ОТЗЫВ

официального оппонента

о диссертации **Егорова Павла Андреевича** на тему **«Синтез и строение комплексов олова(IV) с пероксидом водорода»**, представленной к защите на соискание учёной степени кандидата химических наук по специальности 1.4.1 – Неорганическая химия.

Актуальность темы диссертационного исследования

Интерес к пероксидным комплексам олова(IV) обусловлен тем, что соединения олова(IV) не провоцируют разложение лабильного пероксида водорода. Вследствие этого координационно ненасыщенные соединения олова(IV) – привлекательные объекты для исследования механизмов координации пероксида водорода с образованием соответствующих металлокомплексов. Исключительная важность таких исследований заключается в детальном изучении биологической роли пероксида водорода. Широко известно участие пероксида водорода в природном метаболизме, восстановлении кислорода при клеточном дыхании. Концентрация пероксида водорода контролируется ферментами, в ходе каталитического цикла происходит координация пероксида по металлоцентру фермента. Крайняя нестабильность этого интермедиата объясняет дефицит информации о его строении и свойствах. При этом, получение таких сведений было бы исключительно важным для создания синтетических аналогов ферментов (нанозимов), в перспективе способных заменить природные ферменты в важных технологических областях (биокатализе и биосенсорике, тонкой очистке воды, целлюлозно-бумажной промышленности). Таким образом, представленное Егоровым П.А. исследование, направленное на разработку методов синтеза, исследование строения и реакционной способности комплексов олова(IV) с пероксидом водорода характеризуется высокой степенью новизны и актуальности.

Научная и практическая значимость и ценность полученных соискателем результатов

Диссертантом Егоровым П.А. разработан эффективный метод приготовления безводного пероксида водорода исходя из доступного водного раствора. Это позволило предложить изящный подход к реакциям комплексообразования (на примере взаимодействия с $SnCl_4$ и R_xSnCl_{4-x}, в ряде случаев с

использованием диэтилового эфира в качестве среды для синтеза). В этих реакциях безводный пероксид успешно выступает и в роли растворителя, и в роли лиганда. Исследовано явление вытеснения молекул пероксида водорода из координационной сферы иона олова(IV) более основными лигандами (водой, метанолом, ацетонитрилом, диглимом). Получен и структурно охарактеризован ряд комплексов с 18-crown-6, в которых координированные с центрами олова(IV) молекулы пероксида водорода неизменно выступают в роли доноров протонов с образованием двух водородных связей. При использовании квантовохимических подходов выявлена корреляция между энергией двух водородных связей и длиной координационной связи Sn–O: установлено, что водородные связи не только стабилизируют кристаллическую структуру, но и усиливают координационное взаимодействие между центрами олова(IV) и пероксидными лигандами.

С фундаментальной точки зрения, результаты работы диссертанта обладают высокой ценностью, как вносящие значительный вклад в исследование металлокомплексных производных пероксида водорода. В более широком смысле, эти исследования определяют понимание биохимических и каталитических процессов с участием пероксида водорода. Таким образом, результаты соискателя являются практически значимыми в дизайне нанозимов с применением в важных технологических областях. Несомненной практической ценностью обладают исследования реакционной (в потенциале – каталитической) способности ряда комплексов олова(IV) в реакции окисления метилфенилсульфида и, особенно, - установленные закономерности активации пероксида водорода в этом процессе.

Научная новизна

Все основные результаты диссертационного исследования обладают высоким уровнем научной новизны. Впервые предложен двухстадийный метод, позволяющий получить чистый и безводный пероксид водорода. При использовании субстратов, содержащих координационно ненасыщенный металлоцентр, но не вызывающих разложения пероксида водорода (тетрахлорид олова и оловоорганические хлориды R_xSnCl_{4-x}), разработан новый и синтетически релевантный способ получения пероксокомплексов. Впервые исследовано применение 18-crown-6 для кристаллизации комплексов с пероксидом водорода и проведены рентгеноструктурные исследования этих объектов. Благодаря этому впервые получены

структурные данные для координированных молекул пероксида водорода с локализованными атомами водорода. Впервые установлен синергетический эффект между координацией лиганда H_2O_2 с атомом олова(IV) и водородными связями с его участием. Впервые выявлена прямая взаимосвязь между льюисовой кислотностью олова(IV), энергией координационной связи пероксида водорода и его активностью в окислительных трансформациях метилфенилсульфида.

Степень обоснованности научных положений, выводов, сформулированных в диссертации, их достоверность

Идентификация соединений выполнена при помощи рентгеноструктурных исследований и спектроскопии ЯМР на различных ядрах (^{1}H, ^{17}O и ^{119}Sn). Квантовохимические исследования, с использованием различных функционалов и базисных наборов, позволили объяснить особенности строения и реакционной способности ряда пероксокомплексов. Результаты, полученные при использовании различных физико-химических и теоретических методов, коррелируют между собой, что указывает на достоверность результатов и обоснованность заключений, сформулированных по выполнении диссертационного исследования.

Апробация работы

Результаты, представленные в диссертации, неоднократно представлялись на ведущих российских и международных конференциях, а также опубликованы в 3 статьях, рекомендованных ВАК для публикации материалов диссертационных исследований. Одна из публикаций, статья в Nature Communications, особенно наглядно подчеркивает высокий уровень диссертации соискателя.

Содержание вышеуказанных публикаций соответствует материалу, изложенному в диссертации, и является достаточным для диссертационного исследования. Текст автореферата соответствует тексту диссертации и корректно представляет ее основные положения.

Тем не менее, при прочтении рукописи диссертации Егорова П.А. возникли следующие **замечания и вопросы**:

1. В тексте присутствуют неудачные выражения и опечатки, например, «Избранные геометрические параметры», «98 %-ный пероксиде водорода», «атомы С-Н», «степень превращение».

Выводы диссертации лучше было бы озаглавить как «Основные результаты».

На стр. 66 есть отсылка на стр. 42 и рисунок (без номера). Судя по контексту (речь про $SnCl_4$), имеется в виду текст на стр. 39 и рис. 11, соответственно.

Список цитируемой литературы в автореферате не гомогенизирован. То же следует отметить и для списка цитируемой литературы в тексте диссертации – например, названия двух, вероятно самых любимых, публикаций соискатель приводит заглавными буквами.

2. Среди изученных спектроскопией ЯМР ^{119}Sn образцов $SnCl_4$ раствор 5 не обсуждается и, соответственно, нет отнесения соответствующего сигнала на рис. 16. При этом положение этого сигнала существенно отличается от сигналов для растворов 4 и 6, отнесение для которых приведено.

3. Несколько необычно выглядит ряд загрузок в экспериментальной части. Растворимость 100 мг вещества (Me_3SnCl, Me_2SnCl_2, $MeSnCl_3$) в 0,1 мл диэтилового эфира (синтезы 3-5) выглядит аномально высокой.

4. Отмечено разночтение в описании синтеза комплексов **8** и **9**, отличающихся изоморфным замещением пероксида водорода на воду с соотношением заселенностей 70/30. Экспериментальная часть указывает, что для приготовления содержащего воду соединения **9** использовали стадию ее целенаправленного добавления, причем именно в вышеуказанных соотношениях. В случае этого сценария, стоит считать синтез соединения **9** замечательно контролируемым и, таким образом, являющимся наиболее изящной частью работы диссертанта. Однако, в обсуждении результатов появление воды в соединении **9** связывают с частичным разложением пероксида водорода в растворе во время хранения. Это снижает

положительное впечатление от разработанного соискателем метода получения высокочистого безводного пероксида водорода, который рассматривается как один из основных результатов диссертации.

Симптоматично, что в близком по смыслу случае (синтезе соединений **1** и **2**) целенаправленное введение воды для получения комплекса **2** соискателем не указывается.

5. Окислительные преобразования фенилметилсульфида при воздействии пероксида водорода хорошо изучены, в частности группой проф. А.А. Анисимова (МГУ). Соискатель не цитирует эти работы в обзоре литературы и не предлагает сравнения эффективности ранее предложенных катализаторов с реакционной способностью систем, исследованных в диссертации. При этом сравнение с некоторыми предшественниками было бы небезынтересно в силу существенных аналогий с объектами диссертации. В частности, ранее была описана (*а*) активность пероксокомплексов металлов и (*б*) активность краун эфиров для катализа в отсутствие источника металла.

Реакционная способность изученных соискателем комплексов возрастает в ряду от Me_3SnCl до $MeSnCl_3$. Таким образом, в рамках этой закономерности, напрашивалось исследование и активности $SnCl_4$, было ли оно выполнено?

Тем не менее, высказанные замечания и вопросы имеют скорее дискуссионный характер и не снижают общую высокую оценку представленной диссертационной работы.

Соответствие диссертации Егорова П.А. паспорту специальности 1.4.1 – Неорганическая химия.

Диссертация **Егорова П.А.** соответствует пп. 1-3 и 5-8 паспорта специальности 1.4.1 – Неорганическая химия.

Диссертация Егорова П.А. является законченной научно-квалификационной работой, в которой решены в которой решены такие важные научные задачи, имеющие большое значение для развития современной неорганической и координационной химии, как:

1. Разработка метода получения чистого безводного пероксида водорода и разработка методов получения пероксокомплексов олова (и его органопроизводных) при использовании пероксида как лиганда и растворителя
2. Установление явления лабильности пероксидных лигандов в координационной сфере олова и разработка методов использования диэтилового эфира как среды для получения комплексов оловоорганических хлоридов с пероксидом водорода
3. Установление возможности привлечения краун эфиров (18-crown-6) для синтеза кристаллических комплексов с пероксидом водорода и получения структурных данные для координированных молекул пероксида водорода с локализованными атомами водорода.
4. Установление характера поведения пероксида водорода как донора протонов, а 18-crown-6 - как второй координационной сферы.
5. Определение корреляции между суммой энергий двух водородных связей с участием пероксидного лиганда и соответствующего расстояния Sn-O: бóльшая величина суммы энергий водородных связей соответствует меньшему расстоянию Sn-O (обнаружение синергетического эффекта между координацией лиганда H_2O_2 с атомом олова(IV) и водородными связями с его участием)
6. Установление взаимосвязи между льюисовской кислотностью координационного центра олова(IV), энергией координационной связи пероксида водорода и его активностью в реакции окисления метилфенилсульфида.

Заключение. Диссертация **«Синтез и строение комплексов олова(IV) с пероксидом водорода»** по своей актуальности, новизне, достоверности, теоретической и практической значимости и ценности полученных результатов соответствует требованиям, изложенным в пп. 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**, без сомнения, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.1 - Неорганическая химия.

Биляченко Алексей Николаевич

13.01.2026

Доктор химических наук (02.00.01 – Неорганическая химия), ведущий научный сотрудник Лаборатории гидридов металлов, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН (ИНЭОС РАН), 119334, Москва, ул. Вавилова, д. 28, стр. 1.

Контактный телефон: +7-499-135-64-48
e-mail: bilyachenko@ineos.ac.ru

Подпись заверяю

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

Сведения об официальном оппоненте
по диссертации **Егорова Павла Андреевича** на тему **«Синтез и строение комплексов олова(IV) с пероксидом водорода»,** представленной к защите на соискание учёной степени кандидата химических наук по специальности 1.4.1 – Неорганическая химия (химические науки)

Фамилия, имя, отчество	Биляченко Алексей Николаевич
Ученая степень, наименование отрасли науки, научная специальность, по которой защищена диссертация	Доктор химических наук (02.00.01 – Неорганическая химия)
Ученое звание	нет
Должность, структурное подразделение	ведущий научный сотрудник Лаборатории гидридов металлов
Полное наименование организации в соответствии с уставом	Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН
Сокращенное наименование организации в соответствии с уставом	ИНЭОС РАН
Ведомственная принадлежность организации	Министерство науки и высшего образования РФ
Почтовый индекс, адрес организации	119334, Москва, ул. Вавилова, д. 28, стр. 1.
Веб-сайт	https://ineos.ac.ru
Телефон организации	+7 (499) 135-92-02
Телефон оппонента	+7-499-135-64-48
Адрес электронной почты оппонента	bilyachenko@ineos.ac.ru
Список основных публикаций в рецензируемых изданиях за последние пять лет по тематике диссертации (не более 15 публикаций)	1. Arteev I. S., Khrustalev V. N., Shulpina L. S., Rodionov A. N., Shubina E. S., Ragimov K., Wang Z., Bilyachenko A. N. High nuclear Cu14 ionic complex featuring 1,3bis(diphenylphosphino)propane and methylsilsesquioxane ligands: high efficient catalysis of mild peroxidative alkane fuctionalizations. Chemical Communications,

	2026. https://doi.org/10.1039/d5cc05805h 2. Bilyachenko A. N., Khrustalev V. N., Huang Z., Dorovatovskii P. V., Shubina E. S., Lobanov N. N., Wang Z., Ragimov K., Reis Conceição N., Mahmoud A. G., Pombeiro A. J. L. Combination of phenylsilsesquioxane and acetate ligands as an approach to a record high nuclear Cu13Na2□ cage. Synthesis, unique structure, and catalytic activity. Chemistry - A European Journal, 2024, V. 31 (5), e202403604. https://doi.org/10.1002/chem.202403604 3. Bilyachenko A. N., Khrustalev V. N., Huang Z., Shulpina L. S., Dorovatovskii P., Shubina E. S., Ikonnikov N. S., Lobanov N. N., Ragimov K., Sun D. An octanuclear 3-phenyl-5-(2-pyridyl)pyrazolate/phenylsilsesquioxane complex: synthesis, unique structure, and catalytic activity. Dalton Transactions, 2024, V. 53 (48), No. 48. P. 19102-19106. https://doi.org/10.1039/d4dt02690j 4. Bilyachenko A. N., Khrustalev V. N., Arteev I. S., Shulpina L. S., Shul'pin G. B., Ikonnikov N. S., Kirillova M. V., Shubina E. S., Kirillov A. M., Kozlov Y. N., Lobanov N. N., Lobanov N. N., Ragimov K. G., Ragimov K., Sun D. Cu12-Methylsilsesquioxane Cage Decorated with Cu(dppe)2 Moieties for Mild Oxidative Functionalization of Alkanes. Inorganic Chemistry, 2024, V. 63 (43), P. 20404-20414. https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.4c02806 5. Bilyachenko A. N., Khrustalev V. N., Huang Z., Dubinina K. D., Shubina E. S., Lobanov N. N., Sun D., Alegria E. C. B. A., Pombeiro A. J. An ionic Cu9Na4-phenylsilsesquioxane/bis(triphenylphosphine)iminium complex: synthesis, unique structure, and catalytic activity. Nanoscale, 2024, V. 16 (41), P. 19266-19275. https://doi.org/10.1039/d4nr02298j 6. Zueva A. Y., Bilyachenko A. N., Khrustalev

	V. N., Shulpina L. S., Ikonnikov N. S., Dorovatovskii P., Shubina E. S., Ragimov K., Lobanov N. N., Sun D. Rational (supra)molecular design and catalytic activity of cage-like Cu4-based phenylsilsesquioxanes. Nanoscale, 2024, V. 16 (39), P. 18389-18398. 10.1039/d4nr02173h 7. Shen Q., Sheng K., Gao Z., Bilyachenko A. N., Huang X., Azam M., Tung C., Sun D. Vanadium-Silsesquioxane Nanocages as Heterogeneous Catalysts for Synthesis of Quinazolinones. Inorganic Chemistry, 2024, V. 63 (28), P. 13022-13030. https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.4c01748 8. Zueva A. Y., Bilyachenko A. N., Arteev I. S., Khrustalev V. N., Dorovatovskii P. V., Shulpina L. S., Ikonnikov N. S., Gutsul E. I., Rahimov K. G., Shubina E. S., Reis Conceição N., Mahmudov K. T., Guedes da Silva M. F. C., Pombeiro A. J. A family of hexacopper phenylsilsesquioxane/acetate complexes: synthesis, solvent□controlled cage structures, and catalytic activity. Chemistry - A European Journal, 2024, V. 30 (31), e202401164. https://doi.org/10.1002/chem.202401164. 9. Félix G., Kulakova A. N., Sene S., Khrustalev V. N., Hernández-Rodríguez M. A., Shubina E. S., Pelluau T., Carlos L. D., Guari Y., Carneiro Neto A. N., Bilyachenko A. N., Larionova J. Luminescent Ln3+-based silsesquioxanes with a β-diketonate antenna ligand: toward the design of efficient temperature sensors. Frontiers in Chemistry, 2024, V. 12. https://doi.org/10.3389/fchem.2024.1379587 10. Bilyachenko A. N., Khrustalev V. N., Dorovatovskii P., Shulpina L. S., Shul'pin G. B., Ikonnikov N. S., Shubina E. S., Lobanov N. N., Lobanov N. N., Aliyeva V. A., Nunes A. V. M., Nunes A. V. M., Mahmudov K. T., Kozlov Y. N., Pombeiro A. J. L. Fe(III)-Based

	Phenylsilsesquioxane/Acetylacetonate Complexes: Synthesis, Cage-like Structure, and High Catalytic Activity. Inorganic Chemistry, 2024, V. 63 (4), P. 1909-1918. https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.3c03587 11. Bilyachenko A. N., Gutsul E. I., Khrustalev V. N., Chusova O., Dorovatovskii P., Aliyeva V. A., Paninho A. B., Nunes A. V. M., Nunes A. V. M., Mahmudov K. T., Shubina E. S., Pombeiro A. J. L. A Family of Cagelike Mn-Silsesquioxane/Bathophenanthroline Complexes: Synthesis, Structure, and Catalytic and Antifungal Activity. Inorganic Chemistry, 2023, V. 62 (38), P. 15537-15549. https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.3c02040

«Сведения верны»

Подпись /Биляченко А.Н./

13.01.2026

Подпись заверяю

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