ОТЗЫВ

на автореферат диссертации Егорова Павла Андреевича «Синтез и строение комплексов олова (IV) с пероксидом водорода», представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.1 – неорганическая химия

Целью диссертационной работы П.А. Егорова являлась разработка методов синтеза, получение и характеристика состава, строения, и реакционной способности комплексов олова (IV) с пероксидом водорода. Актуальность темы связана с большим интересом к использованию пероксида водорода как экологически предпочтительного окислителя в самых разнообразных процессах. Как правило, такие процессы требуют наличия металлокатализаторов, для которых проблемы селективности и повышенного расхода пероксида водорода как окислителя пока не решены. Причиной является отсутствие экспериментальных данных о ключевых интермедиатах в реакциях окисления пероксидом водорода, в которых активация происходит путем непосредственной координации H_2O_2 к иону металла как кислоте Льюиса (электрофильная активация). До сих пор число структурно охарактеризованных комплексов с H_2O_2 ограничивалось единственным примером – комплексом цинка. Выбор в данной работе комплексов олова (IV) основывается на окислительно-восстановительной совместимости последних с H_2O_2. Кроме того, химия олова (IV) даёт уникальную возможность проследить способность к координации H_2O_2 в ряду координационно ненасыщенных (органо)галогенидов R_xSnCl_{4-x} (x = 0-3), R = алкил, арил. Поэтому тему диссертационного исследования следует признать актуальной, а выбор конкретных объектов – вполне обоснованным.

Используя безводный пероксид водорода (для которого был разработан безопасный способ получения в небольших лабораторных масштабах), диссертант доказал образование и разработал новый способ получения комплексов в бинарной системе $SnCl_4$-H_2O_2, а также моно-, ди и триорганилзамещенных тетрахлорида олова. Структурно охарактеризовано 9 новых комплексов с прямой координацией молекулы H_2O_2 к атому олова. Для выделения комплексов в кристаллическом виде использован оригинальный прием, заключающийся в добавлении краун-эфира в реакционный раствор. Краун-эфир выступает в роли второй координационной сферы, стабилизирующей комплекс за счет водородных связей с координированной молекулой пероксида водорода. Установлен синергетический эффект между

координацией H_2O_2 и водородными связями с его участием: они усиливают связь H_2O_2 с Sn(IV). Заключительная часть диссертации посвящена исследованию активации пероксида водорода при координации к Sn(IV) в тестовой реакции окисления метилфенилсульфида. При этом выявлена прямая взаимосвязь между Льюисовской кислотностью Sn(IV) в данном конкретном координационном окружении и его каталитической активностью. Основные результаты работы отражены в трех публикациях, включая статью в журнале Nature Communications (IF 15,7), что можно рассматривать, как очень хорошую апробацию.

Работа Егорова П.А. представляет собой целостное исследование, существенно расширяющие наши представления о донорных свойствах и реакционной способности H_2O_2 в качестве лиганда. Разработанные методические подходы могут быть перенесены на другие системы с участием H_2O_2, а может быть, даже и малоизученного H_2O_3.

При чтении автореферата возникло несколько замечаний. На с. 19 (строка 6-7) утверждается, что укорочение расстояния олово-кислород коррелирует с увеличением энергии связи. Между тем зависимости не носит линейного характера, как видно из Таблицы 3 (стр. 18): в то время как FIA действительно коррелирует с d(Sn-O) ожидаемым образом, E(Sn-O) проходит через минимум для Me_2SnCl_2, а не для Me_3SnCl, как можно было бы ожидать. На с. 20, Таблица 4, для $MeSnCl_3$ почему-то приводится только одно значение для конверсии субстрата – 64,8 % за 5 мин. В то же время из рис. 6 видно, что за указанный в таблице временной интервал (до 480 мин) конверсия в данной системе превышает 80%.

Высказанные замечания не влияют на высокую оценку работы, которую следует признать значимым вкладом в фундаментальную неорганическую химию. Совокупность полученных результатов свидетельствует о том, что работа П.А. Егорова представляет собой выполненное на высоком уровне оригинальное исследование, в котором получен большой объем новой, фундаментальной информации принципиального значения. Диссертационное исследование по актуальности, поставленной задаче, новизне, достоверности и практической значимости полученных результатов соответствует требованиям п. 2.1-2.5 Положения о присуждении учёных степеней в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте общей и неорганической химии им. Н.С.

Курнакова Российской академии наук (ИОНХ РАН) от 29.03.2024 г, а её автор, Егоров Павел Андреевич, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.1 – неорганическая химия.

Г.н.с. лаб. синтеза комплексных соединений, д. х. н.
(специальность 02.00.01 – неорганическая химия),
профессор РАН Соколов Максим Наильевич

e-mail: caesar@niic.nsc.ru

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт неорганической химии им. А. В. Николаева Сибирского отделения Российской академии наук (ИНХ СО РАН), Проспект Академика Лаврентьева, 3, 630090 Новосибирск, тел. +7(383) 316-58-31

13.01.2026

Подпись заверяю
Уч. секретарь ИНХ СО РАН
О.А. Герасько
«13» 01 2026