

ЗАКЛЮЧЕНИЕ ДИССЕРТАЦИОННОГО СОВЕТА 24.1.161.01,
СОЗДАННОГО НА БАЗЕ ФЕДЕРАЛЬНОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО
БЮДЖЕТНОГО УЧРЕЖДЕНИЯ НАУКИ ИНСТИТУТ
ЭЛЕМЕНТООРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ ИМ. А.Н.НЕСМЕЯНОВА
РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК, ПО ДИССЕРТАЦИИ НА
СОИСКАНИЕ УЧЕНОЙ СТЕПЕНИ КАНДИДАТА НАУК

аттестационное дело № _____
решение диссертационного совета от 02 декабря 2025 № 25

О присуждении Сарачено Даниэле, гражданину Российской Федерации, ученой степени кандидата химических наук.

Диссертация «Координационные соединения никеля(II) с лигандами NNNX-типа — катализаторы олигомеризации этилена» по специальности 1.4.3. (Органическая химия) принята к защите 26 сентября 2025 года (протокол заседания №14) диссертационным советом 24.1.161.01, созданным на базе Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт элементоорганических соединений им. А.Н.Несмеянова Российской академии наук, 119334, Москва, ул. Вавилова, д. 28, стр.1. Приказ о создании совета №105/НК от 11.04.2012 г.

Соискатель Сарачено Даниэле, «08» августа 1999 года рождения.

В 2021 г. соискатель 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. В настоящее время работает в должности младшего научного сотрудника в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук.

Диссертация выполнена в лаборатории асимметрического катализа №116 Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук.

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.

Официальные оппоненты:

Зубков Фёдор Иванович, доктор химических наук, Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования "Российский университет дружбы народов имени Патриса Лумумбы", доцент кафедры органической химии факультета физико-математических и естественных наук,

Файнгольд Евгений Ефимович: кандидат химических наук, Федеральный исследовательский центр проблем химической физики и медицинской химии Российской академии наук, отдел полимеров и композиционных материалов, ведущий научный сотрудник,

— дали **положительные отзывы** на диссертацию.

Ведущая организация Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «МИРЭА – Российский технологический университет» (г. Москва), в своём положительном отзыве, подписанном Прокоповым Николаем Ивановичем, доктором химических наук, первым проректором Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «МИРЭА – Российский технологический университет», (заключение составлено Шамсиевым Равшаном Сабитовичем, доктором химических наук, профессором кафедры физической химии им. Я.К. Сыркина) указала, что диссертационная работа Сарачено Даниэле полностью соответствует требованиям ВАК РФ к диссертациям на соискание учёной степени кандидата химических наук, установленным в п.п. 9-14 «Положения о порядке присуждения учёных степеней», утверждённого постановлением Правительства РФ № 842 от 24 сентября 2013 года (в действующей редакции), а её автор, Сарачено Даниэле, несомненно, заслуживает присуждения учёной степени кандидата химических наук по специальности 1.4.3. – Органическая Химия. Диссертационная работа Сарачено Д. может быть рекомендована к ознакомлению и использованию в таких организациях, как

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 металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева РАН, и других научно-исследовательских и образовательных учреждениях, выполняющих исследования в области металлоорганической химии, а также металлокомплексного катализа.

Соискатель имеет 16 опубликованных работ, в том числе по теме диссертации опубликовано 3 работы в рецензируемых научных изданиях, рекомендованных ВАК, и индексируемых в международных базах данных (Scopus, Web of Science). Диссертационное исследование представлено на 3 всероссийских конференциях с международным участием. Опубликованные работы полностью отражают основные положения диссертационного исследования, в диссертации отсутствуют недостоверные сведения об опубликованных соискателем учёной степени работах.

Основные работы:

1. **Saracheno, D.** Ni(II) complexes stabilized by tripodal pyrazole-containing ligands with additional donor atoms in the catalysis of the ethylene oligomerization / **D. Saracheno**, A. O. Vikhrov, S. Ch. Gagieva, V. A. Tuskaev, S. A. Soloveva, M. G. Ezernitskaya, E. A. Khakina, V. I. Maleev, B. M. Bulychev // *Molecular Catalysis*. – 2025. – Vol. 580. – P. 115082.2.
2. **Saracheno, D.** Novel aqua Ni(II) complexes bearing tetrapodal NNNX-ligands — precatalysts of the ethylene oligomerization / **D. Saracheno**, A. O. Vikhrov, S. Ch. Gagieva, V. A. Tuskaev, S. A. Soloveva, M. G. Ezernitskaya, E. P. Antoshkina, V. I. Maleev, B. M. Bulychev // *Molecular Catalysis*. – 2025. – Vol. 584. – P. 115290.3.
3. Tuskaev, V. A. Nickel(II) complexes with tripodal NNN ligands as homogenous and supported catalysts for ethylene oligomerization / V. A. Tuskaev, S. V. Zubkevich, **D. Saracheno**, S. Ch. Gagieva, P. V. Dorovatovskii, E. G. Kononova, V. N. Khrustalev, D. N. Zarubin, B. M. Bulychev, Y. V. Kissin // *Molecular Catalysis*. – 2019. – Vol. 464. – P. 29-38.

На автореферат диссертации поступили отзывы от: 1. **Клямкина С.Н.**, доктора химических наук, профессора кафедры химической технологии и новых

материалов химического факультета Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова»; 2. **Сенина А.А.**, кандидата химических наук, научного сотрудника лаборатории полимерных продуктов и полимерных присадок Общества с ограниченной ответственностью «Объединённый центр исследований и разработок» (ООО «РН-ЦИР»); 3. **Чуракова А.В.**, кандидата химических наук, заведующего лабораторией кристаллохимии и рентгеноструктурного анализа Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова российской академии наук. 4. **Полянской Н.А.**, кандидата химических наук, доцента кафедры общей и неорганической химии Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования "Российский университет дружбы народов имени Патриса Лумумбы".

Все отзывы положительные.

В отзывах указывается, что диссертационная работа Сарачено Даниэле выполнена по актуальной тематике на высоком научном уровне, обладает высокой практической значимостью и научной новизной. В диссертационной работе автором были получены новые тетрадентатные лиганды NNNX-типа и комплексы бромида никеля на их основе, показавшие высокую активность в качестве катализаторов реакции олигомеризации этилена. Отмечено также, что была показана возможность успешного применения в вышеупомянутой реакции аква-комплексов никеля(II), причём их активность существенно превосходит безводные аналоги. Исследование вносит значительный вклад в органическую химию и металлокомплексный катализ. Автор работы заслуживает присуждения учёной степени кандидата химических наук по специальности 1.4.3. – Органическая химия (химические науки).

В отзывах содержатся следующие замечания критического характера:

1. В оглавлении пропущены пункты 4.5.2–4 и 4.7.
2. На схеме 8 структуры 167–170 нарисованы в схеме с ошибками.
3. Отсутствуют ссылки на методики очистки исходных реагентов и растворителей в экспериментальной части.

4. Таблицы 6–8 находятся слишком далеко от фактического описания их в тексте диссертации, что затрудняет восприятие материала.
5. Отсутствие обозначение эквивалентов в диаграмме 75 ДЭАХ вместо 75 экв. ДЭАХ, что приводит к путанице с системой нумерации соединений.
6. В заключении к литературному обзору отсутствует вывод об актуальности разработки новых катализаторов для олигомеризации этилена.

Выбор официальных оппонентов обосновывается тем, что д.х.н. Зубков Ф.И. и к.х.н. Файнгольд Е.Е. являются крупными специалистами в области органической и элементоорганической химии, а также металлокомплексного катализа. **Выбор ведущей организации** обусловлен тем, что Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «МИРЭА – Российский технологический университет» (г. Москва) является одним из ведущих центров исследований в области органической химии и металлокомплексного катализа, включая изучение реакций олигомеризации и полимеризации олефинов.

Диссертационный совет отмечает, что на основании выполненных соискателем исследований:

разработаны синтетические подходы к получению новых тетрадентатных лигандов NNNX-типа и комплексов бромид никеля(II) на их основе обладающих высокой активностью в реакции олигомеризации этилена; для данных каталитических систем **установлена** связь между природой донорного атома X и активностью; **проведено** детальное изучение влияния различных компонентов каталитической системы на реакцию олигомеризации этилена, при этом впервые **показана** возможность использования в качестве катализаторов реакции олигомеризации этилена аква-комплексов никеля(II).

Теоретическая значимость исследования обоснована тем, что были продемонстрированы преимущества использования тетрадентатных лигандов NNNX-типа перед тридентатными лигандами NNN-типа для создания высокоактивных в реакции олигомеризации этилена комплексов бромид никеля(II), **определена** ключевая роль донорного атома X лиганда в кратном увеличении

активности и стабильности полученных никелевых катализаторов, что вносит вклад развитие металлокомплексного катализа и направленного дизайна лигандов для модификации каталитических свойств координационных соединений переходных металлов, применяемых при переработке углеводородного сырья.

Практическая значимость полученных результатов заключается в синтезе новых патентно чистых лигандов NNNX-типа и основанных на них комплексов никеля(II). **Предложенные** лиганды могут служить основой для разработки отечественных постметаллоценовых никелевых катализаторов, сопоставимых по эффективности с зарубежными аналогами, но свободных от патентных ограничений. Это создаёт предпосылки для дальнейшей **промышленной реализации** полученных научных результатов.

Оценка достоверности результатов исследования выявила:

Результаты получены с использованием современного научного оборудования, обладающего необходимой степенью точности; для характеристики соединений и материалов **использованы** разнообразные физико-химические методы анализа, включая спектроскопию ЯМР, элементный анализ, ИК-спектроскопию, масс-спектрометрию; данные, полученные в ходе экспериментов, **воспроизводимы**; при этом **установлено** качественное соответствие между результатами автора и данными, приведёнными в независимых литературных источниках по данной теме.

Личный вклад автора состоит в непосредственном участии во всех этапах диссертационного исследования: постановке задач, разработке плана исследования, выполнении экспериментальной работы, анализе данных и публикации результатов.

В ходе защиты диссертации были высказаны следующие вопросы и критические замечания:

1. Поскольку вы говорите, что комплексы достаточно стабильны и позволяют вести реакцию два часа, то, как тогда такие процессы реализуются в промышленности, где требуется стабильная работа катализатора десятки часов — используется более стабильная бидентатная система или проточный режим?

2. Когда вы переходите к аквакомплексам, координированная вода должна реагировать с огромным избытком алюминийорганики, поэтому что, с вашей точки зрения, в итоге образуется?
3. Известны ли аквакомплексы для бидентатных или тридентатных лигандов, и встречаются ли такие структуры в литературе, посвящённой олигомеризации этилена?
4. Когда на 17-м слайде вы показываете гидрид никеля как активную частицу, то, что вы ожидали от перехода от бидентатных к тридентатным и затем к тетрадентатным лигандным системам — должна ли была измениться природа гидридного интермедиата и его активность?
5. Как меняется механизм образования активной частицы при переходе от раствора к гетерогенной системе, в частности — аквакомплексам: какой интермедиат тогда считается активным?
6. В гетерогенном катализаторе ваш комплекс остаётся связанным с подложкой или при работе системы он может диссоциировать?
7. Проводились ли EXAFS-исследования для подтверждения структуры комплекса до и после каталитического опыта?
8. Можно ли сравнить ваши катализаторы с промышленными системами крупных корпораций, которые давно и глубоко изучают процессы полимеризации и олигомеризации?
9. От чего зависит активность ваших катализаторов, и насколько сильно она связана с растворителем и концентрацией комплекса?
10. Исследовали ли вы, кроме этилена, олигомеризацию пропилена или других алкенов?
11. Вы отметили рост активности при переходе от безводных форм катализаторов к гидратированным и гетерогенным системам, но не пояснили, как при этом меняется селективность: как распределяются продукты по бутенам и гексенам, и насколько велико содержание α -олефинов?

12. Что вы вкладываете в утверждение, что применение гетерогенных катализаторов может быть затруднено из-за сложности очистки олигомерных продуктов от остатков катализатора, ведь, например, гексен легко отделяется перегонкой?
13. Получали ли вы масс-спектры для димерного бромидного комплекса?
14. В какой степени продукты реакции влияют на ход процесса и могут ли они вмешиваться в каталитический цикл?
15. Каким образом избыточное количество алюминийорганических соединений подавляет каталитическую активность системы?
16. Почему на кривых поглощения этилена наблюдается рост скорости поглощения со временем, и по какой причине первые пять минут эксперимента исключаются из анализа?
17. С чем связано снижение активности катализатора при температурах олигомеризации выше 40°C?
18. Планируется ли патентовать описанные каталитические системы?
19. Почему для активации привитых на силикагель комплексов требуется такое большое количество алюминийорганики (300 экв)?
20. Почему в ряду 162–166 для оптимизации условий выбран именно комплекс 163?
21. Почему для комплексов 162–164 не были проведены эксперименты при добавлении 35 и 300 эквивалентов алюминийорганики?
22. Почему несмотря на то, что в тридентатной серии наименее замещённый комплекс оказался самым активным, в тетрадентатной серии синтезированы замещённые аналоги?
23. Почему в работе использованы именно такие экспериментальные условия, отличающиеся от промышленных?
24. Почему в тексте диссертации не указано, каким методом определялось содержание Ni и Br?

Соискатель Сарачено Д. ответил на задаваемые ему в ходе заседания вопросы и привёл собственную аргументацию:

1. Повышенная стабильность в ходе реакции олигомеризации этилена действительно характерна для комплексов с бидентатными лигандами, тогда как

тридентатные комплексы менее устойчивы. Именно поэтому в научной литературе опыты с тридентатными системами обычно ограничиваются примерно тридцатью минутами, и длительная работа там встречается редко. В промышленных процессах используются совершенно иные организационные решения: где-то это бифазные системы, в которых катализатор растворён в одной фазе и может рециркулировать, как в процессе SHOP, а где-то применяются проточные реакторы, что обеспечивает непрерывную работу без потери активности. Понятно, что катализатор, способный функционировать лишь полчаса, не представляет интереса для промышленности, поэтому в реальных установках подбирают такие условия и такие системы, которые стабильно работают длительное время.

2. Координированная вода действительно не может сохраняться в исходном виде при таких количествах алюминийорганических соединений. Предполагается, что вода реагирует с алюминийорганикой и превращается в структуры, сходные с метилалюмооксана-подобными анионами, которые известны, например, при использовании аквакомплексов меди для получения MAO. Именно образование таких производных, по его мнению, и приводит к резкому увеличению активности катализатора, поскольку формирует новый тип активных частиц. При этом допускается, что дополнительный донорный атом азота в лигандной “лапке” также может участвовать в координации алюмоорганических анионов и дополнительно стабилизировать возникающие структуры. Таким образом, аквакомплекс в исходном виде, конечно, не сохраняется, но образующиеся продукты его взаимодействия и обеспечивают наблюдаемый рост активности.

3. Аквакомплексов с бидентатными никелевыми лигандами в литературе посвященной олигомеризации этилена практически не встречается. Он упоминает, что существуют отдельные примеры, где вода вводилась в каталитическую систему для регулирования селективности, например в промышленном процессе компании Sumitomo по олигомеризации пропилена, где добавление воды заметно изменяло распределение продуктов. Так же есть одна публикация, в которой исследовали водный тридентатный комплекс никеля с лигандом типа имидазола, однако результаты там были умеренными — активность увеличивалась лишь примерно на

десять процентов, без принципиальных изменений механизма. Таким образом, систематического изучения именно аквакомплексов в реакции олигомеризации этилена пока нет, и известных ярких аналогов немного.

4. В бидентатных системах активной частицей действительно является 14-электронный гидрид никеля, однако при переходе к тридентатным лигандам формируется уже 16-электронный гидрид, значительно менее стабильный. В литературе такие тридентатные комплексы уже изучались, и их каталитический цикл отражён на показанном слайде. Когда же принималось решение синтезировать тетрадентатные лиганды, ожидалось, что дополнительный донорный атом сможет стабилизировать комплекс в те моменты, когда молекула этилена временно отсутствует в координационной сфере, — подобно тому, как в бидентатных системах такую роль могут выполнять фосфиновые добавки. В тетрадентатном комплексе активная частица формируется труднее: исходный комплекс является 18-электронным и не имеет вакантных орбиталей, поэтому для начала каталитического цикла должна разорваться связь никель–гетероатом. Именно эта способность к обратимому разрыву связи и должна обеспечивать стабильность активного интермедиата. Таким образом, переход к более «жёсткому» тетрадентатному окружению был рассчитан на стабилизацию гидридного состояния за счёт внутреннего донорного атома, и именно это рассматривалось как возможное преимущество таких лигандов.

5. Принципиально активная частица остаётся аналогичной той, что наблюдается в растворе, однако добавление воды в системе с алюминийорганическими соединениями приводит к частичному гидролизу активатора. Вода служит прекурсором для образования алумооксаноподобных фрагментов, которые и создают необходимые для активации условия. При этом сам никелевый комплекс, согласно его мнению, не существует в виде изолированного гидратированного вида, а быстро переходит в растворённую форму после взаимодействия с алюминийорганикой. Таким образом, активный интермедиат отличается не по структуре никелевого центра, а по характеру образующегося анионного окружения.

6. Комплекс остаётся на подложке, поскольку лиганд ковалентно привит к поверхности и не просто нанесён физически. Именно эта химическая прививка делает комплекс устойчивым и предотвращает его десорбцию при работе катализатора. По этой причине он ожидается, что комплекс распадается или отрывается от поверхности в ходе реакции.

7. Такого анализа пока сделать не удалось.

8. В промышленности действительно используются чрезвычайно эффективные катализаторы, прежде всего никелевые комплексы с бидентатными лигандами, способные достигать 300–400 тысяч оборотов в час при нормированном давлении этилена. В работе наилучший результат составил около 170 тысяч оборотов в час при давлении три атмосферы, что в пересчёте на единые условия соответствует примерно 70 тысячам оборотов. Эти значения ещё не достигают уровня современных бидентатных промышленных систем, но при этом заметно превосходят активность известных тридентатных комплексов никеля. Таким образом, его катализаторы нельзя пока назвать промышленными, однако они демонстрируют значимый прогресс в рамках ближайшего исследованного класса соединений.

9. Влияние концентрации катализатора специально не изучалось, поскольку исходные концентрации и так чрезвычайно низкие — порядка 5×10^{-6} моль на 50 мл раствора — и дальнейшее их снижение или увеличение не представляется рациональным. Гораздо сильнее активность зависит от давления этилена, а значит, и от его растворённой концентрации в среде: рост давления практически линейно увеличивает скорость процесса до определённого предела. Кроме того, важную роль играют эффективность перемешивания и массообменные характеристики системы, поскольку они определяют, насколько быстро этилен поступает к активным центрам.

10. На данных комплексах исследования с пропиленом пока не проводились. Такая работа возможна в будущем, но в рамках данного проекта акцент был сделан исключительно на системах для олигомеризации этилена.

11. В большинстве серий опытов продуктовый состав оказывается достаточно стабильным: примерно 90% приходится на бутеновую фракцию и около 10% — на гексеновую. При этом существенного улучшения селективности внутри бутеновой фракции добиться пока не удалось. Для тридентатных комплексов доля α -изомера составляет в лучших случаях порядка — 60–70%, что, безусловно, является сравнительно низким значением и показывает, что система ещё далека от оптимальных параметров. Он подчёркивает, что улучшение селективности остаётся открытым направлением, и одним из наиболее вероятных путей её повышения является увеличение давления этилена, которое может сместить распределение в сторону терминальных продуктов.

12. Речь идёт не о трудности собственно перегонки, а о технологических сложностях, связанных с отделением катализатора от реакционной среды. Например, в бифазных процессах, таких как SHOP, разделение значительно проще: катализатор остаётся в одной фазе, а олигомерные продукты переходят в другую, благодаря чему этап очистки проходит быстрее и надёжнее. Это не является непреодолимой проблемой, но в практическом смысле действительно делает бифазные и гетерогенные системы более удобными нежели гомогенные.

13. Масс-спектры для данного соединения получить не удалось: соответствующие лиганды плохо выдерживают ионизацию и быстро разрушаются в условиях масс-спектрометрии. Аналогичная проблема наблюдается и для других никелевых комплексов этой серии — они распадаются ещё до регистрации молекулярного иона.

14. Влияние продуктов реакции оказывается значительным. По мере накопления бутенов и гексенов полярность среды заметно снижается, поскольку объём олигомеров уже через полчаса может достигать десяти миллилитров в пятидесяти миллилитрах хлорбензола. Эти изменения растворителя напрямую отражаются на растворимости этилена и, следовательно, на скорости процесса. Кроме того, образующиеся олигомеры потенциально способны конкурировать с этиленом за взаимодействие с активным гидридным центром, хотя этилен при этом остаётся гораздо более реакционноспособным. К примеру, если бы растворитель был

толуолом, значительная часть этилена тратилась бы на алкилирование, что снижало бы селективность по олигомеризации. Таким образом, продукты реакции не только меняют свойства среды, но и могут вступать в конкурентные взаимодействия, хотя этилен всё равно остаётся доминирующим реагентом.

15. При значительном избытке алюминийорганики запускается сразу несколько побочных процессов, которые негативно влияют на каталитическую активность. Во-первых, алюминийорганические соединения способны восстанавливать никель до низшей степени окисления, переводя его в неактивные формы, которые не участвуют в олигомеризации. Во-вторых, они могут реагировать с лигандом, вызывая деструкцию комплекса или приводя к образованию алюминиевых производных, лишённых каталитической функции. Кроме того, избыток активатора ускоряет процессы β -H-элиминирования. Также, возможный механизм дезактивации — формирование так называемых «спящих центров», представляющих собой биядерные комплексы никеля и алюминия, связанные мостиковыми CH_2 -группами. Такие структуры описаны для ряда систем и не способны участвовать в каталитическом цикле. В случае исследованных комплексов после примерно шестисоткратного избытка алюминийорганики наблюдается почти кратное снижение активности катализатора.

16. Начальный участок кривой не отражает реальную каталитическую активность. После открытия подачи этилена давление в реакторе возрастает скачком, и первые минуты расход этилена связан главным образом с его растворением в хлорбензоле и заполнением свободного объёма реактора. Этот пик не имеет отношения к работе катализатора и лишь искажает картину, поэтому его корректно исключать при обработке данных. Что касается постепенного увеличения скорости поглощения, то здесь возможны два фактора. Во-первых, по мере накопления олигомеров среда становится менее полярной, и растворимость этилена возрастает, что повышает его концентрацию в растворе и усиливает наблюдаемую скорость поглощения. Во-вторых, активация никелевого комплекса в некоторых случаях протекает постепенно, поэтому число активных частиц может увеличиваться по мере

протекания реакции. Оба эффекта вместе дают плавное нарастание скорости процесса.

17. Никелевые катализаторы действительно характеризуются ограниченной термостабильностью, и при повышении температуры происходят процессы, ведущие к ускоренной дезактивации системы. В первую очередь быстрее протекает β -H-элиминирование, поскольку его энтропийный фактор положительный: из одной частицы образуются две, что термодинамически стабилизируется при более высоких температурах. Одновременно усиливаются побочные процессы с участием алюминийорганики — восстановление никеля, разрушение лиганда, образование неактивных алюминиевых комплексов. Совокупность этих эффектов приводит к тому, что катализатор начинает быстрее разлагаться и всё менее эффективно взаимодействует с этиленом, что и выражается в падении активности.

18. Возможность патентования действительно обсуждалась, однако на текущем этапе системы требуют более глубокого и всестороннего изучения с учётом требований промышленной реализации. Для подачи патента необходимо обладать не только научной новизной, но и потенциальной коммерческой применимостью, а организации-патентообладатели должны иметь реальную перспективу окупить вложения в разработку и внедрение. Поскольку таких предпосылок пока недостаточно, заявочная кампания не проводилась.

19. Значительная часть диэтилалюминийхлорида расходуется на побочные процессы, неизбежные при работе с этиленом и даже тщательно высушенными растворителями. Алюминийорганика выполняет не только функции алкилирования и абстракции бромид-аниона, но и служит мощным осушителем, реагируя с остаточной влагой как в хлорбензоле, так и в этилене. Параллельно протекают процессы восстановления металла, разрушения лиганда, образования алюминиевых комплексов, а также формирование «спящих» частиц Ni–Al. На поверхности силикагеля присутствует ещё больше связанной воды, чем в растворе, поэтому для полной санации поверхности требуется существенно больший избыток активатора. Всё это объясняет необходимость применения больших избытков АОС при активации, особенно для нанесённых катализаторов.

20. Среди тетрадентатных лигандов наибольшую активность продемонстрировал комплекс с пиразольными кольцами, содержащими метильные заместители — именно комплекс 163. Ранее, на стадии подбора тридентатных лигандов, наиболее активными были соединения с незамещёнными пиразолами, но переход к тетрадентатным структурам изменил соотношение электронных и стерических факторов. Поэтому дальнейшие модификации — метилсульфидные и метокси-замещённые комплексы — были синтезированы именно на основе диметилпиразольного фрагмента как наиболее перспективного.

21. Это стандартная методика оптимизации условий: сначала полный набор параметров тестируется на одном выбранном комплексе — здесь на 163 — включая температуру, давление и отношение активатора к никелю. Далее все остальные соединения исследуются уже в найденных оптимальных условиях, чтобы корректно сравнить их каталитическую активность. Поскольку оптимум концентрации активатора был определён на уровне 150 эквивалентов, для комплексов 162 и 164 использовались именно эти параметры.

22. В тридентатной серии минимизация стерических затруднений действительно повышала активность, однако в тетрадентатных лигандах поведение меняется: комплекс 163 с метильными заместителями в 3 и 5 положениях пиразольных колец оказался наиболее продуктивным. Заместители располагаются достаточно близко к центру координации, что создаёт умеренное стерическое ограничение и фиксирует комплекс в геометрии, более благоприятной для активации этилена. В других структурах с тридентатными аналогами бромид-анионы занимают аксиальные позиции, что требует дополнительной перестройки перед этапом роста полимерной цепи.

23. Условия ограничены конструкцией доступного лабораторного реактора: работа при давлениях порядка 20 атм технически невозможна, хотя повышение давления закономерно увеличивает активность катализатора. Эксперименты были проведены до 5 атм и до 50 °C — на доступных режимах. В качестве растворителя использован хлорбензол, поскольку толуол приводит к обширной реакции Фриделя—Крафтса с

участием активированного этилена, что делает анализ олигомерной смеси значительно более сложным и менее достоверным.

24. Это техническая опечатка, и элементный анализ данных элементов проводился методом рентгенофлуоресцентного анализа.

На заседании 02 декабря 2025 г. диссертационный совет принял решение за разработку новых тетрадентатных лигандов NNNX-типа и исследование комплексов никеля(II) на их основе в качестве катализаторов олигомеризации этилена, вносящие значительный вклад в развитие органической химии, присудить Сарачено Даниэле учёную степень кандидата химических наук.

При проведении тайного голосования диссертационный совет в количестве 22 человек, из них 7 докторов наук по специальности 1.4.3. — «Органическая химия», участвовавших в заседании, из 28 человек, входящих в состав совета, дополнительно введены на разовую защиту — 0 человек, проголосовали: за — 22, против — нет, недействительных бюллетеней — нет.

Заместитель председателя

диссертационного совета 24.1.161.01

д.х.н.

Логинов Дмитрий Александрович

Учёный секретарь

диссертационного совета 24.1.161.01

к.х.н.

Ольшевская Валентина Антоновна

02 декабря 2025 г.