

ЗАКЛЮЧЕНИЕ ДИССЕРТАЦИОННОГО СОВЕТА Д 005.020.01  
на базе Федерального государственного бюджетного учреждения науки  
Института химии Дальневосточного отделения Российской академии наук  
по диссертации на соискание ученой степени кандидата наук

аттестационное дело № \_\_\_\_\_  
решение диссертационного совета от 11 октября 2018 г., № 4

о присуждении СУХОВЕЮ Василию Викторовичу, гражданину РФ, учёной степени кандидата химических наук.

Диссертация СУХОВЕЯ Василия Викторовича «Закономерности процессов совместного пиролиза тетрагидроборатов и тетрафтороборатов щелочных металлов как основа для синтеза солей додекагидро-клозо-додекаборатного аниона» в виде рукописи по специальности 02.00.01 – неорганическая химия принята к защите 8 июня 2018 г. (протокол № 3) диссертационным советом Д 005.020.01 на базе Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института химии Дальневосточного отделения Российской академии наук (Министерство науки и высшего образования России), 690022, г. Владивосток, пр. 100-летия Владивостока, 159, приказ № 105/нк от 11 апреля 2012 г.

Соискатель Суховой В.В., гражданин РФ, 1983 года рождения, в 2005 г. окончил Дальневосточный государственный университет по специальности «Химия». Работает младшим научным сотрудником в лаборатории химической радиоспектроскопии Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института химии Дальневосточного отделения Российской академии наук, ведомственная принадлежность Министерство науки и высшего образования России.

С 2005 по 2008 гг. соискатель обучался в очной аспирантуре Института химии ДВО РАН по специальности 02.00.04 – физическая химия.

Диссертация выполнена в лаборатории фторидных материалов Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института химии Дальневосточного отделения Российской академии наук, ведомственная принадлежность Министерство науки и высшего образования России.

Научный руководитель – доктор химических наук САЛДИН Виталий Иванович, ведущий научный сотрудник лаборатории фторидных материалов Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института химии Дальневосточного отделения Российской академии наук.

Официальные оппоненты:

1. КОЗЛОВА Светлана Геннадьевна, гражданка РФ, доктор физико-математических наук (02.00.04 – физическая химия), заведующая лабораторией физической химии конденсированных сред, ФГБУН Институт неорганической химии им. ак. А.В. Николаева Сибирского отделения Российской академии наук;

2. СИВАЕВ Игорь Борисович, гражданин РФ, доктор химических наук (02.00.08 – химия элементоорганических соединений), ведущий научный сотрудник лаборатории алюминий- и борорганических соединений, ФГБУН Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук, дали положительные отзывы о диссертации.

Ведущая организация – Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт общей и неорганической химии имени Н. С. Курнакова Российской академии наук, г. Москва, в своем положительном заключении, подписанном БЫКОВЫМ Александром Юрьевичем, к.х.н., старшим научным сотрудником лаборатории химии легких элементов и кластеров и утвержденном на заседании Секции «Синтез и изучение новых неорганических веществ и материалов» Ученого Совета Института общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, указала, что работа СУХОВЕЯ В.В. представляет собой 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  $(\text{NH}_4)_2[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]$ . Результаты работы представляют интерес для исследователей, работающих в области соединений борводородов. Диссертационная работа отвечает всем требованиям п. 9 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», а ее автор, СУХОВЕЙ Василий Викторович, заслуживает присуждения ему ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.01- неорганическая химия.

Соискатель имеет 27 опубликованных работ. Из них по теме диссертации опубликовано 14 научных работ, в том числе 4 статьи в рецензируемых журналах, рекомендованных ВАК, 3 патента, 7 работ опубликованы в материалах всероссийских и международных конференций и симпозиумов.

Наиболее значимые научные работы по теме диссертации:

1. Пат. 2573679 Российская Федерация, МПК С 01 В 35/18 (2006.01). Способ получения додекагидро-клозо-додекабората калия / Салдин В.И., Суховой В.В., Бузник В.М., Михайлов Ю.М., Меркин А.А., Рыбин В.Е., Комаров А.А. 2013121608; заявл. 07.05.2013 г; опубл. 27.01.2016, Бюл. № 3.

2. Салдин В. И., Суховей В.В., Савченко Н.Н., Слободюк А.Б., Игнатъева Л.Н. Термические исследования смесей тетрагидроборат натрия – тетрафтороборат калия// Журнал неорганической химии. 2016. Т. 61, № 5. С. 661–669.

3. Салдин В. И., Суховей В.В., Савченко Н.Н., Слободюк А.Б., Кавун В.Я. Термические исследования смесей тетрагидроборат калия – тетрафтороборат натрия // Журнал неорганической химии. 2017. Т. 62, № 4. С. 489–497.

На автореферат диссертации поступило 6 отзывов. Отзывы поступили от:

1. д.х.н. Кедрова В.В., ведущего научного сотрудника лаборатории квантовых кристаллов, ФГБУН Институт физики твердого тела РАН;

2. д.т.н. Козырева Н.В., зав. лабораторией физико-химических основ создания конденсированных энергетических систем, ФГБУН Институт проблем химико-энергетических технологий СО РАН;

3. д.х.н., проф. Акимовой Т.И., кафедра органической химии, Дальневосточный федеральный университет;

4. д.т.н. Юркова Г.Ю., проф. РАН, доцента, руководителя проекта Фонда перспективных исследований;

5. д.х.н., проф. Федорова П.П., зав. лабораторией, ФГБУН Институт общей физики им. А.М. Прохорова РАН;

6. д.х.н., Любимова С.Е., главного научного сотрудника лаборатории стереохимии сорбционных процессов, ФГБУН Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН.

Все отзывы положительные. В них отмечается актуальность, новизна, обоснованность и достоверность защищаемых положений, высокий уровень научных результатов, а также практическая значимость. Так, в отзыве д.х.н. Кедрова В.В. отмечено: «Автором разработан новый эффективный способ синтеза  $K_2B_{12}H_{12}$ , отличающийся дешевизной исходных реагентов, пожаро-, взрыво и экологической безопасностью, а также высоким выходом целевого продукта». В отзыве д.т.н. Юркова Г.Ю. отмечается: «Полученные результаты отличаются новизной и вносят существенный вклад в химию бороводородных соединений». В отзыве д.х.н. Любимова С.Е.: «Актуальность, новизна и практическая значимость работы В.В. Суховей состоит в том, что на основании новых фундаментальных результатов делается практически важный шаг к доступности этого класса соединений».

В отзывах на автореферат имеются замечания и вопросы:

В отзыве д.х.н. Кедрова В.В.: «...автору удалось усовершенствовать способ очистки  $(H_3O)_2B_{12}H_{12}$  от борной кислоты. Этот важный практический результат автору стоило бы оформить в виде статьи или патента»; в отзыве д.т.н., проф. Юркова Г.Ю.: «...В автореферате приведена схема выделения кислоты  $H_2B_{12}H_{12}$ . ...это можно

было бы подтвердить изотермой растворимости системы  $\text{H}_2\text{O}-\text{H}_2\text{B}_{12}\text{H}_{12}-\text{H}_3\text{BO}_3$ , хотя бы при одной температуре, что значительно усилило бы работу. В ходе синтеза  $\text{B}_{12}\text{H}_{12}^{2-}$ -аниона идет выделение диборана и других бороводородов. Целесообразно было бы провести исследования состава летучих продуктов.»; в отзыве д.т.н. Козырева Н. В.: «Синтез  $\text{M}_2\text{B}_{12}\text{H}_{12}$  идет при температурах гораздо выше, чем при проведении синтезов в органических растворителях (диглиме, углеводородах и др.). В автореферате отсутствует оценка выхода бора в данных системах, его поведение по ходу выделения целевого *клозо*-бората, влияние на его качество. Можно ли прогнозировать подобный механизм участия бора в построении полиэдрических борогидридных анионов, если в качестве второго компонента использовать не тетрафторобораты, а другие соединения бора, например, кислородные?»; в отзыве д.х.н., проф. Акимовой Т.И.: «Из неудачных моментов стоит отметить запутанное доказательство автором участия атомов бора тетрафтороборатного компонента в построении полиэдрического аниона  $\text{B}_{12}\text{H}_{12}^{2-}$  при пиролизе смеси  $\text{NaBH}_4-\text{KBF}_4$ . Все довольно просто. Для получения одного аниона  $\text{B}_{12}\text{H}_{12}^{2-}$  требуется 12 анионов  $\text{BH}_4^-$  без привязки к какому-либо уравнению. Если по данным химического анализа полиэдрического аниона больше, значит этот избыток является результатом участия тетрафтороборатного компонента в его образовании; в отзыве д.х.н., Любимова С.Е.: «На странице 18 автореферата приведен ряд уравнений обменных реакций для смесей  $\text{KBH}_4-\text{NaBF}_4$ . В эквимольных смесях в результате обменной реакции (уравнение 23) образуется новая смесь  $\text{NaBH}_4-\text{KBF}_4$ . В ней образование  $\text{B}_{12}\text{H}_{12}^{2-}$ -аниона должно проходить преимущественно по механизму участия бора тетрафтороборатного компонента. Однако выходы по бору в них ... немного выше выходов по сравнению со смесями  $\text{NaBH}_4-\text{NaBF}_4$ . Автору нужно было уделить внимание объяснению этого результата».

Выбор официальных оппонентов и ведущей организации обусловлен тем, что предложенные специалисты обладают высокой квалификацией в области получения и исследования соединений аниона  $\text{B}_{12}\text{H}_{12}^{2-}$ . В частности, одной из областей научных интересов ведущей организации являются исследования соединений бороводородов. Оппоненты, в свою очередь, являются известными специалистами в области химии твердого тела и синтеза соединений аниона  $\text{B}_{12}\text{H}_{12}^{2-}$ .

Диссертационный совет отмечает, что на основании выполненных соискателем исследований:

– синтезирована соль аниона  $\text{B}_{12}\text{H}_{12}^{2-}$  пиролизом смесей  $\text{NaBH}_4-\text{KBF}_4$  с повышенным выходом (более 78,3% по бору) по сравнению с другими аналогичными смесями;

– на основании физико-химических исследований и химического анализа подтверждено участие атомов бора тетрафтороборатного компонента в формировании додекагидро-*клозо*-додекаборатного аниона в смеси  $\text{NaBH}_4\text{--KBF}_4$ ;

– впервые установлено наличие ионного обмена в солевых расплавах смеси  $\text{KBH}_4\text{--NaBF}_4$ , в которых далее и проходит синтез додекагидро-*клозо*-додекаборатов;

– определены оптимальные условия синтеза  $\text{K}_2\text{V}_{12}\text{H}_{12}$  пиролизом смесей  $\text{NaBH}_4\text{--KBF}_4$  и  $\text{KBH}_4\text{--NaBF}_4$  (соотношение компонентов 1,8:1 и 1:1; температура 723 и 753 К) и  $\text{Na}_2\text{V}_{12}\text{H}_{12}$  пиролизом смеси  $\text{NaBH}_4\text{--NaBF}_4$  (соотношение компонентов 1,8:1; температура 683 К);

– оптимизированы условия выделения соединений аниона  $\text{V}_{12}\text{H}_{12}^{2-}$  из продуктов пиролиза смесей  $\text{NaBH}_4\text{--NaBF}_4$ ,  $\text{NaBH}_4\text{--KBF}_4$  и  $\text{KBH}_4\text{--NaBF}_4$ .

Значение полученных соискателем результатов исследования для практики состоит в том, что в результате проведенных исследований процессов пиролиза смесей, содержащих тетрагидро- и тетрафторобораты натрия и калия, предложен новый эффективный способ синтеза  $\text{K}_2\text{V}_{12}\text{H}_{12}$  из смесей  $\text{NaBH}_4\text{--KBF}_4$ , отличающийся низкой стоимостью исходных реагентов, пожаро-, взрыво- и экологической безопасностью и выходом целевого продукта по бору до 86,7%.

Разработана универсальная технологическая схема выделения соединений аниона  $\text{V}_{12}\text{H}_{12}^{2-}$  из водных растворов продуктов пиролиза.

Создана пилотная установка (ФКП «Завод имени Я.М. Свердлова», г. Дзержинск, Нижегородской обл.) и разработан проект технологического регламента получения ряда додекагидро-*клозо*-додекаборатов пиролизом смесей  $\text{NaBH}_4\text{--KBF}_4$ , производительностью 1000 кг/год в пересчете на  $\text{K}_2\text{V}_{12}\text{H}_{12}$ .

Достоверность полученных результатов обеспечена применением совокупности взаимодополняющих физико-химических методов исследования, таких как рентгенофазовый анализ, дифференциальная сканирующая калориметрия, инфракрасная спектроскопия, рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия; спектроскопия ядерного магнитного резонанса; использованием методов химического анализа, таких как гравиметрия и иодометрическое титрование; воспроизводимостью экспериментальных данных, применением статистических методов обработки данных эксперимента и оценки погрешностей; согласованностью с имеющимися литературными данными. Сделанные в диссертационной работе выводы не противоречат основным фундаментальным представлениям неорганической химии.

Личный вклад соискателя заключался в подготовке литературного обзора по теме диссертации, проведении основной части экспериментов по синтезу и исследованию соединений додекагидро-*клозо*-додекаборатного аниона, участии в обработке

полученных экспериментальных данных, их анализе и обобщении, подготовке публикаций и представлении докладов на конференциях.

На заседании 11 октября 2018 г. диссертационный совет пришёл к выводу, что диссертация Суховея В.В. соответствует требованиям п. 9 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», представляет собой научно-квалификационную работу, которая содержит новое решение актуальной научной задачи – разработка нового, эффективного, безопасного и экономичного способа получения соединений додекагидро-клозо-додекаборатного аниона, что имеет существенное значение для специальности 02.00.01 – неорганическая химия, и принял решение присудить СУХОВЕЮ Василию Викторовичу ученую степень кандидата химических наук по специальности 02.00.01 – неорганическая химия.

При проведении тайного голосования диссертационный совет в количестве 17 человек, из них 16 докторов наук (10 докторов наук по специальности физическая химия, 6 - по специальности неорганическая химия), участвовавших в заседании, из 25 человек, входящих в состав совета, проголосовал: за присуждение учёной степени – 17, против присуждения учёной степени – 0, недействительных бюллетеней – 0.

Председатель диссертационного совета Д 005.020.01 ав



Сергиенко Валентин Иванович

Ученый секретарь диссертационного сов



Бровкина Ольга Владимировна