

УТВЕРЖДАЮ

Первый проректор Федерального
государственного бюджетного

образовательного учреждения высшего
образования «МИРЭА – Российский
технический университет»



Прокопов Н.И.

12 ноября 2025 г.

ОТЗЫВ ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ

на диссертационную работу

Сарачено Даниэле

«Координационные соединения никеля (II) с лигандами NNNX-типа — катализаторы олигомеризации этилена», представленной на соискание учёной степени кандидата химических наук по специальности

1.4.3. Органическая химия

Актуальность темы

Работа посвящена разработке новых никельсодержащих каталитических систем для селективной олигомеризации этилена — процесса, имеющего важное и **актуальное** значение для нефтегазохимии. Линейные α -олефины, получаемые этим методом, являются ценным сырьём для производства полиэтилена, синтетических каучуков, восков, поверхностно-активных веществ и других высокомаржинальных продуктов. В условиях ограниченной переработки углеводородного сырья в России и отсутствия отечественных катализаторов, сопоставимых по эффективности с зарубежными аналогами, исследования в данной области представляют безусловную **научную и практическую значимость**.

Никель давно рассматривается и применяется как один из основных металлов для катализаторов олигомеризации этилена, однако большинство известных каталитических систем запатентованы за рубежом. Исследования комплексов никель (II) с тетраденатными лигандами, включая аква-формы, до последнего времени практически не проводились, хотя данные о влиянии воды

на активность катализаторов указывают на их высокий потенциал. Таким образом, работа направлена на изучение нового класса никельсодержащих комплексов, обладающих промышленно перспективными свойствами, и вносит заметный вклад в развитие отечественного катализа.

Общая характеристика работы

Диссертационная работа изложена на 128 страницах текста. Включает введение, обзор литературы, обсуждение полученных результатов, экспериментальную часть, выводы и список литературы, насчитывающий 77 наименований и список публикаций автора по теме диссертации; содержит 10 схем, 11 таблиц и 45 рисунков.

Во **введении** проанализирована актуальность и степень проработанности темы диссертационного исследования; поставлена цель работы и сформулированы задачи по её достижению; описана научная новизна проделанной работы и её фундаментальная и практическая значимость; рассмотрена методология и методы проведённого диссертационного исследования; представлены положения, вносимые на защиту, личный вклад автора, благодарности, сведения о достоверности полученных результатов, апробация работы, публикации соискателя и информация об объёме и структуре работы.

В **литературном обзоре** подробно описаны истоки зарождения тематики исследования, начиная с первых работ, посвящённых каталитическими свойствами никеля в реакции олигомеризации этилена и его термической деструкции. Детально описана эволюция различных каталитических систем на основе соединений $Ni(0)$ и $Ni(II)$ для реакции олигомеризации и полимеризации этилена с середины XX века по настоящее время, как в рамках прикладных разработок, так и в фундаментальных исследованиях. Показаны основные области применения продуктов, получаемых с помощью никель-катализируемой реакции олигомеризации этилена, и кратко представлены основные технологии их направленного синтеза, реализованные в промышленности. Ввиду крайне широкого диапазона, представленных в литературе комплексов никеля, в обзоре подробно описаны каталитические свойства в качестве прекатализаторов олигомеризации этилена только представителей семейства никелевых комплексов, содержащих тридентатные лиганды NNN-типа: фенантролиновые, хинолиновые, пиридиновые и т.п., как наиболее близких к исследуемым соискателем структурам. Отдельное внимание в обзоре уделено нехватке работ, посвящённых исследованию влияния координационно-связанных молекул воды на каталитические свойства никелевых комплексов, и рассмотрению тех немногих примеров, которые представлены в литературе. В заключении литературного обзора тезисно сформулированы основные паттерны поведения рассмотренных каталитических систем в реакции олигомеризации этилена.

В **экспериментальной части** диссертации описаны методы работы и сведения о реагентах и растворителях, применяемых при её выполнении. Перечислены используемые инструментальные методы анализа и идентификации представленных в работе соединений, такие как ИК и ЯМР-спектроскопия, PCA, EXAFS/XANES, элементный анализ, ГХ-МС и др. Подробно зафиксирован алгоритм проводимых каталитических испытаний, полученных комплексов, в реакции олигомеризации этилена и способ определения состава олигомерной смеси. В последующих двух разделах представлены методы синтеза и данные анализа лигандов NNN- и NNNX-типа и никелевых комплексов на их основе.

Обсуждение результатов логически разделено на четыре крупные части. В *первой* описано получение лигандов NNN-типа и комплексов бромид никеля (II) на их базе. Синтезированные координационные соединения были протестированы в качестве прекатализаторов в реакции олигомеризации этилена. Продемонстрирована их низкая активность, селективность и склонность к быстрой дезактивации в ходе реакции. Проведен анализ взаимосвязи структура-активность, выявивший падение активности в случае введения электронно-акцепторных заместителей в 4-положение и метильных заместителей в 3 и 5-положение пиразолильного фрагмента в лиганде, в связи с предположенным автором торможением обрыва цепи посредством реакции β -Н элиминирования. Во *второй* описан синтез лигандов NNNX-типа и комплексов бромид никеля (II) на их основе. Для полученного и охарактеризованного методом PCA кристалла комплекса бромид никеля(II) показано, что координационное окружение представляет собой искаженный октаэдр и сформировано за счёт 4 атомов азота лиганда и 2 атомов брома, что доказывает тетрадентатность полученных лигандов. Проведенные каталитические испытания выявили существенно большую активность и стабильность комплексов бромид никеля (II) с лигандами NNNX-типа по сравнению с комплексами бромид никеля (II) с лигандами NNN-типа, описанными в первом разделе, при сохранении схожей селективности по длине цепи в получаемой олигомерной смеси. Выявлена обратная взаимосвязь между силой донорной способности атом Х лиганда и активности каталитической системы с никелевыми комплексами на его основе. Предложена схема стабилизирующей роли дополнительного донорного атома Х лиганда в ходе реакции олигомеризации этилена. В *третьей* части описана методика получения и каталитические испытания привитых никелевых катализаторов на силикагель с различным размером пор от 60 до 500 Å. Показана большая активность полученных каталитических систем по сравнению с иммобилизованными аналогами, рассмотренными в первой части диссертационного исследования. Отмечено аномально большая доля гексеновой фракции в смеси олигомерных продуктов в случае использования прекатализатора, привитого на силикагель с порами 60Å, что может быть связано со стерическими ограничениями со стороны подложки. В *четвертой* части представлен синтез и детальные каталитические испытания

аквакомплексов бромид никеля (II) с лигандами NNNX-типа, описанными в второй части работы. Показано, что наличие координационно-связанной воды в никелевых комплексах с тетрадентатными лигандами NNNX-типа существенно увеличивает активность и стабильность получаемых каталитических систем, а также может смещать равновесие в сторону образования более тяжелых олигомеров, таких как октенов. Предположен наиболее вероятный механизм воздействия, заключающийся в образовании алюмоксановых структур при активации исследуемых аква-комплексов бромид никеля(II) с помощью алюминийорганических соединений, таких как ЭАСХ и ДЭАХ.

В **выводах** обобщены основные результаты диссертационной работы, которые полностью соответствуют цели и задачам исследования.

К основным достижениям, составляющим **научную новизну** работы, можно отнести следующее:

1. Получены четыре новых, ранее не описанных пиразолсодержащих лиганда NNNX-типа ($X = O, N, S$), состав и строение которых подтверждены методами элементного анализа, 1H , ^{13}C ЯМР- и ИК-спектроскопии.
2. На основе данных лигандов синтезировано десять новых координационных соединений бромид никеля(II) с октаэдрическим окружением атома металла.
3. Установлено влияние природы донорных атомов и структуры лигандов на каталитические свойства комплексов Ni(II) в реакции олигомеризации этилена.
4. Показан кратный рост активности каталитических систем на основе аква-комплексов никеля (II) по сравнению с безводными аналогами при сохранении высокой селективности.
5. Обнаружено качественное увеличение доли октеновой фракции в продуктах олигомеризации при использовании аква-комплексов бромид никеля (II) с тетрадентатными лигандами NNNX-типа.

Степень обоснованности и достоверности научных положений, выводов и рекомендаций

Достоверность результатов работы обеспечена корректностью применённых методов синтеза и анализа, воспроизводимостью полученных результатов, а также их согласованностью с литературными данными. Все выводы основаны на совокупности экспериментальных данных, полученных с использованием современных физико-химических методов (элементный анализ, ЯМР-, ИК-спектроскопия, ТГА, рентгеноструктурный анализ) и каталитических испытаний.

Соответствие работы паспорту научной специальности

Научные положения диссертационной работы Сарачено Даниэле соответствуют паспорту научной специальности 1.4.3. Органическая химия по п. 7. Выявление закономерностей типа «структура – свойство» и по п. 9. Поиск новых молекулярных систем с высокоспецифическими взаимодействиями между молекулами.

Рекомендации по использованию результатов диссертации

Результаты диссертационной работы могут быть использованы следующими научными и образовательными организациями, проводящими исследования в области металлоорганической химии, а также металлокомплексного катализа: Федеральный исследовательский центр проблем химической физики и медицинской химии РАН, МГУ имени М. В. Ломоносова, ФГБУН Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН, ФГБУН Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН.

В результате анализа содержания диссертации Сарачено Даниэле возникли следующие вопросы и замечания:

1. Каким образом избыточное количество алюминий органики (ДЭАХ или ЭАСХ) подавляет каталитическую активность системы во время реакции олигомеризации этилена?
2. С чем связан рост скорости поглощения этилена со временем на рисунках 35 и 36 и почему первые пять минут экспериментов были опущены?
3. В оглавлении пропущены пункты 4.5.2–4 и 4.7.
4. Структуры 167–170 нарисованы в схеме 8 неверно.
5. Отсутствуют ссылки на методики очистки исходных реагентов и растворителей в экспериментальной части.
6. Таблицы 6–8 находятся слишком далеко от фактического описания их в тексте диссертации, что затрудняет восприятие материала.
7. Отсутствие обозначение эквивалентов в диаграмме 75 ДЭАХ $\rightarrow$ 75 экв. ДЭАХ, что приводит к путанице с системой нумерации соединений.

Приведенные замечания не влияют на общую высокую оценку выполненной диссертационной работы, а также на её основные положения и выводы.

Основные результаты и положения работы представлены в 6 опубликованных работах, в том числе в виде 3 статей в журналах, рекомендованных ВАК или приравненных к ним, и 3 тезисов докладов на международных и российских конференциях.

Заключение

По своей актуальности, научной новизне, объему проведенных исследований и уровню их обсуждения, а также практической значимости полученных результатов диссертационная работа Сарачено Даниэле «**Координационные**

соединения никеля (II) с лигандами NNNX-типа — катализаторы олигомеризации этилена» представляет собой завершённую научно-квалификационную работу и соответствует требованиям п. 9–14 «Положения о порядке присуждения учёных степеней», утверждённого постановлением Правительства РФ от 24.09.2013 г. №842 (в действующей редакции), предъявляемым к диссертациям на соискание учёной степени кандидата наук, а её автор Сарачено Д. заслуживает присуждения учёной степени кандидата химических наук по специальности 1.4.3. Органическая химия.

Результаты диссертационной работы Сарачено Д. и отзыв ведущей организации рассмотрены на заседании кафедры физической химии им. Я.К. Сыркина Института тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования "МИРЭА – Российский технологический университет" (протокол № 3 от 11.11.2025 г.).

Профессор кафедры физической химии им. Я.К. Сыркина
доктор химических наук, профессор
Шамсиев Равшан Сабитович



Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования «МИРЭА – Российский технологический университет»
119454, г. Москва, Проспект Вернадского, д. 78
Тел: +74996008080; e-mail: rector@mirea.ru;
<http://www.mirea.ru/>

Подпись руки Шамсиева Р.С.

удостоверяю Начальник отдела
Управления кад

