

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертационную работу

Сарачено Даниэле

«Координационные соединения никеля(II) с лигандами NNNX-типа — катализаторы олигомеризации этилена»,

представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.3. – Органическая химия

Диссертация Сарачено Даниэле представляет собой исследование в области дизайна новых координационных соединений никеля с пиразолсодержащими лигандами NNNX-типа. В работе предлагаются оригинальные подходы к синтезу никелевых катализаторов для реакций олигомеризации этилена. Как отмечается в литературном обзоре и введении к диссертации, тридентатные комплексы никеля с пиразолом в таких реакциях ранее исследовались спорадически (см. структуры **135**, **136**, рис. 30 литобзора), а тетрадентатные – не были известны вовсе. Автором впервые продемонстрировано, что присутствие молекул воды в координационной сфере (так называемые аква-комплексы) значительно увеличивает активность комплексов никеля в процессах димеризации этилена. Перечисленные процессы составляют основные элементы новизны работы, наряду с синтезом, использованных в работе, новых три- и тетрадентатных лигандов на базе третичных аминов, несущих два пиразольных остатка.

Проблема селективного синтеза линейных α -олефинов из доступного этена остро стоит перед современной промышленностью. При этом наиболее востребованными в химии полимеров являются линейные альфа-олефины с числом атомов углерода 6, 8, 10. Как правило, коммерчески доступные никелевые комплексы приводят к образованию из этена смеси терминальных алкенов с различным, количеством диэтиленовых фрагментов. Такие смеси приходится разделять и затем очищать образующиеся фракции, что требует дополнительных расходов. Селективные катализаторы олигомеризации этилена, в условиях растущего спроса на высококачественные продукты глубокой переработки углеводородного сырья, могут существенно улучшить промышленное

производство. Сказанное выше отражает актуальность рецензируемого исследования.

Работа, очевидно, имеет практическую значимость для развития отечественного производства катализаторов, способных конкурировать с зарубежными аналогами. Разработанные катализаторы могут быть применены в промышленных процессах получения линейных α -олефинов (в основном, бут-1-ена), что будет способствовать снижению зависимости нашей страны от импортных технологий.

Литературный обзор диссертации (стр. 13–56) обобщает широкий спектр исследований, касающихся использования комплексов никеля в процессах олигомеризации терминальных алкенов, насчитывает 68 ссылок на оригинальные источники. Автор подробно анализирует эволюцию катализаторов, начиная с зарождения никелевого катализа (Ni^0) и заканчивая современными подходами, базирующимися на использовании различных типов лигандного окружения металла Ni(II) . В частности, — описывает важность катализаторов на базе никеля для промышленного получения линейных α -олефинов (подробно освещаются существующие технологии производства низкомолекулярных, линейных алкенов) и подчеркивает проблемы, связанные с умеренной селективностью современных каталитических систем, ограничивающей технологии. Последовательно рассматриваются методы синтеза, стабильность, каталитическая активность и селективность металлокомплексов, несущих в лигандном окружении никеля ди- и тридентатные гетероциклические лиганды (пиридин, хиолин, фенатролин, имидазол). Анализируются их достоинства и недостатки. В конце обзора обсуждаются вопросы присутствия молекул воды в координационной сфере никеля(II), что, согласно некоторым исследованиям, благоприятствует повышению активности катализаторов.

Обсуждение результатов (стр. 57–89).

В ходе выполнения экспериментальной работы Сарачено Даниэле были синтезированы и охарактеризованы две серии новых бис-пиразолил содержащих лигандов NNNX-типа с четвертым донирующим атомом $X = N, O, S$. На их основе построены около полутора десятков координационных комплексов никеля (II), пять из которых (179–183) оказались необычными, т.к. содержали по две молекулы воды

в координационной сфере. Именно эти аква-комплексы никеля продемонстрировали наилучшую активность в реакции олигомеризации этилена. Было проведено их сравнение в процессах олигомеризации с аналогами, не содержащими воды. В частности, наблюдалось повышение селективности и активности, что может быть использовано для получения более чистых альфа-олефинов.

Полученные результаты согласуются с работами других авторов (см. лит. обзор), однако, они значительно расширяют область применения и саму линейку доступных никелевых катализаторов, особенно, это относится к комплексам, содержащим молекулы воды в координационной сфере металла.

Диссертантом проведён обширный комплекс экспериментальных исследований в области катализа, результаты которых детально проанализированы и иллюстрированы многочисленными графиками, диаграммами и таблицами, отражающими сравнительную каталитическую активность и селективность различных систем катализатор / сокатализатор. В ходе экспериментов по олигомеризации этилена варьировались все ключевые параметры – давление этилена, количество сокатализатора, температура, природа носителя каталитической системы, а также время контакта реагентов. Во многих сериях опытов (например, в таблице типа 8 на стр. 75–76) исследователь приложил экстраординарные усилия для оптимизации условий протекания реакций. Это позволило ему определить оптимальные режимы для наиболее активных катализаторов, обеспечивая наиболее высокий выход бут-1-ена и селективность олигомеризации.

Отметим, что полученные результаты представляют существенный вклад в развитие металлокомплексного катализа и расширяют наши представления о влиянии различных факторов на активность и стабильность координационных соединений никеля. Вместе с тем, работа пока ограничена рамками лабораторных условий, что естественно для фундаментального этапа исследований. Для практической реализации и масштабирования разработанных методик требуется проведение дополнительных испытаний, направленных на повышение стабильности катализаторов и воспроизводимости результатов. Желательно, чтобы последующие этапы были выполнены на пилотных установках, что действительно позволит оценить потенциал разработанных систем для промышленного внедрения.

Завершает диссертационное исследование экспериментальная часть (стр. 90), в которой подробно изложены методики синтеза целевых соединений, а также приведены результаты их исследования с использованием современных физико-химических методов анализа. В этом разделе представлены данные, позволяющие с высокой степенью достоверности повторить описанные экспериментальные процедуры в условиях других лабораторий, что свидетельствует о корректности и воспроизводимости полученных результатов.

Большое внимание уделено интерпретации спектров ЯМР, в частности, выполнено детальное отнесение сигналов магниточувствительных ядер в спектрах впервые синтезированных соединений. Следует отметить, что для некоторых продуктов, главным образом относящихся к гетероциклическим лигандам, данные спектров ^{13}C ЯМР не приводятся, что несколько ограничивает полноту структурного анализа. Этот недостаток в некоторой мере нивелируется данными рентгеноструктурного анализа полученными для металлоциклов **152, 154, 164 и 180** (стр. 104).

Тем не менее, совокупность представленных в экспериментальной части результатов — спектроскопических, аналитических и синтетических — подтверждает строение большинства полученных веществ. В этом контексте можно заключить, что выводы, сделанные на основе проведённых исследований, являются обоснованными и опираются на достаточный объём экспериментальных доказательств.

Замечания.

По мнению оппонента, ряд проблем, освещён в труде Сарачено Даниэле поверхностно, потому требует отдельных пояснений.

1. Стр. 90. В качестве прибора, использованного для осуществления элементного анализа, указан Thermo scientific Flash 2000 CHNS/O. Определить с помощью этого оборудования содержание никеля в образце невозможно. В то же время процентное содержание никеля, как главного анализируемого элемента, указано *во всех результатах элементного анализа* три- и тетрадентатных комплексов Ni(II). В ряде случаев, элементный анализ является единственным методом подтверждения их структуры.

2. На стр. 60 утверждается, что в ряду комплексов **152–155** с тридентатными N,N,N-лигандами наиболее активным является *незамещенное* производное никеля **152** ($R = H$) из-за минимальных стерических затруднений. При этом (стр. 61 и далее) синтез кислород- и серосодержащих аналогов **165** и **166** базировался на *диметилзамещенных* пиразолах. Кажется логичным для синтеза более каталитически активных аналогов использовать лиганд **144** (все $R = H$)? Требуется пояснения, каким образом периферийные метильные группы препятствуют подходу молекулы этилена к центральному атому металла в **152–155**. Делались ли соотв. квантово-химические расчеты, или это утверждение голословно.

3. Почему из серии комплексов с тетрадентатными лигандами **162–166** для оптимизации условий был выбран **163** (таблица 4)? Почему с этим набором катализаторов сравнивается образец **153** (таблица 3), который не показывает лучшие результаты внутри своей серии (**152–155**)? Почему для комплексов **162** и **164** не проводились тесты с добавлением 35 и 300 экв. ДЭАХ и ЭАСХ?

4. Стр. 73. При активации 300 эквивалентами ДЭАХ привитые на силикагель комплексы **175–178** показали результаты, превосходящие результаты непривитых аналогов. Возможно ли уменьшить количество ДЭАХ без потери активности? В целом, требует логичного объяснения, по каким причинам 300 кратный избыток активатора показывает себя в олигомеризации лучше, чем, например, 10 кратный. В этом свете, желательно прояснить механизм действия инициатора на рис. 38 (стр. 70), где диэтилалюминий хлорид не фигурирует (аналогично схеме 10, стр. 87).

5. Актуальность работы обосновывается необходимостью получения новых комплексов никеля (II) в России из-за патентных ограничений на синтез уже известных аналогов. Патентовано хотя бы одно, описанное в работе, производное никеля? Если нет, то почему.

Ошибки, опечатки и неточности, отмеченные в работе. Ниже приведены лишь в небольшом количестве, дабы не перегружать отзыв.

В некоторых элементах работы использован английский язык, хотя имеются русские аналоги соотв. терминов (стр. 4, 65, 67, 107). Не использована нумерация для подпараграфов разделов 4.5.3 и 4.5.4.

Стр. 57. В начале обсуждения результатов, в одном предложении дважды используется словосочетание «несмотря на позитивные примеры в литературе».

Стр. 61. неверная нумерация соединений на схеме 6.

Стр. 66. нетривиальная нумерация строк в таблице 4.

Стр. 100. «соответствующий лиганду».

Стр. 104. в таблице описаны кристаллографические параметры четырех структур, хотя в заглавии параграфа 6.5. значится "РСА комплексов **152, 154**".

На схеме 8 (стр. 71) субстраты **167–170** не отличаются от продуктов **171–174**; вероятно, в субстрате **167–170** не должно быть метиленипиразольных фрагментов.

На стр. 90 трижды встречается: согласно литературным источникам, методике, технике... Сами литературные источники не цитируются.

В экспериментальной части соединения располагаются не по порядку номеров, и даже не по порядку их упоминания в соотв. главе, что осложняет чтение фолианта.

Например, в параграфе 6.3 (стр. 93) порядок описания соединений такой **148–151, 171–174, 157, 156, 158**. Если бы не встроенный контекстный поиск, методики синтеза ряда продуктов было бы затруднительно найти.

Автореферат диссертации также не лишен опечаток и неточностей.

Стр. 12. "для создания октаэдрическому окружению атомов"

и здесь, на схемах, не приводятся выходы продуктов (никелевых катализаторов) несмотря на то, что Автор разместил на схемах таблицы со значениями заместителей.

Стр. 14. бромида никеля (II) **14–18** – номера не соответствуют формулам.

Стр. 15. Молекулярное строение комплекса **16** (Рисунок 3). – соединение **16**, судя по автореферату, имеет другое строение (см. схему 2).

Сделанные замечания не снижают высокой оценки научной составляющей диссертационной работы, не касаются её сути и новизны полученных результатов.

Смысловое наполнение автореферата, статей по теме диссертации и ее выводов (стр. 105) совпадают.

По материалам научного труда опубликованы три работы в журнале *Molecular Catalysis*, что подтверждает высокий уровень научных компетенций диссертанта. Исследование прошло апробацию на трёх конференциях различного уровня.

По мнению оппонента упомянутых наукометрических показателей достаточно для защиты квалификационной работы на соискание ученой степени кандидата наук.

Подводя итог, диссертация представляет собой завершённую научно-исследовательскую работу на актуальную тему. Работа соответствует паспорту заявленной специальности 1.4.3. Органическая химия, не менее, чем в четырёх пунктах: 1. Выделение и очистка новых соединений; 2. Открытие новых реакций органических соединений и методов их исследования; 3. Развитие рациональных путей синтеза сложных молекул; 10. Исследование стереохимических закономерностей химических реакций и органических соединений.

Тем не менее, следует отметить, что в работе затрагивается как координационная химия, так и химия высокомолекулярных соединений. Поэтому, вероятно, правильное было бы защищать работу по двум специальностям. Однако, решение этого вопроса всецело относится к компетенции диссертационного совета и научного руководителя.

Таким образом, обсуждаемая диссертационная работа по новизне, практической значимости, достоверности результатов и обоснованности выводов удовлетворяет всем требованиям «Положения о порядке присуждения учёных степеней» (утверждено Постановлением Правительства РФ от 24.09.2013 г. № 842 с изменениями Постановлений Правительства РФ в действующей редакции), а её автор Сарачено Даниэле заслуживает присуждения учёной степени кандидата химических наук по специальности 1.4.3. – Органическая химия.

Официальный оппонент:

д.х.н., профессор кафедры органической химии факультета физико-математических и естественных наук Российского университета дружбы народов им. Патриса Лумумбы
Подпись Зубкова Фёдора Ивановича удостоверяю
Учёный секретарь Учёного совета РУДН
доктор исторических наук, профессор


Зубков Фёдор
Иванович

К.П. Курылев



7 ноября 2025 г.

Почтовый адрес: 117198, г. Москва, ул. Миклухо-Маклая, д. 6.

Тел.: +7 (499) 936-87-87; e-mail: fzubkov1973@gmail.com

Наименование организации: Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования "Российский университет дружбы народов имени Патриса Лумумбы".