

ИНСТИТУТ ОБЩЕЙ И НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ ИМ. Н.С. КУРНАКОВА
РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК
(ИОНХ РАН)

Москва
2025 г.

Оглавление

Актуальность темы исследования и степень ее разработанности.....	3
Цель работы.....	5
Научная новизна	6
Теоретическая и практическая значимость работы	8
Положения, выносимые на публичное представление.....	9
Степень достоверности и апробация результатов.....	10
Основное содержание работы	11
1. Введение.....	11
2. Обзор литературы.....	11
3. Экспериментальная часть.....	11
Результаты и их обсуждение.....	12
4.1. Способ получения безводного пероксида водорода.	12
4.2 Комплексы тетрахлорида олова с пероксидом водорода.....	12
4.2.1 Равновесия в растворе по данным ^{119}Sn и ^{17}O ЯМР-спектроскопии	12
4.2.2. Рентгеноструктурный анализ	15
4.2.3. Синергизм первичных и вторичных взаимодействий.	17
4.3. Комплексы оловоорганических хлоридов с пероксидом водорода.....	19
4.3.1. Комплексообразование в растворе.....	19
4.3.2. Строение комплексов оловоорганических хлоридов с пероксидом водорода по данным РСА.....	20
4.3.3. Влияние изменений в составе координационной сферы олова(IV) и электронодонорных свойств органического заместителя на координационное взаимодействие пероксида водорода.....	22
4.3.4. Роль водородных связей в усилении координирующей способности пероксида водорода. Бифуркатная водородная связь координированной с атомом олова(IV) молекулы пероксида водорода.....	24
4.4. Комплексообразование органических гидропероксидов с соединениями олова(IV): аналогия с пероксидом водорода.....	25
Выводы:	27
Методология и методы исследования.....	29
Список литературы:.....	31
Публикации по теме исследования.....	35

Актуальность темы исследования и степень ее разработанности

Комплексы с пероксидом водорода – интермедиаты важных биохимических реакций, в том числе реакций восстановления пероксида водорода в клетках с участием пероксидаз. Использование этих ферментов в промышленных биокаталитических процессах обусловлено высокой селективностью и энергоэффективностью реакций окисления с их участием и отсутствием токсичности. В последнее время ведутся разработки технологических процессов с участием пероксидаз для очистки сточных вод, а также отбели и обработки пульпы в целлюлозно-бумажной отрасли [1]. Кроме того, пероксидазы используются в аналитических системах для определения пероксида водорода и органических пероксидов, а также для анализа содержания ряда органических соединений, в том числе, глюкозы, спиртов, мочевой кислоты и других [2-4]. Вместе с тем, применение ферментов ограничено вследствие их низкой эксплуатационной стабильности, высокой стоимости получения и очистки. Поэтому актуальной задачей является разработка стабильных и дешевых синтетических аналогов, имитирующих активность ферментов, так называемых, нанозимов, в том числе, нанозимов с пероксидазной активностью. При этом для большинства нанозимов, имитирующих пероксидазу, остаются нерешенными проблемы высокого расхода пероксида водорода и селективности по отношению к пероксиду водорода и (или) органическому субстрату [5-7], и для решения этих вопросов необходимо детальное изучение механизма соответствующих реакций. Координация пероксида водорода металлоцентром, атомом железа(III) (Compound 0) является первой стадией ферментативного цикла ряда ферментов, каталаз и пероксидаз. Молекулярный механизм этого взаимодействия до конца не исследован, поскольку Compound 0 – короткоживущее соединение, быстро претерпевающее превращения в ходе ферментативного цикла, поэтому его строение до сих пор не охарактеризовано. Синтез и характеристика интермедиатов является

признанным подходом при изучении механизмов каталитических реакций. Однако синтез комплексов с пероксидом водорода осложняется тем, что вследствие слабо выраженных основных свойств пероксид водорода в равновесных условиях проигрывают конкуренцию в координации большинству полярных молекул и ионов, в том числе растворителям [8-11], а с некоординирующими неполярными растворителями пероксид водорода не смешивается. Поэтому число охарактеризованных комплексов с пероксидом водорода ограничено отдельными примерами. Первая кристаллическая структура комплекса с пероксидом водорода опубликована в 2015 году, но и в ней половина позиций пероксида водорода замещена молекулами воды, что привело к разупорядоченности по атомам кислорода и не позволило локализовать позиции атомов водорода объективно [9]. Системы, сочетающие в себе в качестве компонентов пероксид водорода и тетрахлорид олова, широко используются в органическом синтезе, однако вопрос о возможной координации пероксида водорода тетрахлоридом олова остается открытым. В этой связи поиск условий образования и разработка подходов к синтезу комплексов с пероксидом водорода и характеристика их строения и реакционной способности в процессах окисления органических соединений представляется актуальной задачей современной координационной и неорганической химии.

Органические гидропероксиды можно рассматривать как лиганды-аналоги пероксида водорода, в котором один атом водорода замещён углеводородной группой, при этом, основность таких лигандов должна быть повышена за счет электронодонорных свойств органического заместителя. Однако, до настоящего времени отсутствовали сведения о комплексах с органическими гидропероксидами. Вместе с тем, для целого ряда элементов получены координационные соединения с анионами органических пероксидов ROO^- [12-13], хотя для олова(IV) такие соединения до настоящего времени структурно характеризованы не были. В этой связи представляется актуальным сравнить

координирующие свойства пероксида водорода и органических гидропероксидов на примере систем, содержащих соединения олова(IV).

Цель работы заключается в разработке методов синтеза, получении и характеризации состава и строения комплексов олова(IV) с пероксидом водорода и анализе полученных данных.

В соответствии с поставленной целью работы были сформулированы следующие **задачи**:

1. Разработка лабораторного способа получения чистого пероксида водорода.
2. Разработка нового метода синтеза комплексов олова(IV) с пероксидом водорода, основанного на использовании безводного пероксида водорода как лиганда и как растворителя и соединений координационно ненасыщенного олова(IV).
3. Исследование комплексообразования хлоридных соединений олова(IV) в растворах пероксида водорода, а также процессов замещения пероксида водорода в координационной сфере олова(IV) лигандами более основной природы (H_2O , CH_3OH , CH_3CN) методом ЯМР-спектроскопии на ядрах ^{119}Sn и ^{17}O .
4. Кристаллизация комплексов олова(IV) с пероксидом водорода за счет добавления в реакционный раствор краун-эфира, молекулы которого стабилизируют комплексы с пероксидом водорода в качестве второй координационной сферы, и определение кристаллической структуры методом РСА.
5. Сопоставление геометрических параметров координационных и водородных связей с участием координированной молекулы пероксида водорода в кристаллических комплексах и определение роли второй координационной сферы в стабилизации комплексов.
6. Расчёт энергий и энтальпии нековалентных взаимодействий в системах с пероксидом водорода с применением квантово-химические расчетов

методом теории функционала плотности (расчёты в газовой фазе, расчеты кристаллов методами теории функционала плотности с периодическими граничными условиями). Выявление и характеристика кооперативного эффекта первичных и вторичных взаимодействий молекулы пероксида водорода, координированной с атомом олова(IV).

7. Исследование условий образования комплексов олова(IV) с органическими гидропероксидами, как аналогами пероксида водорода, в котором атом водорода замещён на углеводородную группу.

Научная новизна

1. Разработан двухстадийный метод получения безводного чистого пероксида водорода в лабораторных условиях из коммерчески доступного. На первом этапе дистилляцией водного раствора пероксида водорода получают чистый разбавленный пероксид водорода. Последующая отгонка воды в вакууме позволяет получить высококонцентрированный либо безводный пероксид водорода в количестве, достаточном для лабораторного использования. Данный метод получения можно считать безопасным при условии строго соблюдения специальных правил при работе с концентрированным пероксидом водорода.

2. Разработан новый способ получения комплексов с пероксидом водорода, основанный на использовании безводного пероксида водорода как растворителя и как лиганда, а в качестве второго реагента - соединения с координационно ненасыщенным атомом -комплексообразователем, устойчивого в растворах пероксида водорода и не вызывающего его разложение. В качестве соединений, содержащих координационно ненасыщенный атом, предложено использовать хлоридные соединения олова(IV): тетрахлорид олова и хлориды оловоорганических производных R_xSnCl_{4-x} .

3. Методом ЯМР ^{119}Sn и ^{17}O доказано образование комплексов пероксида водорода и олова(IV) в системе $SnCl_4-H_2O_2$ и показано, что добавление воды, ацетонитрила и метанола к указанной системе приводит к замещению

лигандов H_2O_2 в координационной сфере Sn(IV) . Впервые предложено использовать диэтиловый эфир как среду для получения комплексов оловоорганических производных с пероксидом водорода. Методом ЯМР ^{119}Sn доказана координация пероксида водорода с атомами олова(IV) оловоорганических хлоридов в растворах диэтилового эфира.

4. Впервые предложено использовать 18-краун-6 эфир для кристаллизации комплексов с пероксидом водорода. Показано, что добавление краун-эфира в растворы, содержащие комплексы олова(IV) с пероксидом водорода, позволяет получить в их кристаллическом виде и охарактеризовать кристаллическую структуру методом РСА.

5. Структурно охарактеризовано 9 новых комплексов с пероксидом водорода, причем впервые получены структурные данные с локализованными атомами водорода для координированных молекул пероксида водорода. Получены первые структурные данные для элементоорганических комплексов с пероксидом водорода. При анализе кристаллических структур обнаружено, что пероксид водорода образует водородные связи как донор двух протонов, а молекула 18-краун-6 выступает в роли второй координационной сферы, стабилизирующей комплекс за счет водородных связей.

6. Результаты DFT расчетов показали наличие корреляции между суммой энергий двух водородных связей с участием одного лиганда H_2O_2 и соответствующего расстояния Sn-O : бóльшая сумма энергий водородных связей соответствует меньшему расстоянию Sn-O . Таким образом, показан синергетический (кооперативный) эффект между координацией лиганда H_2O_2 с атомом олова(IV) и водородными связями с его участием. Водородные связи лиганда H_2O_2 не только непосредственно стабилизируют образующуюся структуру, но и усиливают координационную связь с атомом Sn(IV) .

7. Впервые показано, что органические гидропероксиды, как и пероксид водорода, являются слабыми лигандами и не образуют координационные соединений в отсутствии основания. Так, только после добавления основания

NaNH_2 наблюдали образование комплекса олова(IV) с органическим пероксидом при реакции Ph_3SnCl с $t\text{-BuOOH}$ по данным ЯМР ^{119}Sn , в случае использования в качестве исходного соединения Ph_3SnOH в качестве основания выступает исходный гидроксид. Таким образом разработаны методы синтеза комплексов олова(IV) с кумил и третбутил пероксидами взаимодействием гидроксопроизводных олова(IV) и соответствующих гидропероксидов. Получены и охарактеризованы комплексы трифенил олова с кумил и третбутил пероксолигандами.

Теоретическая и практическая значимость работы

Пероксид водорода представляет собой естественный метаболит, непрерывно образующийся в клетках как побочный продукт восстановления молекулярного кислорода, где выполняет важную роль в ряде физиологических процессов [14]. Однако при накоплении в высоких концентрациях может оказывать цитотоксическое действие, вызывая повреждение белков и, как следствие, гибель клеток [15–16]. Для поддержания клеточного гомеостаза избыточное количество пероксида водорода удаляется с участием ферментов – каталаз и пероксидаз, которые активируют молекулу пероксида водорода за счет координации с металлоцентром, что вызывает дисмутацию или восстановление до воды. Растущий интерес к использованию биокаталитических процессов в химической технологии обусловлен высокой селективностью, энергоэффективностью и отсутствием токсичности ферментов. Промышленное применение пероксидаз в основном связано с разложением красителей и очисткой сточных вод, а также с отбелкой и обработкой пульпы в целлюлозно-бумажной отрасли [6-7]. Кроме того, биосенсоры на основе пероксидазы используются для количественного определения пероксида водорода и органических пероксидов, а также в тестовых системах для определения содержания глюкозы, спиртов, мочевой кислоты и других органических соединений. Однако, широкое применение ферментов зачастую

ограничивается невысокой эксплуатационной стабильностью, высокой стоимостью получения и очистки [6-7]. Изучение координационных соединений с пероксидом водорода важно не только с прикладной, но и с фундаментальной точки зрения, поскольку позволяет выявить особенности координации и трансформаций H_2O_2 в составе металлокомплексов. Это способствует более глубокому пониманию механизмов каталитических и биомиметических процессов. Практическая значимость данной работы обусловлена необходимостью разработки нанозимов с пероксидазной активностью с улучшенными характеристиками, в том числе, повышенной селективностью и меньшим расходом окислителя, в которых получится реализовать обнаруженный в работе принцип синергизма первичных и вторичных взаимодействий лиганда пероксида водорода. Предложенный способ приготовления высококонцентрированных растворов пероксида водорода, не содержащих стабилизаторов, может использоваться для получения небольших количеств концентрированного пероксида водорода и представляет практический интерес для специалистов в области химического синтеза.

Положения, выносимые на публичное представление

- Метод получения безводного чистого пероксида водорода;
- Метод синтеза комплексов олова(IV) с пероксидом водорода из растворов пероксида водорода и безводных растворов пероксида водорода в диэтиловом эфире, а также метод кристаллизации полученных комплексов путём добавления макроциклического 18-краун-6 эфира;
- Кристаллическая структура комплексов олова(IV) с пероксидом водорода. Закономерности в образовании водородных связей молекулой пероксида водорода.
- Роль второй координационной сферы в стабилизации комплексов олова(IV) с пероксидом водорода;

-Анализ энергий и энтальпии нековалентных взаимодействиях в комплексах олова(IV) с пероксидом водорода;

-Сопоставление координирующих свойств пероксида водорода и органических гидропероксидов на примере их взаимодействия с соединениями олова(IV) по данным ^{119}Sn ЯМР-спектроскопии, РСА и других методов.

Степень достоверности и апробация результатов.

Результаты работы докладывались на X Всероссийской конференция по химии полиядерных соединений и кластеров «Кластер-2022 (Нижний Новгород), XII Конференции молодых ученых по общей и неорганической химии, XII Конференции молодых ученых по общей и неорганической химии (Москва), Международной научной конференции студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов-2024» (Москва), XV Конференция молодых ученых по общей и неорганической химии (Москва).

Основное содержание работы

1. Введение.

Во введение представлена актуальность работы, сформулированы цель и задачи, представлены объекты и методы исследования, указана научная новизна, теоретическая и практическая значимость работы.

2. Обзор литературы.

Во второй главе представлен обзор литературы, включающий пять разделов. В первом разделе представлена классификация координационных пероксосоединений, рассмотрена координационная способность пероксида водорода в качестве лиганда и проведено её сравнение с водой. Во втором разделе описаны сведения о биохимических превращения с участием комплексов с пероксидом водорода, и приведены отдельные примеры о практическом применении подобных биохимических систем и их синтетических аналогов – нанозимов с пероксидазной активностью. В третьем разделе приведены опубликованные синтетические данные о комплексах с пероксидом водорода, в том числе, обсуждаются сведения о единственном структурно охарактеризованном комплексе с пероксидом водорода, в котором комплексообразователем выступает цинк(II). В четвертом разделе рассмотрены известные способы получения концентрированного и безводного пероксида водорода. В завершении литобзора сформулированы выводы по представленной информации, и сформулированы цель и задачи данного диссертационного исследования.

3. Экспериментальная часть.

Третья глава представляет собой экспериментальную часть работы и включает пять разделов. В первом разделе описан разработанный метод получения чистого и безводного пероксида водорода. Во втором разделе представлены эксперименты с SnCl_4 и пероксидом водорода. Третий раздел посвящён исследованию взаимодействия оловоорганических хлоридов с пероксидом водорода в среде диэтилового эфира. В четвёртом разделе

описаны квантово-химические расчёты. В пятом разделе изложены эксперименты с органическими гидропероксидами, использованными в качестве лигандов.

Результаты и их обсуждение.

4.1. Способ получения безводного пероксида водорода.

На первом этапе для удаления растворённых примесей и стабилизатор проводят дистилляцию водного раствора пероксида водорода, получая очищенный водный раствор пероксида водорода. Для удаления воды проводят отгонку в вакууме, получая высококонцентрированный пероксид водорода в количестве, достаточном для лабораторного использования. Для интенсификации процесса и предотвращения неконтролируемого выделения растворенного кислорода через раствор в колбу пропускают аргон. Отгонку продолжают до достижения необходимой концентрации H_2O_2 . Данный метод позволяет получать H_2O_2 с массовой долей до 99.9%, что подтверждается по данным титрования. На рисунке 1В представлены спектры ^{17}O безводного пероксида водорода до (а) и после добавления 1 масс. % воды (б), которые подтверждают, что содержание воды в полученном образце составляет менее 1% масс.

Данный метод получения можно считать безопасным при условии строго соблюдения определенных правил при работе с концентрированным пероксидом водорода [1].

4.2 Комплексы тетрахлорида олова с пероксидом водорода.

4.2.1 Равновесия в растворе по данным ^{119}Sn и ^{17}O ЯМР-спектроскопии

Осторожное добавление до четырехкратного мольного избытка безводного H_2O_2 к SnCl_4 приводило к образованию двух фаз, тогда как добавление пятикратного мольного избытка безводного H_2O_2 (в соотношении 1:1 по объему) к SnCl_4 приводило к получению однородной смеси. ЯМР-

спектроскопия по ^{119}Sn для системы $\text{SnCl}_4\text{--}5\text{H}_2\text{O}_2$ выявила новый сигнал в более сильном поле ($\delta_{\text{Sn}} = -554.7$ м.д.), относительно исходного SnCl_4 ($\delta_{\text{Sn}} = -150.1$ м.д.) который был отнесён к комплексу $\text{SnCl}_4(\text{H}_2\text{O}_2)_2$ (1', рис. 1А, 1Бб), а также слабый сигнал (интенсивность 3%), соответствующий остаточному SnCl_4 . Этот сигнал отсутствовал в ^{119}Sn ЯМР-спектрах смесей с более высокими концентрациями H_2O_2 (рис. 1Бв). Лиганд H_2O_2 в комплексе со SnCl_4 содержит два неэквивалентных соседних атома кислорода, поэтому его сигналы в ^{17}O ЯМР сильно уширены за счет квадрупольного взаимодействия и, как следствие, не детектируются. Таким образом, в ^{17}O ЯМР-спектре наблюдался только один сигнал ($\delta_{\text{O}} = 185.3$ м.д.), который был отнесён к свободному H_2O_2 (рис. 1Бв).

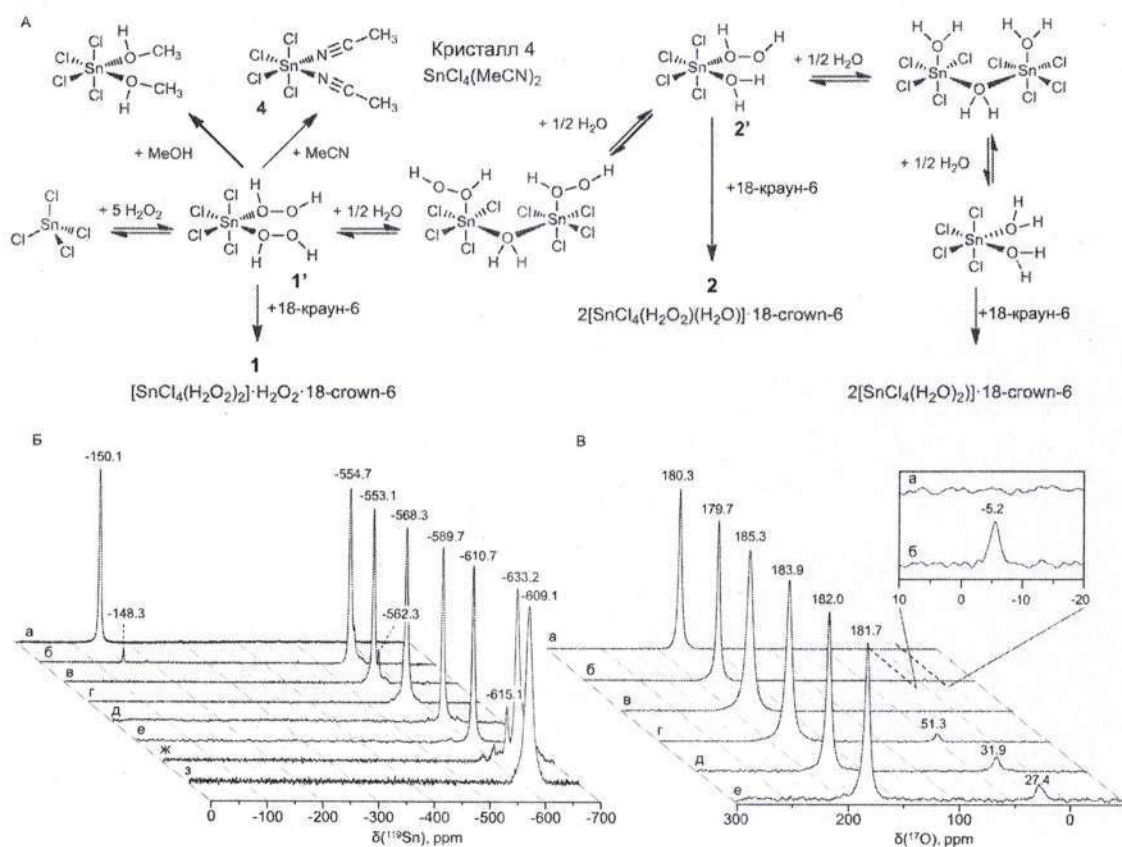


Рис. 1. А - Координация пероксида водорода тетрахлоридом олова, образование кристаллических соединений 1–4 и предполагаемых промежуточных комплексов, подтвержденное данными ЯМР ^{119}Sn и ^{17}O . Б - Спектры ЯМР ^{119}Sn чистого SnCl_4 (а); системы $\text{SnCl}_4\text{--}\text{H}_2\text{O}_2$ (99.9%) с мольным

соотношением $\text{SnCl}_4:\text{H}_2\text{O}_2 = 1:5$ (б); 3М SnCl_4 в 99.9 масс.% H_2O_2 с мольным соотношением $\text{SnCl}_4:\text{H}_2\text{O}_2 = 1:10$ до (в) и после добавления 0.5 эквивалента (экв.) (г), 1 экв. (д), 1.5 экв. (е) и 3 экв. воды по отношению к Sn (ж), а также после добавления 3 экв. метанола по отношению к Sn (з). В - Спектры ЯМР ^{17}O 99.9 масс.% H_2O_2 до (а) и после добавления 1 масс.% воды (H_2O) (б); 3М SnCl_4 в 99.9 масс.% H_2O_2 до (в) и после добавления 0.5 экв. (г), 1 экв. (д) и 3 экв. воды по отношению к Sn (е).

В ^{119}Sn ЯМР-спектрах сигнал около -562 м.д., ранее слабо выраженный (рис. 1Бб), становился более интенсивным по мере увеличения отношения $\text{H}_2\text{O}_2:\text{SnCl}_4$ до 9:1 (рис. 1Бв) и был отнесён к комплексу с мостиковым аква-лигандом $[\text{SnCl}_4(\text{H}_2\text{O}_2)]_2(\mu\text{-H}_2\text{O})$ (рис. 1А). Добавление воды в количестве, соответствующем 0.5 моль на 1 моль SnCl_4 , приводило к преобладанию комплекса $[\text{SnCl}_4(\text{H}_2\text{O}_2)]_2(\mu\text{-H}_2\text{O})$ ($\delta_{\text{Sn}} = -568.3$ м.д.; рис. 1Бг), и в его ^{17}O ЯМР-спектре наблюдались сигналы, немного смещённые в сильное поле, соответствующие свободному H_2O_2 ($\delta_{\text{O}} = 183.9$ м.д.) и мостиковому аква-лиганду ($\delta_{\text{O}} = 51.3$ м.д.; (Рис 1Бг)).

Последующее добавление ещё половины эквивалента воды приводило к появлению нового сигнала в более сильном поле на спектрах ^{119}Sn ЯМР ($\delta_{\text{Sn}} = -589.7$ м.д.; рис. 1Бд) и нового сигнала воды в ^{17}O ЯМР-спектре ($\delta_{\text{O}} = 31.9$ м.д.; рис. 1Бд), который был отнесён к комплексу $\text{SnCl}_4(\text{H}_2\text{O}_2)(\text{H}_2\text{O})$ (2'; рис. 1А). Существенное смещение химического сдвига атомов кислорода воды указывает на переход от мостикового к концевому типу координации аквалиганда.

Постепенное увеличение концентрации воды (до трёхкратного мольного избытка по сравнению со SnCl_4) приводило к появлению новых сигналов в более сильном поле на спектрах ^{119}Sn ЯМР, что указывает на полное замещение лигандов H_2O_2 в координационной сфере Sn с образованием $[\text{SnCl}_4(\text{H}_2\text{O})]_2(\mu\text{-H}_2\text{O})$ ($\delta_{\text{Sn}} = -610.7$ м.д.; рис. 1Бе), а затем и известного диаква-комплекса $\text{SnCl}_4(\text{H}_2\text{O})_2$ ($\delta_{\text{Sn}} = -633.2$ м.д.; рис. 1Бж) [18]. В ^{17}O ЯМР-спектре этого соединения наблюдались сигналы, соответствующие аква-лиганду и

H_2O_2 при $\delta_{\text{O}} = 27.4$ и 181.7 м.д., соответственно (рис. 1Вe). Единственный сигнал аква-лиганда указывает на быструю обменную реакцию между растворителем и лигандом.

Лиганды H_2O_2 также могут быть замещены молекулами других полярных растворителей. Например, добавление трёхкратного мольного избытка метанола (относительно Sn) к системе $\text{SnCl}_4\text{--H}_2\text{O}_2$ приводило к образованию комплекса $\text{SnCl}_4(\text{MeOH})_2$, что подтверждено ^{119}Sn ЯМР ($\delta_{\text{Sn}} = -609.1$ м.д.; рис. 1Бз) [19]. Кроме того, добавление ацетонитрила к аналогичной системе $\text{SnCl}_4\text{--H}_2\text{O}_2$ приводило к немедленному осаждению известного кристаллического комплекса $\text{SnCl}_4(\text{MeCN})_2$ (4; рис. 1А), что подтверждено методом рентгеноструктурного анализа (РСА) [21]. Наблюдаемая способность лигандов H_2O_2 к замещению другими лигандами согласуется с большой разницей в сродстве к протону (РА) между H_2O_2 (161.2 ккал/моль) и H_2O , MeOH и MeCN (165.2, 180.3 и 186.2 ккал/моль, соответственно) [22].

4.2.2. Рентгеноструктурный анализ

Кристаллизация (высаживание, выдерживание при пониженных температурах над осушителями) систем $\text{SnCl}_4\text{--H}_2\text{O}_2$ не приводила к кристаллизации желаемых нами комплексов с пероксидом водорода, были получены только известные аквакомплексы ($\text{SnCl}_4(\text{H}_2\text{O})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$). Известно, что октаэдрические комплексы тетрахлорида олова могут кристаллизоваться в виде аддуктов с крупными органическими молекулами, такими как циклодекстрины, кукурбитурилы, криптанды, бис- и макроциклические эфиры [23]. В нашей работе исследована возможность стабилизации комплексов с 18-краун-6 эфиром, поскольку высококонцентрированные растворы пероксида водорода не вызывает его окисления, и содержит шесть акцепторных атома кислорода, способных выступать в качестве акцептора протона при формировании водородных связей. Кроме того, из высококонцентрированных растворов H_2O_2 ранее был получен кристаллический пероксосольват 18-краун-6 эфира [24].

Добавление 18-краун-6 эфира к системам, содержащим координированный пероксид водорода и тетрахлорида олова, приводило к кристаллизации из реакционной массы соответствующих комплексов олова, кристаллическая структура которых была установлена методом РСА. РСА большинства соединений выполнен к.х.н. Медведевым А.Г. (ИОНХ РАН)

Состав и строение комплексов олова $[\text{SnCl}_4(\text{H}_2\text{O}_2)_2] \cdot \text{H}_2\text{O}_2 \cdot 18\text{-краун-6}$ (рис. 1А, **1**; рис. 2А) и $2[\text{SnCl}_4(\text{H}_2\text{O}_2)(\text{H}_2\text{O})] \cdot 18\text{-краун-6}$ (Рис. 1А, **2**; рис. 2Б), соответствует предположенным по данным ^{119}Sn и ^{17}O ЯМР спектроскопии. Соединение **1** кристаллизуется как аддукт, содержащий одну сольватную молекулу пероксида водорода, а координированная молекула H_2O_2 образует только две водородные связи в качестве донора протона, причем донорами самых коротких водородных связей выступают координированные с атомами олова(IV) атомы кислорода.

По данным РСА соединение **1**, $[\text{SnCl}_4(\text{H}_2\text{O}_2)_2] \cdot \text{H}_2\text{O}_2 \cdot 18\text{-краун-6}$ кристаллизуется в орторомбической пространственной группе Pbca с параметрами элементарной ячейки $a = 15.945(2)$, $b = 16.039(2)$, $c = 18.256(1)$ Å, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$, $V = 4669.0(7)$ Å³, $Z = 8$; соединение **2**, $[\text{SnCl}_4(\text{H}_2\text{O}_2)(\text{H}_2\text{O})] \cdot 18\text{-краун-6}$ кристаллизуются в триклинной пространственной группе P-1 с параметрами элементарной ячейки $a = 9.169(1)$, $b = 9.692(1)$, $c = 9.825(1)$ Å, $\alpha = 90.898(2)$, $\beta = 110.985(2)$, $\gamma = 116.749(2)^\circ$, $V = 484.4(2)$ Å³, $Z = 2$.

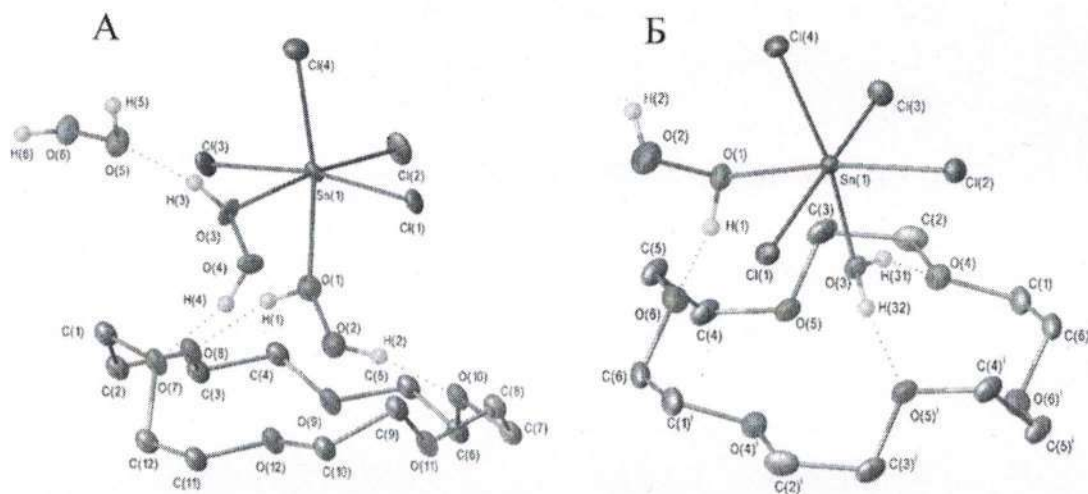


Рис. 2. Асимметрическая единица элементарной ячейки в кристаллических структурах $[\text{SnCl}_4(\text{H}_2\text{O}_2)_2] \cdot \text{H}_2\text{O}_2 \cdot 18\text{-краун-6}$ (А) и $2[\text{SnCl}_4(\text{H}_2\text{O}_2)(\text{H}_2\text{O})] \cdot 18\text{-краун-6}$ (Б). Водородные связи показаны пунктирными линиями. Все атомы водорода, кроме водорода в составе пероксида водорода, упущены для наглядности.

4.2.3. Синергизм первичных и вторичных взаимодействий.

На основании полученных структур были выполнены расчеты в газовой фазе в рамках теории функционала плотности, позволяющие оценить энергии нековалентных взаимодействий с участием лигандов пероксида водорода на уровне теории $\omega\text{B97X-D3/TZVPP}$ [25]. Расчеты выполнены д.х.н. Филипповым О.А. (ИНЭОС РАН) и к.х.н. Медведевым А.Г. (ИОНХ РАН). Оптимизированная геометрия хорошо согласуется с экспериментальными данными (Таблица 1)

Соединение	$d(\text{Sn}-\text{O}_2\text{H}_2), \text{\AA}$		Н-связь	$d(\text{D} \dots \text{A}), \text{\AA}$		$d(\text{H} \dots \text{A}), \text{\AA}$		$E_{\text{нв}}^b$ ккал моль ⁻¹	$\Sigma E_{\text{нв}}$, ккал моль ⁻¹
	X-ray	DFT		X-ray	DFT	X-ray	DFT		
$\text{SnCl}_4(\text{H}_2\text{O}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}_2 \cdot 18\text{-краун-6}$	2.179(4)	2.261	O(1)H... O(8)	2.583(5)	2.642	1.74(3)	1.683	9.7	17.8
			O(2)H... O(10)	2.671(5)	2.733	1.82(3)	1.761	8.1	
			O(3)H... O(5)	2.542(5)	2.690	1.74(3)	1.726	8.9	
			O(4)H... O(7)	2.730(5)	3.110	1.91(3)	2.419	2.0 ^c	
$\text{SnCl}_4(\text{H}_2\text{O}_2)(\text{H}_2\text{O}) \cdot 18\text{-краун-6}$	2.225(3)	2.358	O(4)H... O(12)	3.156(5)	2.837	2.60(4)	1.945	5.5	13.4
			O(1)H... O(6)	2.548(4)	2.631	1.70(3)	1.704	9.4	
			O(2)H... Cl(3)	3.114(4)	3.142	2.33(4)	2.267	4.0	

Таблица 1. Выбранные геометрические параметры, полученные методом PCA (X-ray) и расчётами DFT (в газовой фазе), а также энергии

взаимодействий с участием лиганда H_2O_2 в **1** и **2**, определённые методом QTAIM на уровне теории $\omega\text{B97X-D3/TZVPP}$.

Согласно выполненным расчетам, лигандам с меньшими значениями расстояния Sn-O соответствуют большие значения суммарной энергии водородных связей молекул пероксида водорода как доноров протона, что указывает на синергетический эффект координационной и водородных связей лиганда пероксида водорода.

Для описания механизма координации пероксида водорода с металлоцентрами ферментов были выполнены DFT расчеты в газовой фазе на уровне теории $\omega\text{B97X-D3/TZVPP}$ комплекса $\text{SnCl}_4(\text{H}_2\text{O}_2)_2$ с имидазолом и катионом имидазолия, выбранных в качестве модельных соединений для анализа водородных связей координированных молекул пероксида водорода как доноров и акцепторов протона со второй координационной сферой. Имидазол в предложенных модельных системах выступает акцептором протонов, а катион имидазолия – донором протонов.

По данным расчётов в аддукте $\text{SnCl}_4(\text{H}_2\text{O}_2)_2 \cdot \text{C}_3\text{H}_5\text{N}_2^+$ лиганд H_2O_2 выступает акцептором протона катиона имидазолия, с расстоянием Sn-Or 2.432 Å. В аддукте $\text{SnCl}_4(\text{H}_2\text{O}_2)_2 \cdot \text{C}_3\text{H}_4\text{N}_2$ формирование лигандом H_2O_2 водородной связи в качестве донора протона с имидазолом приводит к укорочению расстояния Sn-Or до 2.284 Å. Это подтверждает взаимное влияние первичных (Sn-O) и вторичных (водородная связь) взаимодействий, что дополнительно подтверждается оценкой энергий всех взаимодействий.

Величина и знак кооперативного эффекта, $\Delta\text{H}_{\text{coop}}$, для аддукта $\text{SnCl}_4(\text{H}_2\text{O}_2)_2$ со второй координационной сферой, включающей акцептор протонов (молекулу имидазола), или донор протонов (катион имидазолия) была оценена и использована в качестве меры синергетического или антагонистического эффекта первичных и вторичных взаимодействий. Водородная связь между катионом имидазолия и дальней OH группой пероксида водорода оказывает антагонистический эффект ($\Delta\text{H}_{\text{coop}} = +1.06$

ккал/моль). Напротив, водородная связь координированного H_2O_2 и имидазола оказывает синергетический эффект ($\Delta\Delta H_{\text{соор}} = -3.06$ ккал/моль).

4.3. Комплексы оловоорганических хлоридов с пероксидом водорода.

4.3.1. Комплексообразование в растворе.

Поскольку оловоорганические хлориды состава $\text{R}_x\text{SnCl}_{4-x}$ не растворяются в чистом или безводном H_2O_2 , их реакцию проводили в безводных растворах диэтилового эфира. Известно, что диэтиловый эфир, несмотря на свою слабую донорную способность, способен образовывать комплексы с координационно ненасыщенными кислотами Льюиса. Например, Et_2O легко образует комплексы с сильными кислотами Льюиса, такими как SnCl_4 , BF_3 , Et_3Al , TiCl_4 и другими [25-27]. Для подтверждения отсутствия координационного взаимодействия между диэтиловым эфиром и оловоорганическими хлоридами был зарегистрирован спектр ЯМР ^{119}Sn соединения Me_3SnCl в бензоле (как некоординирующем растворителе), и в диэтиловом эфире. Незначительная разница в химических сдвигах сигналов в бензоле ($\delta_{\text{Sn}} = 159.9$ м.д., рис. 3а) и диэтиловом эфире ($\delta_{\text{Sn}} = 154.9$ м.д., рис. 3б) подтверждает отсутствие сильного взаимодействия между диэтиловым эфиром и атомами олова(IV) в исследуемых хлоридах и возможность использования диэтилового эфира для изучения координации пероксида водорода в данных системах.

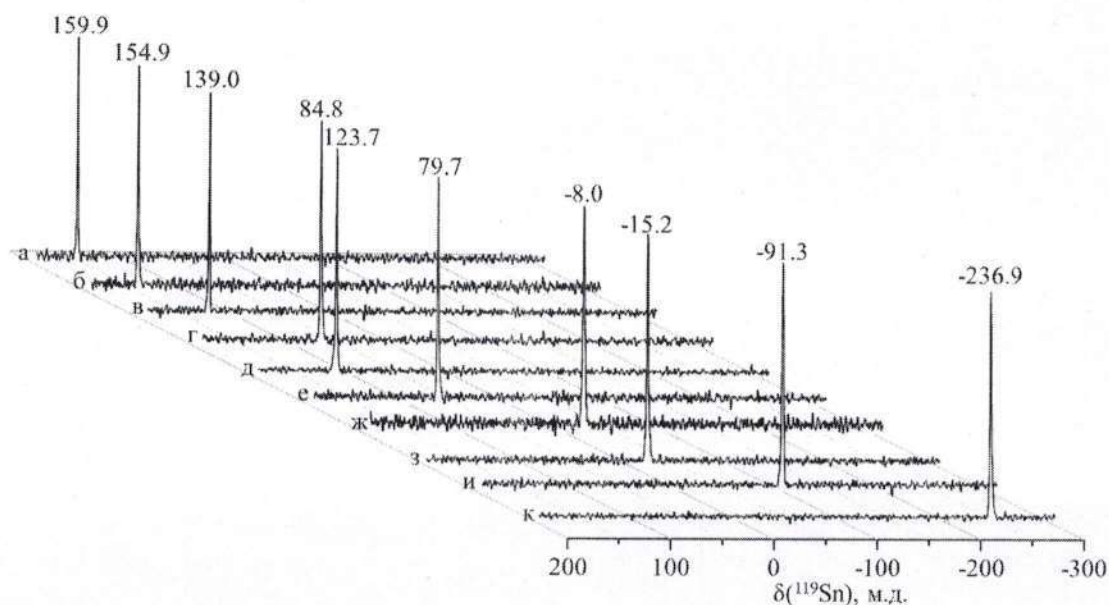


Рис. 3. Спектры ЯМР ^{119}Sn 0.05M Me_3SnCl в бензоле (а); 0.05M Me_3SnCl в Et_2O до (б) и после добавления 5 экв. H_2O_2 (в), а также после добавления 5 молей H_2O по отношению к Sn (г); 0.05M Me_2SnCl_2 в Et_2O до (д) и после добавления 5 экв. H_2O_2 (е), а также после добавления 5 экв. H_2O по отношению к Sn (ж); 0.05M MeSnCl_3 в Et_2O до (з) и после добавления 5 экв. H_2O_2 (и), а также после добавления 5 экв. H_2O по отношению к Sn (к).

Добавление пятикратного избытка пероксида водорода по отношению к Me_3SnCl в диэтиловом эфире приводило к появлению нового сигнала в области сильного поля ($\delta_{\text{Sn}} = 139.0$ м.д., рис. 3в) относительно исходного Me_3SnCl ($\delta_{\text{Sn}} = 154.9$ м.д., рис. 3б), который был отнесён к комплексу с олова(IV) с координированной молекулой пероксида водорода, $\text{Me}_3\text{SnCl}(\text{H}_2\text{O}_2)$. Аналогично, добавление пятикратного избытка воды к Me_3SnCl в диэтиловом эфире также приводило к образованию комплекса $\text{Me}_3\text{SnCl}(\text{H}_2\text{O})$, которому соответствует сигналом в спектре ЯМР ^{119}Sn с химсдвигом $\delta_{\text{Sn}} = 84.8$ м.д. (рис. 3г). Аналогичное образование пятикоординированных комплексов с пероксидом водорода и водой также происходит для Me_2SnCl_2 , MeSnCl_3 , Ph_3SnCl , $p\text{-Tol}_3\text{SnCl}$, $(p\text{-FPh})_3\text{SnCl}$: $\text{Me}_2\text{SnCl}_2(\text{H}_2\text{O}_2)$ ($\delta_{\text{Sn}} = 79.7$ м.д., рис. 3е); $\text{Me}_2\text{SnCl}_2(\text{H}_2\text{O})$ ($\delta_{\text{Sn}} = -8.0$ м.д., рис. 2ж); $\text{MeSnCl}_3(\text{H}_2\text{O}_2)$ ($\delta_{\text{Sn}} = -91.3$ м.д., рис. 3и); $\text{MeSnCl}_3(\text{H}_2\text{O})$ ($\delta_{\text{Sn}} = -236.9$ м.д., рис. 3й); $\text{Ph}_3\text{SnCl}(\text{H}_2\text{O}_2)$ ($\delta_{\text{Sn}} = -48.3$ м.д.), $\text{Ph}_3\text{SnCl}(\text{H}_2\text{O})$ ($\delta_{\text{Sn}} = -69.1$ м.д.), $p\text{-Tol}_3\text{SnCl}(\text{H}_2\text{O}_2)$ ($\delta_{\text{Sn}} = -39.2$ м.д.), $p\text{-Tol}_3\text{SnCl}(\text{H}_2\text{O})$ ($\delta_{\text{Sn}} = -47.1$ м.д.), $(p\text{-FPh})_3\text{SnCl}(\text{H}_2\text{O}_2)$ ($\delta_{\text{Sn}} = -44.7$ м.д.), $(p\text{-FPh})_3\text{SnCl}(\text{H}_2\text{O})$ ($\delta_{\text{Sn}} = -99.0$ м.д.).

4.3.2. Строение комплексов оловоорганических хлоридов с пероксидом водорода по данным РСА.

Как и в случае с тетрахлоридом олова, для кристаллизации комплексов с пероксидом водорода в систему оловоорганический хлорид – пероксид водорода – диэтиловый эфир добавляли 18-краун-6-эфира. Последующая кристаллизация позволила выделить ряд новых комплексов с пероксидом водорода: $2[\text{Me}_3\text{SnCl}(\text{H}_2\text{O}_2)] \cdot 18\text{-краун-6}$ (3), $2[\text{Me}_2\text{SnCl}_2(\text{H}_2\text{O}_2)] \cdot 18\text{-краун-6}$ (4),

$2[\text{MeSnCl}_3(\text{H}_2\text{O}_2)] \cdot 18\text{-краун-6}$ (5), $2[\text{Ph}_3\text{SnCl}(\text{H}_2\text{O}_2)] \cdot 18\text{-краун-6}$ (6),
 $2[\text{pTol}_3\text{SnCl}(\text{H}_2\text{O}_2)] \cdot 18\text{-краун-6} \cdot \text{H}_2\text{O}_2$ (7), $2[(\text{p-FPh})_3\text{SnCl}(\text{H}_2\text{O}_2)] \cdot 18\text{-краун-6}$ (8),
 $2[(\text{p-FPh})_3\text{SnCl}(\text{H}_2\text{O}_2)_{0.7}(\text{H}_2\text{O})_{0.3}] \cdot 18\text{-краун-6}$ (9).

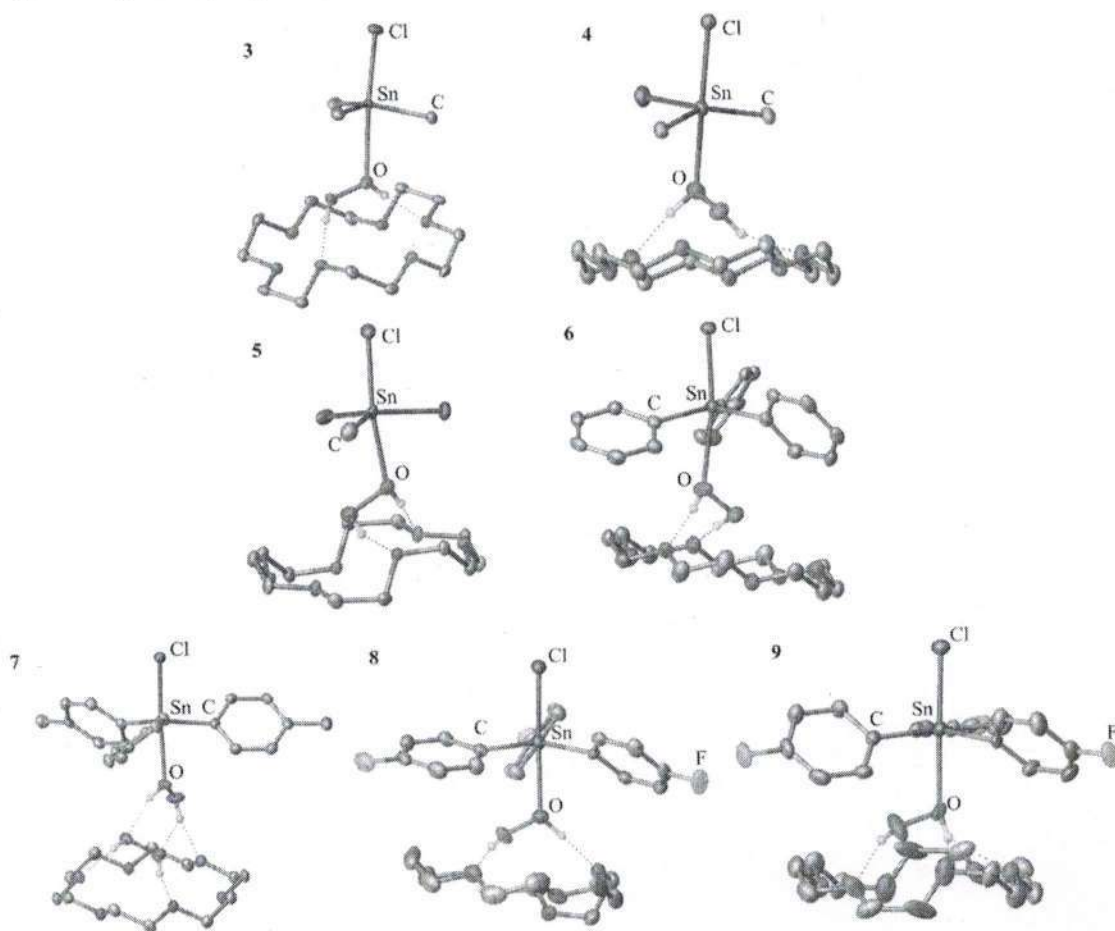


Рис. 4. Асимметрическая единица элементарной ячейки в кристаллических структурах аддуктов: $2[\text{Me}_3\text{SnCl}(\text{H}_2\text{O}_2)] \cdot 18\text{-краун-6}$ (3), $2[\text{Me}_2\text{SnCl}_2(\text{H}_2\text{O}_2)] \cdot 18\text{-краун-6}$ (4), $2[\text{MeSnCl}_3(\text{H}_2\text{O}_2)] \cdot 18\text{-краун-6}$ (5), $2[\text{Ph}_3\text{SnCl}(\text{H}_2\text{O}_2)] \cdot 18\text{-краун-6}$ (6), $2[\text{pTol}_3\text{SnCl}(\text{H}_2\text{O}_2)] \cdot 18\text{-краун-6} \cdot \text{H}_2\text{O}_2$ (7), $2[(\text{p-FPh})_3\text{SnCl}(\text{H}_2\text{O}_2)] \cdot 18\text{-краун-6}$ (8), $2[(\text{p-FPh})_3\text{SnCl}(\text{H}_2\text{O}_2)_{0.7}(\text{H}_2\text{O})_{0.3}] \cdot 18\text{-краун-6}$ (9). Водородные связи показаны пунктирными линиями. Все атомы водорода, кроме водорода в составе H_2O_2 , опущены для наглядности.

Анализ полученных структур показал, что координированная молекула H_2O_2 образует только две водородные связи в качестве донора протона.

4.3.3. Влияние изменений в составе координационной сферы олова(IV) и электронодонорных свойств органического заместителя на координационное взаимодействие пероксида водорода.

Соединение	$d(\text{Sn-O})$	$d(\text{O-O})$	Торсионный угол H-O-O-H	D...A ближнего атома кислорода в H ₂ O ₂	D...A дальнего атома кислорода в H ₂ O ₂
[SnCl ₄ (H ₂ O ₂) ₂] •H ₂ O ₂ •18-краун-6	2.179(4) 2.200(3)	1.422(5) 1.443(5) 1.469(5)- сольватны й	122.215 110.445 99.172 - сольватный	2.671(5) 2.730(5)	2.583(5) 2.542(5)
2[SnCl ₄ (H ₂ O ₂)(H ₂ O)] •18-краун-6	2.225(3)	1.445(4)	125.197	3.114(4)	2.548(4)
2[Me ₃ SnCl(H ₂ O ₂)]• 18-краун-6	2.616(4)	1.463(6)	91.686	2.869(5)	2.802(5)
2[Me ₂ SnCl ₂ (H ₂ O ₂)]• 18-краун-6	2.444(5)	1.439(6)	85.595	2.750(6)	2.691(6)
2[MeSnCl ₃ (H ₂ O ₂)]• 18-краун-6	2.302(3)	1.424(5)	94.655	2.840	2.708(4)
2[Ph ₃ SnCl(H ₂ O ₂)]•1 8-краун-6	2.628 2.619*	1.454(5) 1.456(5)*	83.515 86.110*	2.859(6) 2.916(6)*	2.691(5) 2.757(5)*
2[pTol ₃ SnCl(H ₂ O ₂)]• 18-краун-6•H ₂ O ₂	2.477(2)	1.458(3) 1.454(3)- сольватны й	54.357 92.121- сольватный	2.793(3)	2.672(3)
2[pFPh ₃ SnCl(H ₂ O ₂)] •18-краун-6	2.463(7) 2.432(7)*	1.415(9) 1.442(9)*	106.352 60.013*	2.730(8)	2.715(11)
2[pFPh ₃ SnCl(H 2O ₂) _{0.7} (H ₂ O) _{0.3}]]•18- краун-6	2.47(2)	1.460(15)	64.441	2.817(7)	2.731, 2.809

Таблица 2. Отдельные геометрические параметры по данным РСА в комплексах **1-9** с H_2O_2 : расстояния Sn-O ($d(\text{Sn-O})$), O-O ($d(\text{O-O})$), торсионные углы и расстояние между донором-акцептором (D...A) водородных связей координированной молекулы пероксида водорода. * - два значения обусловлены наличием двух фрагментов $\text{Ph}_3\text{SnCl}(\text{H}_2\text{O}_2)$ в элементарной ячейке.

Расстояние Sn-O в кристаллических структурах комплексов с пероксидом водорода напрямую коррелирует с природой лиганда, связанного с оловом: электроноакцепторные группы в органическом заместителе приводят к усилению координационной связи пероксида водорода, что проявляется в укорочении соответствующего расстояния Sn-O. Так, расстояние Sn-O коррелирует с числом хлоридных лигандов в координационной сфере олова(IV) с самым коротким расстоянием Sn-O для комплекса с 4 хлоридными лигандами $[\text{SnCl}_4(\text{H}_2\text{O}_2)_2] \cdot \text{H}_2\text{O}_2 \cdot 18\text{-краун-6}$ с расстояниями 2.179(4), 2.200(3), а максимальное расстояние Sn-O наблюдается для комплексом с меньшим количеством хлоридных лигандов - $2[\text{Ph}_3\text{SnCl}(\text{H}_2\text{O}_2)] \cdot 18\text{-краун-6}$ и $2[\text{Me}_3\text{SnCl}(\text{H}_2\text{O}_2)] \cdot 18\text{-краун-6}$. Влияние также оказывается акцепторная природа органического заместителя при атоме олова(IV). При переходе к более акцепторному заместителю — от $2[\text{Ph}_3\text{SnCl}(\text{H}_2\text{O}_2)] \cdot 18\text{-краун-6}$ к $2[\text{pFPh}_3\text{SnCl}(\text{H}_2\text{O}_2)] \cdot 18\text{-краун-6}$ — наблюдается значительное укорочение связи Sn-O: с 2.628 и 2.619 Å для фенильного производного и 2.463(7) и 2.432(7) Å для пара-фторфенильного, соответственно. Помимо этого, во всех случаях соблюдается обнаруженная ранее для комплексов **1** и **2** корреляция между расстоянием Sn-O и расстояниями донор-акцептор, отвечающие водородным связям координированных с оловом(IV) молекул H_2O_2 : более короткому расстоянию Sn-O соответствуют более короткие расстояния между атомами, участвующими в образовании водородной связи.

4.3.4. Роль водородных связей в усилении координирующей способности пероксида водорода. Бифуркатная водородная связь координированной с атомом олова(IV) молекулы пероксида водорода.

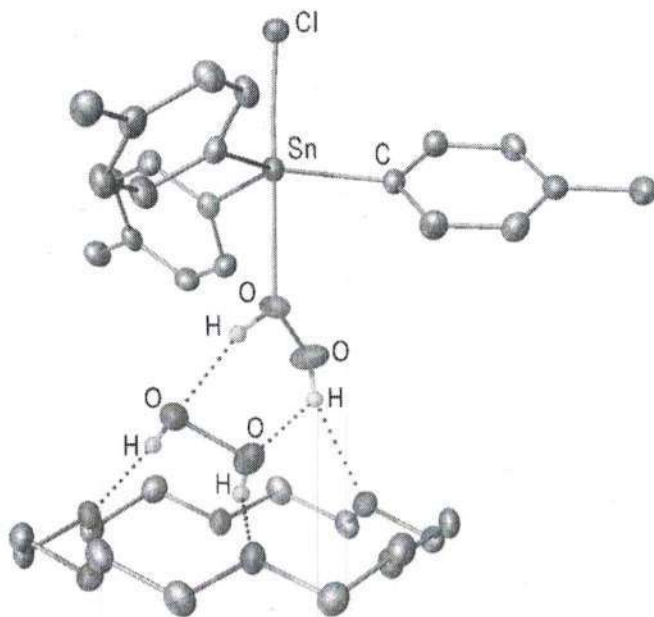


Рис. 5. Независимая часть элементарной ячейки в кристаллических структуре $2[\text{pTol}_3\text{SnCl}(\text{H}_2\text{O}_2)] \cdot 18\text{-краун-6} \cdot \text{H}_2\text{O}_2$ (9). Водородные связи показаны пунктирными линиями. Все атомы водорода, кроме водорода в составе пероксида водорода, опущены для наглядности.

Особый интерес представляет структура комплекса $2[\text{pTol}_3\text{SnCl}(\text{H}_2\text{O}_2)] \cdot 18\text{-краун-6} \cdot \text{H}_2\text{O}_2$ (9), в которой присутствует дополнительная сольватная молекула пероксида водорода. Анализ геометрических параметров показывает существенное расхождение с ранее предложенной корреляцией между акцепторной природой лиганда и длиной координационной связи (см. **Табл. 2**). При переходе от Ph_3SnCl к более донорному заместителю pTol_3SnCl наблюдается укорочение расстояния $\text{Sn}-\text{O}$, вопреки ожиданиям, что усиление донорных свойств лиганда должно приводить к его увеличению. Такое поведение, по-видимому, объясняется кооперативным эффектом ансамбля водородных связей с участием сольватной и координированной с атомом олова(IV) молекул пероксида водорода, а также молекулой краун эфира. Дополнительно, наблюдается образование бифуркатной водородной связи,

которая, по-видимому, также вносит вклад в увеличение суммарной энергии водородных связей с участием лиганда H_2O_2 . Совокупность этих факторов приводит к усилению взаимодействия между оловом(IV) и H_2O_2 водорода, что проявляется в уменьшении расстояния $\text{Sn}-\text{O}$.

4.4. Комплексообразование органических гидропероксидов с соединениями олова(IV): аналогия с пероксидом водорода.

Органические гидропероксиды можно рассматривать как лиганды-аналоги H_2O_2 , где один атом водорода замещён на углеводородный фрагмент, при этом, основность таких лигандов должна быть повышена за счет электронодонорных свойств органического заместителя.

^{119}Sn ЯМР-спектры раствора хлорида трифенилолова до и после добавления трет-бутилгидропероксида идентичны и содержат лишь один острый сигнал с х.с. -45.5 м.д., соответствующий исходному комплексу Ph_3SnCl [рис. 6а-б]. Добавление основания, амида натрия, приводит к депротонированию ROOH -лиганда и образованию соответствующего пероксид-аниона ROO^- , который является сильным лигандом и координируется к трифенилолову с образованием в растворе комплекса олова(IV) $\text{Ph}_3\text{SnOOCMe}_2\text{Ph}$, что приводит к появлению в спектре ^{119}Sn ЯМР нового сигнала с химсдвигом -92.9 м.д. [рис. 6в]. Сигнал при -82.8 м.д. соответствует гидроксиду трифенилолова, образующемуся вследствие частичного разложения гидропероксида в щелочной среде в ходе измерений ЯМР-спектров (рис. 6в).

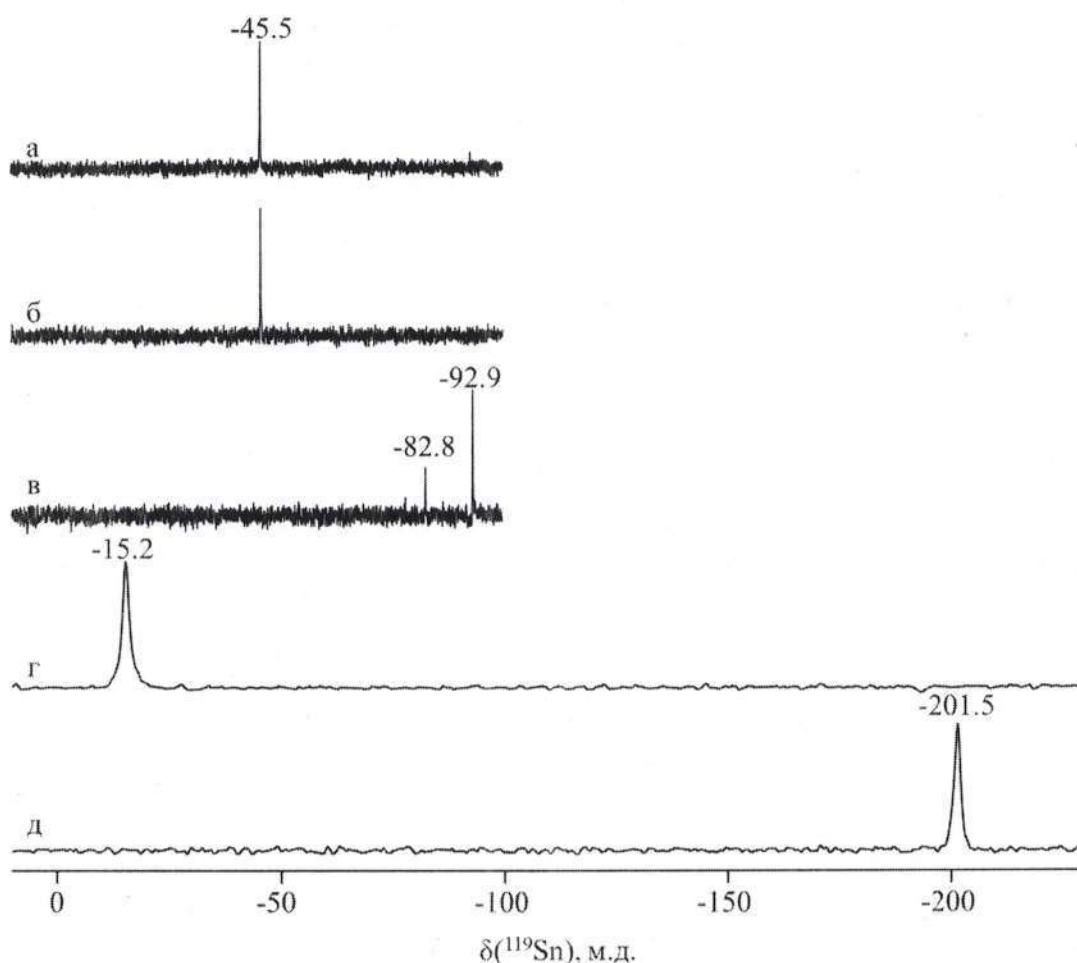


Рис. 6. Спектры ЯМР ^{119}Sn 0.1M Ph_3SnCl в бензоле до (а) и после добавления трет-бутилгидропероксида (0.4 M, б) и амида натрия (0.4 M, в); 0.05M MeSnCl_3 в Et_2O до (г) и после добавления 5 молей tBuOOH по отношению к Sn (д).

Добавление 5-кратного избытка трет-бутилгидропероксида к раствору MeSnCl_3 приводит к появлению сигнала ($\delta_{\text{Sn}} = -201.5$, рис. 6д), который можно отнести к комплексу $\text{MeSnCl}_3(\text{tBuOOH})$ с координированным третбутил гидропероксидом. Это первый пример координации органических гидропероксидов.

Комплекс $\text{Ph}_3\text{SnOOCMe}_2\text{Ph}$ (**12**) был получен взаимодействием гидроксида трифенилолова с кумил гидропероксидом в бензоле, тогда как комплекс $\text{Ph}_3\text{SnOOCMe}_3$ (**13**) кристаллизовали из системы, полученной взаимодействием хлорида трифенилолова с трет-бутилгидропероксидом в диэтиловом эфире с

пропусканием сухого аммиака для обеспечения основной среды (схема 1). Кристаллические структуры полученных комплексов представлены на рис. 7

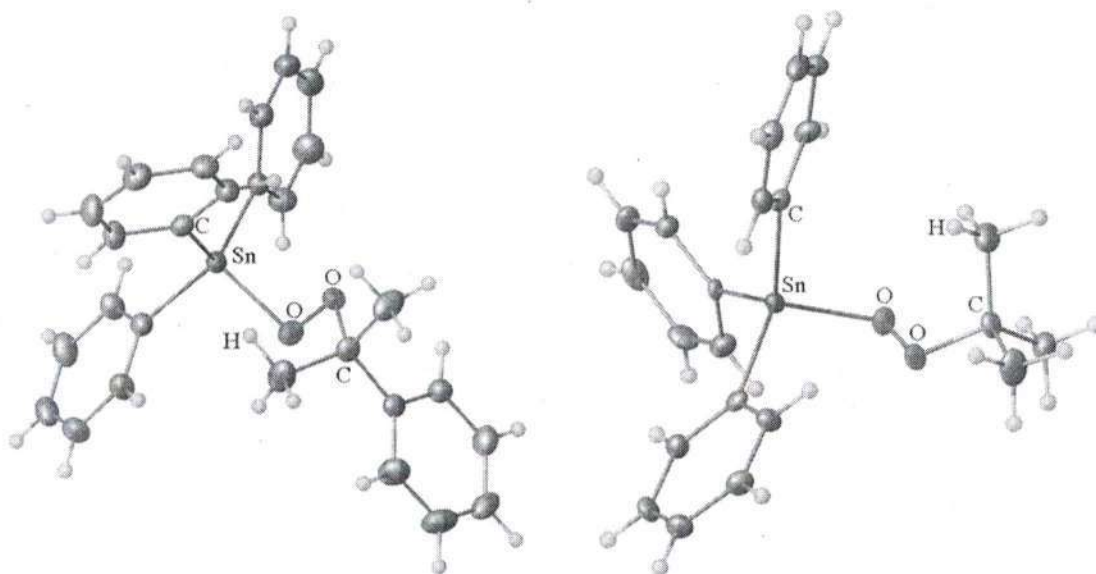


Рис. 7. Кристаллические структуры комплексов трифенилолова(IV) с кумил- и третбутил пероксидами.

Выводы:

1. Разработан эффективный двухстадийный лабораторный метод получения безводного пероксида водорода из коммерчески доступного водного раствора. На первом этапе очищение осуществляется путем перегонки разбавленного водного раствора пероксида водорода, что позволяет избавиться от растворенных примесей и стабилизаторов. На втором этапе удаление воды осуществляется методом вакуумной отгонки, в результате чего получают высококонцентрированный или безводный пероксид водорода.

2. Разработан новый способ получения координационных соединений с пероксидом водорода, основанный на использовании безводного пероксида водорода в качестве как растворителя, так и лиганда. Взаимодействие проводится с координационно ненасыщенными соединениями олова(IV), устойчивыми в среде H_2O_2 и не вызывающими его разложение. В качестве таких соединений использованы SnCl_4 и оловоорганические хлориды состава $\text{R}_x\text{SnCl}_{4-x}$.

3. Методами ЯМР ^{119}Sn и ^{17}O установлено образование координационных соединений пероксида водорода с оловом(IV) в системе $\text{SnCl}_4\text{--H}_2\text{O}_2$ и системах $\text{R}_x\text{SnCl}_{4-x} - \text{H}_2\text{O}_2$ – диэтиловый эфир. Показано, что добавление лигандов более основной природы приводит к замещению лиганда H_2O_2 из координационной сферы атома олова(IV). Впервые предложено использовать диэтиловый эфир в качестве инертной среды для получения оловоорганических комплексов с пероксидом водорода.

4. Впервые предложено использовать 18-краун-6 эфир для кристаллизации комплексов с пероксидом водорода. Структурно охарактеризовано 9 новых комплексов с пероксидом водорода - $[\text{SnCl}_4(\text{H}_2\text{O}_2)_2] \cdot \text{H}_2\text{O}_2 \cdot 18\text{-краун-6}$ и $2[\text{SnCl}_4(\text{H}_2\text{O}_2)(\text{H}_2\text{O})] \cdot 18\text{-краун-6}$, $2[\text{Me}_3\text{SnCl}(\text{H}_2\text{O}_2)] \cdot 18\text{-краун-6}$, $2[\text{Me}_2\text{SnCl}_2(\text{H}_2\text{O}_2)] \cdot 18\text{-краун-6}$, $2[\text{MeSnCl}_3(\text{H}_2\text{O}_2)] \cdot 18\text{-краун-6}$, $2[\text{Ph}_3\text{SnCl}(\text{H}_2\text{O}_2)] \cdot 18\text{-краун-6}$, $2[\text{pTol}_3\text{SnCl}(\text{H}_2\text{O}_2)] \cdot 18\text{-краун-6} \cdot \text{H}_2\text{O}_2$, $2[(\text{p-FPh})_3\text{SnCl}(\text{H}_2\text{O}_2)] \cdot 18\text{-краун-6}$, $2[(\text{p-FPh})_3\text{SnCl}(\text{H}_2\text{O}_2)_{0.7}(\text{H}_2\text{O})_{0.3}] \cdot 18\text{-краун-6}$. Установлено, что пероксид водорода образует водородные связи как донор двух протонов, в то время как молекула 18-краун-6 выполняет роль второй координационной сферы, стабилизируя комплекс посредством водородных связей.

5. По результатам DFT-расчётов установлена прямая корреляция между суммарной энергией двух водородных связей, образованных лигандом H_2O_2 , и длиной координационной связи Sn--O : большая суммарная энергия Н-связей соответствует более короткой длине Sn--O . Это свидетельствует о синергетическом (кооперативном) эффекте, при котором водородные связи не только стабилизируют кристаллическую структуру, но и усиливают координационное взаимодействие между атомом олова(IV) и H_2O_2 . Оценён кооперативный эффект ($\Delta\text{H}_{\text{coop}}$) для аддукта $\text{SnCl}_4(\text{H}_2\text{O}_2)_2$ при образовании водородной связи с акцептором протонов (молекулой имидазола) или донором протонов (катионом имидазолия). Водородная связь между катионом имидазолия имеет антагонистический эффект ($\Delta\text{H}_{\text{coop}} = +1,06$ ккал/моль), тогда как взаимодействие координированного H_2O_2 с имидазолом носит

синергетический характер ($\Delta H_{\text{соор}} = -3,06$ ккал/моль), что подчеркивает важность выбора второй координационной сферы акцепторной природы для получения комплексов с пероксидом водорода.

6. Показано, что органические гидропероксиды, аналогично H_2O_2 , выступают слабыми лигандами и могут образовывать комплексы с сильными кислотами Льюиса только в отсутствие других полярных молекул. При добавлении основания в реакционную систему органические гидропероксиды, как и пероксид водорода, депротонируются и образуют соответствующие пероксокомплексы. Впервые структурно охарактеризованы комплексы олова(IV) с органическими пероксидами в качестве лигандов - $\text{Ph}_3\text{SnOOCMe}_2\text{Ph}$ и $\text{Ph}_3\text{SnOOCMe}_3$.

Методология и методы исследования

Элементный анализ. Содержание углерода и азота определяли на CHN-анализаторе EuroVector EA3000, Italia, анализ выполнен в ЦКП ИОНХ РАН. Количественное определение олова определяли согласно методике [29], а содержание активного кислорода йодометрией [30].

Термический анализ.

Исследование образцов методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) проводили на дифференциальном сканирующем калориметре Shimadzu DSC-60 Plus, а синхронное ДСК и термогравиметрическое исследование (ДТА) проводили на приборе Shimadzu DTG-60.

Спектральные методы исследования.

ИК спектроскопия.

ИК и УФ-спектры регистрировали на ИК-Фурье спектрометр FT/IR-4600

Раман-спектроскопия.

Измерения проводились при комнатной температуре с использованием микроскопа Renishaw inVia, $\lambda=633$ нм, $P = 0,1$ мВт. Стандартные спектры записывались с использованием объектива 50х.

ЯМР спектроскопия.

Спектры ^1H и ^{13}C ЯМР были зарегистрированы на спектрометре Bruker Avance-500 при резонансных частотах 500.1 и 125.8 МГц соответственно. Спектры ЯМР ^{17}O и ^{119}Sn (δ , м.д.) измеряли при 303 К на спектрометре Bruker AVANCE III 600 (Bruker, Германия) при частотах 81.36 МГц и 223.79 МГц соответственно.

Порошковая дифракция.

Измерения методом рентгеновской порошковой дифракции проводились на дифрактометре D8 Advance (Bruker AXS, Германия) с радиусом гониометра 280 мм. Порошковые образцы помещали в кюветы из кварца с низким фоном. Масса образца составляла 0.2 г. Дифрактограммы в диапазоне $5^\circ\text{--}40^\circ$ по 2θ регистрировали при комнатной температуре, используя излучение $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$) при следующих условиях: напряжение на трубке 40 кВ, ток 40 мА, шаг $0.02^\circ 2\theta$ и $t_{\text{ш}} = 0.5$ с/шаг. Дифрактограмм обрабатывались с помощью программного обеспечения DiffractionPlus. Дебаеграммы снимались на Bruker D8 Venture с использованием графитированного монохроматора и излучения $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$) при $T = 100$ К. Интегрирование колец Дебая выполнялось с использованием программного обеспечения SAINT (V8.38A, Bruker). Это было обусловлено нестабильной образцов, которые под воздействием влаги воздуха переходят в соответствующие аква комплексы.

Рентгеноструктурный анализ.

Монокристаллы соединений, пригодные для рентгеноструктурного анализа, были отобраны из соответствующих маточных растворов без дополнительной перекристаллизации, помещены на предметные стекла с перфторированным маслом. Анализ проводили на дифрактометрах Bruker

SMART APEX II и Bruker D8 Venture с использованием графитированного монохроматора и излучения $\text{MoK}\alpha$ ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$) в режиме ω -сканирования при температуре 100 К. Структуры решались методом прямого фазового определения и уточнялись методом наименьших квадратов по F^2 с анизотропными температурными параметрами для всех неводородных атомов. Водородные атомы лигандов H_2O_2 были найдены объективно и только в случае комплекса **9** были посажены геометрически.

Квантово-химические расчёты

Для оптимизации геометрии комплексов использовалась программа ORCA v5.0.4 [31]. Для учета релятивистских эффектов применялся гамильтониан ZORA, в качестве функционала — ωB97X с коррекцией DFT-D3 Гримма. В качестве базисного набора для лёгких атомов (H, C, N, O, Cl) использовался ZORA-TZVPP, а для атома Sn — скалярный всеэлектронный релятивистский базис SARC-ZORA-TZVPP с общим вспомогательным базисом SARC/J. Неявную сольватацию в воде ($\epsilon = 80.4$) моделировали с помощью CPCM. Дополнительно те же комплексы были оптимизированы в Gaussian09 с функционалами ωB97XD , B3LYP и PBE0 и базисным набором def2-TZVPP, снабжённым эффективным потенциалом (ECP) для атома Sn. Оптимизация выполнялась в газовой фазе, а также в средах бензола ($\epsilon = 2.2706$) и воды ($\epsilon = 78.3553$).

Список литературы:

1. Wu S. Biocatalysis: Enzymatic Synthesis for Industrial Applications / S. Wu, R. Snajdrova, J. C. Moore, K. Baldenius, U. T. Bornscheuer // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2021 – Vol. 60 – P. 88–119 – DOI: 10.1002/ANIE.202006648.
2. Lopes G. R. Horseradish peroxidase (HRP) as a tool in green chemistry / G. R. Lopes, D. C. G. A. Pinto, A. M. S. Silva // *RSC Adv.* – 2014 – Vol. 4 – P. 37244–37265 – DOI: 10.1039/C4RA06094F.

3. Hydrogen peroxide driven biocatalysis / B. O. Burek, S. Bormann, F. Hollmann [et al.] // *Green Chem.* – 2019 – Vol. 21 – P. 3232–3249 – DOI: 10.1039/C9GC00633H.
4. Biocatalytic Oxidation Reactions: A Chemist's Perspective / J. J. Dong, E. Fernández-Fueyo, F. Hollmann [et al.] // *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* – 2018 – Vol. 57 – P. 9238 – DOI: 10.1002/ANIE.201800343
5. Komkova M. A. Catalytically Synthesized Prussian Blue Nanoparticles Defeating Natural Enzyme Peroxidase / M. A. Komkova, E. E. Karyakina, A. A. Karyakin // *J. Am. Chem. Soc.* – 2018 – Vol. 140 – P. 11302–11307 – DOI: 10.1021/JACS.8B05223
6. Karyakin A. A. Catalytic Properties of Peroxidase Mimicking Nanozymes / // *Russ. Chem. Rev.* – 2023 – Vol. 92 – Article RCR5088 – DOI: 10.59761/RCR5088
7. Huang Y. Nanozymes: Classification, Catalytic Mechanisms, Activity Regulation, and Applications / Y. Huang, J. Ren, X. Qu // *Chem. Rev.* – 2019 – Vol. 119 – P. 4357–4412 – DOI: 10.1021/ACS.CHEMREV.8B00672
8. DiPasquale A.G. Hydrogen Peroxide: A Poor Ligand to Gallium Tetraphenylporphyrin / A. G. DiPasquale, J. M. Mayer // *J. Am. Chem. Soc.* – 2008 – Vol. 130 – № 6 – P. 1812–1813 – DOI: 10.1021/JA077598W
9. Wallen C. M. Hydrogen Peroxide Complex of Zinc / C. M. Wallen, J. Bacsá, C. C. Scarborough // *J. Am. Chem. Soc.* – 2015 – Vol. 137 – № 46 – P. 14606–14609 – DOI: 10.1021/JACS.5B10450
10. Wallen C. M. Coordination of Hydrogen Peroxide with Late-Transition-Metal Sulfonamido Complexes / C. M. Wallen, J. Bacsá, C. C. Scarborough // *Inorg. Chem.* – 2018 – Vol. 57 – № 9 – P. 4841–4848.
11. Wallen C. M. Hydrogen Peroxide Coordination to Cobalt(II) Facilitated by Second-Sphere Hydrogen Bonding / C. M. Wallen, L. Palatinus, J. Bacsá, C. C. Scarborough // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2016 – Vol. 55, № 39 – P. 11902–11906

12. Dahlmann J. Bis-organoantimonyl-peroxyde und Organoantimonylhydroperoxyde / J. Dahlmann, A. Rieche // Chem. Ber. – 1967 – Vol. 100, № 5 – P. 1544–1549
13. Dahlmann J. Zersetzung von Bis-(triphenyl-brom-antimonyl)-peroxid — eine weitere Möglichkeit zur Erzeugung von Singulett-Sauerstoff / J. Dahlmann, K. Winsel // Z. f. Chem. – 2010 – Vol. 14, № 6 – P. 232–233 – DOI: 10.1002/zfch.19740140607
14. Babcock G.T. How Oxygen Is Activated and Reduced in Respiration // Proc. Natl. Acad. Sci. – 1999 – Vol. 96 – P. 12971–12973
15. Sies, H. Hydrogen Peroxide as a Central Redox Signaling Molecule in Physiological Oxidative Stress: Oxidative Eustress // Redox Biol. – 2017 – Vol. 11 – P. 613–619
16. Taniyama, Y. Reactive Oxygen Species in the Vasculature / Y. Taniyama, K. Griendling // Hypertension – 2003 – Vol. 42 – P. 1075–1081
17. Chelikani, P. Diversity of Structures and Properties among Catalases / P. Chelikani, I. Fita, P. C. Loewen // Cell. Mol. Life Sci. – 2004 – Vol. 61 – P. 192–208
18. Xi-an, M. ^{119}Sn NMR Spectra of $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ in $\text{H}_2\text{O}/\text{HCl}$ Solutions / M. Xi-an, Y. Xiao-zeng, D. An-bang // Inorg. Chim. Acta – 1989 – Vol. 156 – P. 177–178
19. Blunden, S. J. Studies on the Interaction of Inorganic Tin Compounds with Methyl 4,6-O-benzylidene- α -D-glucopyranoside and Related Molecules / S. J. Blunden, P. A. Cusack, P. J. Smith, P. W. C. Barnard // Inorg. Chim. Acta – 1983 – Vol. 72 – P. 217–222
20. Webster, M. Crystal Structure and Vibrational Spectrum of Tetrachlorotin(IV)-Bisacetonitrile / M. Webster, H. E. Blayden // J. Chem. Soc. A – 1969 – P. 2443–2451
21. Sheldrick G. M. Crystal Structure Refinement with SHELXL // Acta Crystallogr. C – 2015 – Vol. 71 – P. 3–8.

22. Evaluated Gas Phase Basicities and Proton Affinities of Molecules: An Update / E. P. L. Hunter, S. G. Lias // *J. Phys. Chem. Ref. Data* – 1998 – Vol. 27 – P. 413–656.
23. Groom, C. R. The Cambridge Structural Database / C. R. Groom, I. J. Bruno, M. P. Lightfoot, S. C. Ward // *Acta Crystallogr. B* – 2016 – Vol. 72 – P. 171–179
24. Fast Quantum Approach for Evaluating the Energy of Non-Covalent Interactions in Molecular Crystals: The Case Study of Intermolecular H-Bonds in Crystalline Peroxosolvates / A. G. Medvedev, A. V. Churakov, M. A. Navasardyan [et al.] // *Molecules*. – 2022. – Vol. 27. – № 13. – P. 4082.
25. Lin Y.-S. Long-Range Corrected Hybrid Density Functionals with Improved Dispersion Corrections / Y.-S. Lin, G.-D. Li, S.-P. Mao & J.-D. Chai // *J. Chem. Theory Comput.* – 2013 – Vol. 9 – P. 263–272.
26. Fărcașiu D. The 1:1 and 2:1 complexes of diethyl ether with tin tetrachloride and their stability, studied by ^{119}Sn NMR spectroscopy / D. Fărcașiu, R. Leu, P. J. Ream // *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* – 2001 – P. 427–432.
27. Shugurova N. V. Reaction of TiCl_4 with diethyl ether. Experimental and quantum-chemical study / N. V. Shugurova, E. I. Davydova, T. N. Sevast'yanova [et al.] // *Russ. J. Gen. Chem.* – 2016. – Vol. 86. – P. 9–17.
28. Miki T. Kinetic Studies of the Solution Polymerization of Trioxane Catalyzed by $\text{BF}_3 \cdot \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$. VI. The Catalytic Mechanism of Boron Trifluoride Coordination Complexes in Ethylene Dichloride / T. Miki, T. Higashimura, S. Okamura // *Bull. Chem. Soc. Jpn.* – 1966 – Vol. 39, № 11 – P. 2480–2485 – DOI: 10.1246/bcsj.39.2480.
29. Шарло Г. Методы аналитической химии. Количественный анализ неорганических соединений / Пер. с фр., доп. и общ. ред. проф. Ю.Ю. Лурье. — 2-е изд., испр. Ч. 1-. — Москва : Химия, 1969-. —; 22.
30. Wagner C. D. Determination of Organic Peroxides—Evaluation of a Modified Iodometric Method / C. D. Wagner, R. H. Smith, E. D. Peters // *Anal. Chem.* – 1947. – Vol. 19. – № 12. – P. 976–979.

31. Neese, F. Software update: The ORCA program system—Version 5.0 // WIREs Comput. Mol. Sci. – 2022. – Vol. 12. – e1606.

Публикации по теме исследования

1. A.G. Medvedev, M.Y. Sharipov, D.A. Grishanov, A.V. Eshtukov, A.V. Churakov, I.A. Buldashov, **P.A. Egorov**, O. Lev, P.V. Prikhodchenko, Synthesis and crystal structure of triphenyltin and lead complexes with organic peroxides, Mendeleev Commun. 32 (2022) 57–59.
2. Medvedev, A.G., **Egorov, P.A.**, Mikhaylov, A.A. et al. Synergism of primary and secondary interactions in a crystalline hydrogen peroxide complex with tin. Nat Commun. 15, 5758 (2024).
<https://doi.org/10.1038/s41467-024-50164-9>
3. Михайлов А.А., Медведев А.Г., Егоров П.А. [и др.] ЛАБОРАТОРНЫЙ МЕТОД ПОЛУЧЕНИЯ БЕЗВОДНОГО ПЕРОКСИДА ВОДОРОДА И ТЕХНИКА БЕЗОПАСНОСТИ ПРИ РАБОТЕ С НИМ. **Ж. общ. хим.** Том 94, №12, (2024).
<https://doi.org/10.1134/S1070363224120235>.
4. **П.А. Егоров**, А.Г. Медведев, П.В. Приходченко. Полиядерные соединения олова и свинца с органическими пероксолигандами, IX Всероссийская конференция по химии полиядерных соединений и кластеров «Кластер-2022»: Тезисы докладов конференции, 4-7 октября, 2022, Нижний Новгород.
5. **П.А. Егоров**, Д.А. Гришанов, А.Г. Медведев, П.В. Приходченко. Синтез и кристаллическая структура координационных соединений трифенил олова и свинца с органическими пероксидами, XII Конференция молодых ученых по общей и неорганической химии: Тезисы докладов конференции, 5-7 апреля, 2022, Москва.
6. **Егоров П.А.**, Медведев А.Г., Гришанов Д.А., Приходченко П.В. XIII Конференция молодых ученых по общей и неорганической химии: Тезисы докладов конференции, Москва, 2023. – 190 с.

7. **Егоров П.А.**, Медведев А.Г., Майоров Н.С., Приходченко П.В. Комплексы олова (IV) с молекулярным пероксидом водорода. XIV Конференция молодых ученых по общей и неорганической химии, Москва, 2024, стр. 169.

8. **Егоров П.А.**, Медведев А.Г., Приходченко П.В. Синтез и строение комплексов олова(IV) с пероксидом водорода. Материалы Международного молодежного научного форума «ЛОМОНОСОВ-2024», Москва, 2024.