



О Т З Ы В

ведущей организации на диссертационную работу

Белова Павла Павловича

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)

Интерес к химии икосаэдрических карборанов $C_{2}B_{10}H_{12}$ в XXI веке переживает второе рождение. В настоящее время в мире ежегодно публикуется более 200 научных статей, посвященных как различным аспектам химии карборанов и их производных, так и разнообразным областям их применения, начиная с медицины и заканчивая созданием новых материалов с уникальными свойствами. При этом необходимо отметить, что перспективы использования карборанов во многом сдерживаются их высокой ценой, обусловленной отсутствием удобных методов их получения.

Ключевым соединением для получения карборанов является декаборан-14 $B_{10}H_{14}$. Основным методом синтеза декаборана, разработанным в 50-60 годах прошлого века, когда большие надежды возлагались на использование полиэдрических гидридов бора в качестве компонентов ракетных топлив,

является пиролиз диборана B_2H_6 . Однако, этот способ обладает целым рядом очень серьёзных недостатков, поскольку как сам диборан, так и целый ряд продуктов его пиролиза являются высокотоксичными и самовоспламеняющимися на воздухе, что усложняет производство и делает его несоответствующим современным требованиям техники безопасности и охраны окружающей среды. В России проблема усложняется ещё и тем, что имевшееся в Советском Союзе производство декаборана и карборана было ликвидировано в 90-х годах прошлого века, а сами декаборан и карборан входят в списки товаров двойного назначения, что во многом затрудняет, а в некоторых случаях делает невозможным его импорт из-за рубежа.

Учитывая вышесказанное, диссертационная работа П. П. Белова, направленная на разработку эффективной технологии получения декаборана-14, несомненно, является очень важной и актуальной.

Диссертационная работа П. П. Белова изложена на 126 страницах и состоит из введения, литературного обзора, экспериментальной части, обсуждения результатов, описания технологического процесса, выводов, списка литературы и приложения с копией акта приемки опытной установки и фотоматериалами. Во введении сформулированы цель и задачи диссертационной работы. В литературном обзоре рассмотрены два основных подхода к получению декаборана, включая как разработанные в 1950-1960-х годах способы на основе пиролиза декаборана, так и ряд предложенных позже других способов, включая такие экзотические, как использование монохроматического лазерного излучения. Диссертантом был тщательно проанализирован весь имеющийся массив патентной и научной литературы, описывающей различные методы

получения декаборана-14 и в качестве прототипа выбран наиболее перспективный из них, основанный на получении тетрагидроундекаборатного аниона $[B_{11}H_{14}]^-$ взаимодействием тетрагидробората натрия $NaBH_4$ с эфиром трехфтористого бора в диглиме с последующим его мягким окислением до декаборана-14. Принципиальная схема такого процесса была предложена химиками корпорации Union Carbide в 70-х годах прошлого века, однако попытки её реализации упирались в сложность выделения основных продуктов процесса и недостаточно высокий выход целевого продукта.

В экспериментальной части диссертационной работы описан ряд экспериментов, проведенных автором в целях оптимизации выбора исходных реагентов, растворителя, температуры и времени отдельных стадий процесса.

Подробный анализ этих экспериментальных данных проведен в главе Результаты и их обсуждение. В качестве замены дорогостоящего эфира трехфтористого бора диссертантом был предложен более дешевый и производящийся в России бутилбромид, что, помимо существенного удешевления процесса, позволило также упростить выделение и очистку образующегося тетрагидроундекабората натрия, поскольку образующийся в ходе реакции бутан легко удаляется из зоны реакции. Диссертантом было тщательно проанализировано влияние на выход образующегося тетрагидроундекабората натрия различных факторов, таких как соотношение реагентов, количество и тип растворителя, температура и время реакции, и выбраны оптимальные условия синтеза.

При разработке технологии превращения тетрагидроундекаборатного аниона в декаборан-14 диссертантом подробно рассмотрено влияние среды и

различных окислителей на процесс окисления тетрагидроундекаборатного аниона, в результате чего выбор был сделан в пользу легкодоступного и дешевого ацетона при проведении процесса окисления в смеси толуол – водный раствор серной кислоты. Были найдены оптимальные условия протекания процесса, позволяющие получить максимальный выход целевого продукта.

Отработанная технология получения толуольного раствора декаборана позволила масштабировать процесс синтеза с 2-х литровой колбы сначала до 4-х литровой, а затем 10-литрового стеклянного реактора и довести выход декаборана-14 до 61 %. Полученные результаты легли в основу 1 патента и 2 научных статей, опубликованных в Журнале прикладной химии. Автореферат и опубликованные работы в достаточной мере отражают результаты диссертационной работы.

Практическое воплощение разработанной технологии завершилось созданием и введением в эксплуатацию опытной установки объемом 216 л, был разработан полный комплект технологической документации, оформлены и введены в действие технические условия на выпускаемый целевой продукт.

Завершают диссертацию выводы и список литературы (106 ссылок).

Таким образом, диссертантом была успешно выполнена поставленная перед ним задача – разработан эффективный малоотходный способ получения декаборана-14, основанный на взаимодействии тетрагидробората натрия и бутилбромидом с последующим окислением образующегося тетрадекагидроундекабората натрия ацетоном в кислой среде. Разработано аппаратное оформление процесса и создано опытное производство получения декаборана-14, проведена отработка технологии и организован выпуск декаборана-14, что

позволило обеспечить текущую потребность российских потребителей в карборанах.

Замечания и пожелания по диссертационной работе:

Автореферат и диссертация в целом написаны хорошим научным языком, однако в тексте диссертации встречается ряд стилистически неудачных предложений, в некоторых местах используются жаргонные выражения, например «вакуум гасили азотом».

Из текста диссертации неясно какую роль в процессе образования тетрагидроундекаборатного аниона из тетрагидроборатного аниона играет бутилбромид.

Диссертантом не полностью охарактеризован побочный продукт окисления тетрагидроундекаборатного аниона $[B_{11}H_{14}]^-$, который заявлен как алкокси-производное декаборана $5-ROB_{10}H_{13}$. С большой долей вероятности можно предположить, что это изопропокси производное $5-i-PrOB_{10}H_{13}$, поскольку изопропиловый спирт является побочным продуктом окисления аниона $[B_{11}H_{14}]^-$ ацетоном. При выходе в 3-5 % в масштабах опытного производства он будет накапливаться в заметных количествах и, возможно, также сможет найти практическое применение.

Дополнительно хотелось бы посоветовать автору рассмотреть возможность модификации технологической цепочки с целью получения в качестве товарных продуктов солей тетрадекагидроундекаборатного аниона, являющегося ключевым соединением не только для получения декаборана, но и для синтеза карба-додекаборатного аниона $[CB_{11}H_{12}]^-$, производные которого находят всё

более широкое применение в качестве слабокоординирующихся анионов, а возможно и солей самого карба-додекаборатного аниона.

Пользуясь случаем, хочется поздравить диссертанта и его коллег с разработкой и внедрением технологии синтеза такого важного продукта как декаборан-14, а также отметить, что потребность в нем будет постоянно расти, а поскольку ИНЭОС РАН традиционно является одним из основных научных потребителей декаборана и карборана в России, хочется пожелать сохранять и дальше развивать это важное направление деятельности ГНИИХТЭОСа.

Следует отметить, что высказанные замечания носят преимущественно характер пожеланий и не влияют на общую высокую положительную оценку диссертационной работы.

Таким образом, подводя итог выше сказанному, следует отметить, что работа П. П. Белова представляет собой законченное современное научное исследование, имеющее как теоретический, так и несомненный практический интерес. Оценивая диссертационную работу в целом, считаем, что соискатель успешно справился с задачами исследования и по своей новизне, объему, научному и практическому значению диссертация Павла Павловича Белова соответствует пунктам 9-14 «Положения о порядке присуждения ученых степеней» ВАК № 842 от 24.09.2013 года и отвечает всем требованиям, предъявляемым к кандидатским диссертациям, а её автор Павел Павлович Белов заслуживает присуждения искомой степени кандидата технических наук по специальности 2.6.7 (технология неорганических веществ).

Отзыв заслушан, обсужден и утвержден 14 декабря 2022 года на заседании коллоквиума Лаборатории алюминий- и борорганических соединений ИНЭОС РАН.

Заведующий Лабораторией
алюминий- и борорганических соединений
Института элементоорганических соединений
им. А. Н. Несмеянова Российской академии наук
(ИНЭОС РАН)
доктор химических наук



И. Б. Сиваев

119334, г. Москва, ул. Вавилова, д. 28
Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова
Российской академии наук (ИНЭОС РАН)
Телефон: +7(916)590-20-25
Электронная почта: sivaev@ineos.ac.ru

Подпись докт. хим. наук И. Б. Сиваева заверяю.

Ученый секретарь ИНЭОС РАН,
канд. хим. наук



Е. Н. Гулакова