов

использующихся в качестве электрофилов. Упомянуто, что температура кипения алкигалогенида должна быть выше температуры проведения синтеза, а образующийся алкан должен легко покидать реакционную массу. Нужно ли учитывать при этом возможное понижение температуры кипения реакционной смеси из-за образования низкокипящего компонента? В качестве наиболее эффективного алкигалогенида был выбран 1-бромбутан в 30% избытке. Анализ выхода ундекабората натрия показал, что наиболее эффективная температура синтеза находится в диапазоне 95-105 °С. В качестве способов удаления растворителя рассматривались как его отгонка в виде азеотропной смеси с водой, так и в чистом виде, несмотря на то, что первый способ проще, автором было обоснованно отдано предпочтение второму из-за легкой регенерации растворителя с целью его повторного использования. Также автором рассматривался способ высаливания ундекабората из раствора, однако этот метод тоже осложняет регенерацию ценного диглима. В отдельную стадию выделено приготовление кислого раствора ундекабората натрия. Добавление раствора сильной кислоты к реакционной массе позволяет не только перевести примеси низших борводородов в борную кислоту $B(OH)_3$, но и добиться перехода ундекабората в виде диглимата ундекаборной кислоты в отдельный жидкий слой, что значительно упрощает его отделение от нежелательных на стадии дальнейшего окисления примесей. Показано, что наиболее эффективным неорганическим окислителем ундекаборатного иона до декаборана является регенерированный диоксид марганца. Еще большую эффективность в качестве окислителей показали альдегиды и кетоны. Помимо больших выходов особенностью данного метода является отсутствие необходимости отделения от реакционной массы бромида натрия, образующегося на стадии образования ундекаборатного иона.

В пятой главе приводится описание технологического процесса синтеза толуольного раствора декаборана на опытной установке с реактором объемом 216 литров.

Вопросы и замечания по работе:

1. Единственным ли борсодержащим продуктом в ловушке с триэтиламином являлся диборан? Хорошо было бы в работе привести ^{11}B ЯМР содержимого ловушки после окончания стадии.

2. Очевидно, что участником процесса образования ундекабората является октагидротриборатный(1-) анион. Какова его возможная роль в этом процессе? Можно ли его назвать «строительным материалом» для целевого соединения или это побочный продукт? Возможно для понимания этого процесса было бы уместно изучить изменения в ^{11}B ЯМР спектрах в зависимости от времени протекания реакции.

3. Из литературных данных известно, что в качестве возможных кислот Льюиса для процессов конденсации борогидрида натрия можно использовать некоторые галогениды металлов. Были ли попытки изучить эти процессы применительно к получению ундекаборат-иона? Если да, то почему они не получили дальнейшего развития?

4. Является ли увеличение количества $\text{B}(\text{OH})_3$ следствием только снижения его растворимости при увеличении концентрации серной кислоты выше 42% при получении кислого раствора (стр. 89), или имеет место побочный гидролиз ундекаборат-иона?

5. В тексте диссертации присутствуют недочеты:

в реакции 77 ошибочный коэффициент и индекс;

на стр. 87 ссылка на спектр ЯМР на рис. 8, однако на этом рисунке изображен график;

в списке литературы ссылки 101 и 102 имеют одинаковые DOI;

в тексте используется устаревшая номенклатура: «треххлористый бор», «хлористый литий» и т.д.;

используется не совсем корректная формула борной кислоты « H_3BO_3 », борная кислота не является трехосновной, более того «кислый» протон на ней появляется только после присоединения молекулы воды, поэтому правильнее использовать формулу $B(OH)_3$.

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

Результаты диссертационной работы представляют интерес для исследователей, работающих в области бороводородов, их можно рекомендовать для использования в ИОНХ РАН, ИОХ РАН, ИНЭОС РАН и др.

Автореферат работы П.П. Белова и публикации полностью отражают содержание диссертации.

Таким образом диссертационная работа Павла Павловича Белова является научно-квалификационной работой в которой решена задача разработки новой эффективной технологии получения декаборана-14.

По объёму синтетического эксперимента, физико-химического анализа, качеству полученных результатов, значимости для науки и практики, можно сказать, что это отличная работа в области технологии неорганических веществ. Диссертационная работа П.П. Белова соответствует требованиям пп. 9-14 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного Постановлением Правительства Российской Федерации от 24.09.2013 г. №

842, предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата наук, а соискатель П.П. Белов достоин присвоения ученой степени кандидата технических наук по специальности 2.6.7. Технология неорганических веществ.

Официальный оппонент

кандидат химических наук, старший
научный сотрудник лаборатории химии
легких элементов и кластеров
Федерального государственного
бюджетного учреждения науки Института
общей и неорганической химии им. Н.С.
Курнакова Российской академии наук



А.Ю. Быков

119991, Москва, Ленинский проспект, 31

bykov@igic.ras.ru, тел. +7 (495) 775-65-81, доб. 118

