

УТВЕРЖДАЮ

Директор ИНЭОС РАН

чл.-корр. РАН, д.х.н. А.А. Трифонов



«04» июля 2025 г.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Федерального государственного бюджетного учреждения науки
Института элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова
Российской академии наук (ИНЭОС РАН)

Диссертационная работа «Координационные соединения никеля(II) с лигандами NNNX-типа — катализаторы олигомеризации этилена» выполнена Сарачено Даниэле в Лаборатории асимметрического катализа (№116) Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук (ИНЭОС РАН).

В период подготовки диссертации Сарачено Даниэле обучался в очной аспирантуре (2021–2025 гг.) Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук (ИНЭОС РАН), в настоящее время работает в Лаборатории асимметрического катализа (№116) в должности младшего научного сотрудника.

В 2021 г. Сарачено Д. окончил Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева» г. Москва по специальности 04.05.01 Фундаментальная и прикладная химия, получив квалификацию специалиста.

Удостоверение о сдаче кандидатских экзаменов выдано в 2025 году Федеральным государственным бюджетным учреждением науки Институт элементоорганических соединений им. А.Н.Несмеянова Российской академии наук (ИНЭОС РАН).

Научный руководитель: доктор химических наук, профессор Малеев Виктор Иванович, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук, лаборатория асимметрического катализа №116, заведующий лабораторией.

Диссертационная работа была представлена на расширенном заседании совместного научного коллоквиума лаборатории асимметрического катализа (№116), лаборатории экологической химии (№126), лаборатории стереонаправленного синтеза биоактивных соединений (№136) и лаборатории химии высоких давлений кафедры химической технологии и новых материалов химического факультета Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова с участием 3 членов Диссертационного совета 24.1.161.01 ИНЭОС РАН от 02 июля 2025 года.

В ходе обсуждения диссертанту были заданы следующие вопросы:

д.х.н. Булычев Б.М.: Вопрос: *Является ли наличие хлора в АОС обязательным для эффективной активации ваших никелевых прекатализаторов и можно ли их активировать производными триалкилалюминия?*

д.х.н. Осипов С.Н.: Вопрос: *Можно ли использовать в качестве источника воды для частичного гидролиза АОС сторонние аквакомплексы с металлами, инертными в реакции олигомеризации этилена, или, даже, добавлять непосредственно воду в реакционную смесь во время процесса активации?*

к.х.н. Воробьёва Д.В.: Вопрос: *Проводили ли вы квантово-химические расчёты для предложенной схемы механизма олигомеризации на ваших комплексах?*

По итогам заседания коллоквиума принято следующее заключение:

Диссертационная работа Сарачено Д. затрагивает актуальные проблемы органической химии. Работа направлена на разработку новых каталитических систем на базе координационных соединений никеля с органическими лигандами для реакции олигомеризации этилена. Работа выполнена на высоком профессиональном уровне, интерпретация полученных результатов не вызывает возражений, автором работы чётко и обоснованно сформулированы выводы, их достоверность не подлежит сомнениям.

Научная новизна работы заключается в получении четырёх ранее не описанных пиразолсодержащих лигандов NNNX-типа, где X=O, N и S; состав и строение которых установлены методами элементного анализа, ^1H , ^{13}C ЯМР- и ИК-спектроскопии. Синтезе на основе скорпионатных лигандов NNNX-типа десяти новых ранее не описанных координационных соединений бромида никеля(II) с октаэдрическим окружением атома металла. Изучении влияния состава и строения лигандов в полученных комплексах бромида никеля(II) на свойства каталитических систем, сформированных на их основе, в реакции олигомеризации этилена. Исследовании кратного роста активности каталитических систем с аква-комплексами бромида никеля(II) на базе тетрадентатных лигандов NNNX-типа в сравнении с системами с аналогичным лигандным окружением в безводных комплексах бромида никеля(II) в реакции олигомеризации этилена и качественного увеличения содержания октеновой фракции в продуцируемой катализаторами смеси олигомеров.

Теоретическая и практическая значимость работы

Теоретическая значимость работы заключается в расширении представлений о строении и каталитических свойствах координационных

соединений никеля(II) с новыми пиразолсодержащими лигандами NNNX-типа, включающими донорно-активные атомы X (O, N, S). Впервые синтезированы и охарактеризованы 4 ранее не описанных тетрадентатных лиганда и 10 новых комплексов бромид никеля(II) с октаэдрическим координационным окружением, включая аква-комплексы. Установлена взаимосвязь между строением лигандного окружения и активностью соответствующих комплексов в реакции олигомеризации этилена. Показано, что введение молекул воды во внутреннюю координационную сферу никеля приводит к значительному увеличению каталитической активности и изменению распределения продуктов по длине цепи, в том числе к повышению содержания фракции октенов. Полученные результаты вносят вклад в развитие фундаментальных основ металлокомплексного катализа и направленного лигандного дизайна при модификации каталитических свойств комплексов переходных металлов, используемых в каталитических процессах переработки углеводородного сырья.

Практическая значимость работы определяется возможностью применения разработанных лигандов и их комплексов с никелем(II) в качестве основы для создания каталитических систем селективной олигомеризации этилена. Это особенно актуально в контексте потребности российской промышленности в импортонезависимых, эффективных и технологически применимых катализаторах для получения линейных α -олефинов, служащих прекурсорами в синтезе полимерных материалов, синтетических масел, детергентов и других продуктов глубокой переработки нефти и газа. Новые лиганды могут стать основой для создания отечественных никелевых катализаторов пост-металлоценового типа, сравнимых по эффективности с зарубежными аналогами, но лишённых патентных ограничений, что открывает перспективы для промышленной реализации полученных научных результатов.

Личный вклад автора заключается в анализе литературных данных, самостоятельной постановке цели и задач диссертационного исследования, разработке методики синтеза и детального изучения свойств целевых соединений. Автором выполнен полный цикл экспериментальных работ, включающий поэтапный синтез комплексов никеля(II), их очистку, структурную идентификацию с использованием современных физико-химических методов (^1H , ^{13}C ЯМР-спектроскопия, рентгеноструктурный анализ), а также исследование их каталитических свойств в реакциях олиго- и полимеризации этилена. Все этапы работы, включая обработку данных и их интерпретацию, а также обсуждение полученных результатов в контексте современной научной литературы, выполнены лично автором.

Основное содержание работы отражено в 3 статьях в иностранных научных изданиях, рекомендованных ВАК и 3 тезисах в сборниках докладов научных конференций.

Диссертация «Координационные соединения никеля(II) с лигандами NNNX-типа — катализаторы олигомеризации этилена» Сарачено Даниэле полностью соответствует требованиям «Положения о присуждении учёных степеней» ВАК Минобрнауки России, утверждённого постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 года №842 и приказом Минобрнауки России от 10 ноября 2017 года №1093, предъявляемым к диссертационным работам, и рекомендуется к защите на соискание учёной степени кандидата химических наук по специальности 1.4.3. — Органическая химия.

Заключение принято на расширенном заседании совместного научного коллоквиума лаборатории асимметрического катализа (№116), лаборатории экологической химии (№126), лаборатории стереонаправленного синтеза биоактивных соединений (№136) и лаборатории химии высоких давлений кафедры химической технологии и новых материалов химического

факультета Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова с участием 3 членов Диссертационного совета 24.1.161.01 ИНЭОС РАН от 02 июля 2025 года.

На заседании присутствовали 11 человек:

Д.х.н. Малеев В.И. (член совета), д.х.н. Осипов С.Н. (член совета), д.х.н. Ларионов В.А. (член совета), д.х.н. Булычев Б.М., к.фарм.н. Тускаев В.А., к.х.н. Гагиева С.Ч., к.х.н. Воробьева Д.В., к.х.н. Грибанов П.С., к.х.н. Васильева Т.П., с.н.с Гугкаева З.Т., м.н.с. Вихров А.О.

Результаты голосования:

«за» — 11 человек, «против» — 0 человек, «воздержались» — 0 человек.

Председатель коллоквиума

д.х.н. Осипов С.Н.

Секретарь коллоквиума

с.н.с. Гугкаева З.Т.

«03» июля 2025 г.

Подписи д.х.н. Осипова С.Н. и с.н.с. Гугкаевой З.Т. заверяю

Учёный секретарь ИНЭОС РАН, к.х.н. Е.Н. Гулакова

