# ОТЗЫВ

на автореферат диссертации Егорова Павла Андреевича
«Синтез и строение комплексов олова с пероксидом водорода»
на соискание ученой степени кандидата химических наук
по специальности 1.4.1 - Неорганическая химия

Диссертационная работа Егорова П.А. посвящена ряду вопросов, в частности, разработке метода получения безводного чистого пероксида водорода (ПВ) «в доступный продукт, с одновременной «очисткой от стабилизаторов (!)» и примесей с последующей отгонкой воды в вакууме. Автором использовал прием проведения реакций с хлоридами соединений олова (IV) в качестве растворителя часто использовался исходный ПВ. Образование комплексов подтверждено методом ЯМР ($^{119}$Sn, $^{17}$O), к сожалению присутствие в системах: воды. ацетонитрила, метанола, диглима замещает лиганды ПВ в координационной сфере Sn (iV). Автором показано что использование диэтилового эфира и 18-краун-6 способствует кристаллизации без вытеснения ПВ из комплексов. Егоровым получено 9 новых комплексов с ПВ, которые охарактеризованы методом РСА.

**Актуальность** исследования не вызывает сомнения с академической точки зрения, а **достоверность** результатов основывается на комплексном исследовании при помощи современных физических методов.

**Научная новизна** заключается в следующем: создана методика очистки до чистой 100% ПВ из коммерчески доступных образцов, анализ РСА синтезированных образцов показал, что ПВ образует водородные связи как донор двух протонов, при этом, например, молекула 18-краун-6 выступает в роли второй координационной сферы, которая стабилизирует комплекс за счет водородных связей. Авторами проведены расчеты основываясь на теории функционала плотности (DFT) – показано наличие корреляции между суммой энергий двух водородных связей с одним лигандом ПВ и соответствующего расстояния Sn-O, показан синергический 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 аддукты комплексов олова(IV) с пероксидом водорода, но и усиливают координационную связь с атомом Sn(IV).

Выявлена прямая взаимосвязь между льюисовской кислотностью координационного центра олова(IV), энергией координационной связи пероксида водорода и его активностью в реакции окисления метилфенилсульфида.

Теоретическая значимость работы состоит в выявлении особенностей координации и превращений ПВ в составе металлокомплексов, что в практическом аспекте даст возможность разработки нанозимов с пероксидной селективностью.

В экспериментальной части, безусловно, большой удачей Павла Андреевича является ректификационный подход к очистке и концентрировании ПВ. Кроме того, в работе проведено скрупулёзное исследование процессов комплексообразования хлорида олова (IV) в растворе (Спектры растворов ЯМР $^{1}$H, $^{17}$O и $^{119}$Sn (δ, м.д.) регистрировали при 303 K на спектрометре Bruker AVANCE III 600 (Bruker, Германия) при резонансных частотах 600.13 МГц, 81.36 МГц, 223.79 МГц соответственно). Автором установлены закономерности в образовании водородных связей с координированной с атомами олова (IV) молекулой пероксида водорода. Кроме того, была оптимизирована геометрия комплексов и расчет электронной плотности. Оптимизацию геометрии комплексов и расчет электронной плотности комплексов и синергетического эффекта между первичными и вторичными взаимодействиями пероксида водорода в комплексах олова (IV) проводили в программном пакете ORCA v5.0.4. Расчеты проводили с функционалом ωB97X-D3 и базисными наборами ZORA-TZVPP для лёгких атомов (H, C, N, O, Cl) и — SARC-ZORA-TZVPP с вспомогательным базисом SARC/J для атома Sn. Попытки использовать для окисления ПВ синтезированных комплексных соединений в качестве катализаторов (активаторов на примере метилфенилсульфида) пока еще, вероятно, не такие удачные, как, например, использование общеизвестных катализаторов - органометаллатных комплексов молибдена и вольфрама.

В целом, сделанные автором **выводы** по диссертационной работе являются логичными, обоснованными, достоверными и базируются на собственных экспериментальных результатах. Автореферат оформлен грамотно. Основное содержание диссертационной работы опубликовано в 3 статьях в журналах, входящих в перечень ВАК и зарубежных базах данных (Scopus и WOS, в том числе и в наиболее авторитетном научном журнале Nature ! (Synergism of primary and secondary

interactions in a crystalline hydrogen peroxide complex with tin / A.G. Medvedev, P.A. Egorov, A.A. Mikhaylov, E.S. Belyaev, G.A. Kirakosyan, Y.G. Gorbunova, O.A. Filippov, N.V. Belkova, E.S. Shubina, M.N. Brekhovskikh, A.A. Kirsanova, M.V. Babak, O. Lev, P.V. Prikhodchenko // Nat. Commun. - 2024. - Vol. – 15. – Art. ID 5758. https://doi.org/10.1038/s41467-024- 50164-9), и апробировано на 6 Всероссийских и международных научных мероприятиях.

В ходе ознакомления с текстом автореферата возникли следующие вопросы:

Экспериментальные неточности по тексту автореферата

Работа написана чрезвычайно грамотным языком, однако есть описки (например, с.19, много тавтологий с «перекисью водорода») и др., что не умаляет большой синтетический потенциал исследования Павла Андреевича.

Некоторые разделы исследования имеют дискуссионный характер (например, каталитическая активность полученных комплексов в реакциях окисления), но не снижают ценности работы, которая представляет цельное комплексное междисциплинарное исследование. Считаю, что 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 учёной степени кандидата химических наук по специальности 1.4.1.- Неорганическая химия.

Декан химико-фармацевтического факультета
ФГБОУ ВО «Чувашский государственный
университет им. И.Н. Ульянова»
Доктор химических наук, профессор Олег Евгеньевич Насакин

14 января 2026 г.

Почтовый адрес: 428015, Россия, г. Чебоксары, Московский проспект, д. 19
Телефон: +7 (835) 245-24-68, Адрес электронной почты: ecopan21@inbox.ru
ФГБОУ ВО «Чувашский государственный университет имени И.Н. Ульянова», Химико-фармацевтический факультет

Подпись О. Е. Насакина заверяю:

Подпись руки Насакина О. Е.
заверяю
Начальник отдела кадров
ФГБОУ ВО «Чувашский государственный университет им. И.Н. Ульянова»
И.А. Гордеева
14 01 2026 г.