«УТВЕРЖДАЮ»

Директор ИМХ РАН,

Академик РАН, д.х.н.

_____ И.Л. Федюшкин

«29» января 2026 г.

ОТЗЫВ

ведущей организации

на диссертационную работу **Егорова Павла Андреевича** на тему **«Синтез и строение комплексов олова(IV) с пероксидом водорода»**, представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.1. – Неорганическая химия (химические науки)

Актуальность темы диссертационного исследования. Пероксид водорода – очень неудобный объект для исследования. Обладая сильными окислительными свойствами, он является одновременно слабым лигандом (донором электронной пары), что делает его координационные соединения с металлами крайне нестабильными. Тем не менее, изучение процессов комплексообразования с участием H_2O_2 представляет собой одну из ключевых задач по целому ряду причин. Во-первых, пероксид водорода играет центральную роль в биологических процессах, катализируемых металлоферментами, такими как каталазы и пероксидазы (в основе которых чаще всего лежит железо). Создание биомиметиков – синтетических аналогов этих ферментов – открывает путь к разработке более дешёвых и стабильных систем для применения в экологичных методах анализа (биосенсоры) и медицине. Во-вторых, поскольку пероксид водорода считается «зелёным» окислителем (продуктом его восстановления является вода), фундаментальные знания о механизмах его координации помогают в создании эффективных катализаторов для селективного и безопасного окисления

органических соединений в промышленности, что позволяет снизить объём опасных отходов. Кроме того, комплексы с H_2O_2 могут выступать в качестве прекурсоров для синтеза уникальных оксидных материалов или модельных систем для хранения и контролируемого высвобождения кислорода. Таким образом, **цель данной диссертационной работы**, заключавшаяся в разработке методов синтеза, получении, а также изучении состава, строения и реакционной способности комплексов олова(IV) с пероксидом водорода, **является безусловно актуальной**.

Структура и объём диссертации. Объём диссертации составляет 129 страниц машинописного текста. Работа включает 28 рисунков, 11 схем и 8 таблиц. Композиционно она состоит из введения, трёх глав, заключения, выводов, 58 приложений и списка литературы из 124 наименований.

Научная новизна, практическая и теоретическая значимость и ценность полученных соискателем результатов и выводов заключается в новых разработанных синтетических методиках, спектральных и структурных данных, полученных при изучении новых комплексов, а также установленных ключевых фундаментальных закономерностях. В том числе разработан эффективный двухстадийный метод получения безводной перекиси водорода из коммерческого водного раствора. Предложены новые подходы получения пероксидных комплексов металлов. Особого внимания заслуживает продемонстрированная возможность использования безводного H_2O_2 выступать одновременно как растворителем, так и лигандом. Выполненные исследования позволили синтезировать, структурно и спектрально охарактеризовать 9 новых пероксидных комплексов. При этом доказана принципиальная значимость формирования вторичных водородных связей в стабилизации комплексов олова с пероксидом водорода, что приближает к понимаю функционирования ферментов пероксидаз. Показана возможность активации пероксида водорода в ходе комплексообразования, что может быть с успехом применено в реакциях селективного окисления органических

соединений, что в диссертационной работе проиллюстрировано в процессе окисления метилфенилсульфида до соответствующего сульфоксида и сульфона.

Достоверность и обоснованность сформулированных автором выводов и научных положений. В диссертационной работе П.А. Егорова выбраны методы исследования, которые корректно и полностью адекватно отвечают поставленным целям и задачам. Высокий научный уровень и значимость выполненных экспериментов подтверждается применением современных аналитических, физических и физико-химических методик, включая квантово-химические вычисления. Сформулированные автором выводы являются достаточно убедительными, они носят обоснованный и достоверный характер и находятся в полном соответствии с полученными экспериментальными результатами.

Научная специальность, которой соответствует диссертация. Диссертационная работа Егорова П.А. соответствует паспорту научной специальности 1.4.1 - Неорганическая химия (отрасль наук – химические), в пунктах:

П1. Фундаментальные основы получения объектов исследования неорганической химии и материалов на их основе;

П2. Дизайн и синтез новых неорганических соединений и особо чистых веществ с заданными свойствами;

П3. Химическая связь и строение неорганических соединений;

П5. Взаимосвязь между составом, строением и свойствами неорганических соединений. Неорганические наноструктурированные материалы;

П6. Определение надмолекулярного строения синтетических и природных неорганических соединений, включая координационные;

П7. Процессы комплексообразования и реакционная способность координационных соединений, Реакции координированных лигандов;

П8. Моделирование процессов, протекающих в окружающей среде, растениях и живых организмах, с участием объектов исследования неорганической химии.

Рекомендации по использованию результатов диссертационной работы. Результаты и выводы по диссертационной работе Егорова П.А. перспективны для использования в исследованиях и работах, проводимых в соответствующих областях неорганической, элементоорганической и координационной химии, материаловедения и ряда смежных дисциплин в следующих профильных организациях: в Институте органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН, Институте неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Институте органической химии им. Н.Н. Ворожцова СО РАН, в Обособленном структурном подразделении «Федеральный исследовательский центр «Казанский научный центр РАН» Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова, Институте металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева РАН, Институте элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН, Институте катализа им Г.Л. Борескова СО РАН, и др.

Несмотря на общее положительное впечатление о диссертации, при изучении рукописи возникли **некоторые замечания и вопросы**:

1) В работе показано, что комплексы олова(IV) с пероксидом водорода могут быть получены в диэтиловом эфире. Отсюда следует, что в данной системе пероксид водорода проявляет более высокую эффективную основность по сравнению с этим растворителем. С другой стороны, ацетонитрил ($D_N(CH_3CN)$ = 14.1), обладающий меньшим донорным числом, чем диэтиловый эфир ($D_N(Et_2O)$ = 19.2), вытесняет пероксид водорода из комплексов с хлоридом олова(IV). Тестировались ли другие менее основные чем диэтиловый эфир растворители и с чем может быть связано указанное выше несоответствие?

2) Для оценки Льюисовой кислотности координационного центра в органохлоридах олова диссертант применил квантово-химический подход,

основанный на расчёте сродства к фторид-иону. В то же время существует общепризнанная экспериментальная методика определения акцепторного числа по сдвигу сигнала в ^{31}P ЯМР-спектрах комплексов с фосфиноксидами (см., например: *J. Organomet. Chem.*, 1988. Vol. 346, P. 165–170; *J. Organomet. Chem.*, 1990. Vol. 385, P. 33–37). Принимались ли попытки сопоставить полученные расчётные данные с известными экспериментальными характеристиками?

3) На рисунке 20 диссертации представлено изменение спектров ^{119}Sn ЯМР при добавлении 5 эквивалентов перекиси водорода к органохлоридам олова в диэтиловом эфире. Зависит ли изменение химического сдвига от количества добавленной перекиси и от температуры? Это важно для понимания, регистрируется ли в данном случае ЯМР спектр стехиометрического комплекса (1:1) или в растворе устанавливается быстрое во временной шкале ЯМР равновесие между сольватированным и несольватированным комплексом, а наблюдаемый химический сдвиг есть некое усредненное (с учетом константы равновесия) значение между этими двумя соединениями. И уже только последующее добавление в систему краун-эфира сдвигает это равновесие за счет синергии при формировании вторичных водородных связей.

4) Методом функционала плотности диссертантом был изучен аддукт с имидазолом состава $SnCl_4(H_2O_2)_2 \cdot C_3H_4N_2$. Находится ли оптимизированная структура в минимуме потенциальной энергии с учетом того, что имидазол является сильным основанием и должен вытеснить пероксид водорода из координационной сферы металла?

5) Диссертация аккуратно оформлена и содержит незначительное количество опечаток. В то же время, автору следует избегать разрывов логических предложений рисунками и таблицами, так как это затрудняет восприятие текста.

Тем не менее, вышеперечисленные замечания носят дискуссионный характер, не снижают общей научной новизны и практической значимости, а также общего высокого качества диссертационной работы П.А. Егорова.

Заключение. Диссертация Егорова Павла Андреевича на тему «Синтез и строение комплексов олова(IV) с пероксидом водорода» является законченной научно-квалификационной работой, в которой решен ряд важных, актуальных задач, имеющих большую значимость для развития современной неорганической химии, а именно – разработана методика получения безводного пероксида водорода, выявлены условиях комплексообразования и впервые синтезированы и полностью охарактеризованы координационные соединения олова(IV) с пероксидом водорода, синтезированные соединения предложены в качестве промоутеров реакций окисления сульфидов перекисью водорода.

Диссертация «**Синтез и строение комплексов олова(IV) с пероксидом водорода**» по своей актуальности, а также новизне, достоверности, практической значимости и ценности полученных результатов и выводов полностью 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 марта 2024 г., а ее автор, **Егоров Павел Андреевич**, несомненно **заслуживает присуждения ему учёной степени кандидата химических наук** по специальности 1.4.1 – Неорганическая химия (химические науки).

Отзыв подготовлен Пискуновым Александром Владимировичем – доктором химических наук по специальности 02.00.08 – химия элементоорганических соединений, членом-корреспондентом РАН, профессором РАН, заместителем директора по научной работе Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института

металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева Российской академии наук (ИМХ РАН).

Отзыв по диссертации Егорова П.А. был заслушан, обсужден и утвержден на заседании научного семинара ИМХ РАН от 29.01.2026 г., протокол № 01.

Пискунов Александр Владимирович

«29» января 2026 г.

Почтовый адрес: 603952, г. Нижний Новгород, бокс 445, ул. Тропинина, 49, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева Российской академии наук (ИМХ РАН).
Тел составителя отзыва: +7 (831)4627709, электронный адрес составителя отзыва: pial@iomc.ac.ru

Подпись Пискунова А.В. заверяю:
Ученый секретарь ИМХ РАН, к.х.н. Шальнова К.Г.

«29» января 2026 г.

Сведения о ведущей организации

по диссертационной работе **Егорова Павла Андреевича** на тему **«Синтез и строение комплексов олова(IV) с пероксидом водорода»**, представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.1. – Неорганическая химия

Полное название организации в соответствии с уставом	Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева Российской академии наук
Сокращенное наименование организации в соответствии с уставом	ИМХ РАН
Ведомственная принадлежность	Министерство науки и высшего образования РФ
Почтовый индекс, адрес организации	603952, г. Нижний Новгород, бокс 445, ул. Тропинина, 49
Веб-сайт	https://iomc.ras.ru/
Телефон	+7 (831) 462-7709
Адрес электронной почты	office@iomc.ras.ru
Список основных публикаций работников ведущей организации по теме диссертации в рецензируемых научных изданиях за последние 5 лет (не более 15 публикаций)	1. K.V. Arsenyeva, A.V. Klimashevskaya, A.V. Maleeva, M.V. Arsenyev, M.G. Chegerev, A.A. Starikova, I.A. Yakushev, A.V. Cherkasov, A.V. Piskunov. Bridge-dependent donor-metal-acceptor-metal-donor (D-M-A-M-D) systems: from charge transfer to electron transfer in dioxolene-Ge-diimine complexes. ChemPlusChem. 2025. 90, e202400504. Doi: 10.1002/cplu.202400504. 2. Meshcheryakova I. N., Cherkasov A. V., Arsenyev M. V., Aysin R. R., Belikov A. A., Bogomyakov A. S., Protasenko N. A., Kocherova T. N., Baryshnikova S. V., Piskunov A. V. Stepwise transformation of a redox-active tetradentate ONNO ligand in the coordination sphere of tin(IV). Dalton Transactions, 2025, V. 54 (18), PP. 7281-7293. DOI: 10.1039/d5dt00430f 3. Trofimova O. Yu., Meshcheryakova I. N., Druzhkov N. O., Ershova I. V., Maleeva A. V., Cherkasov A. V., Yakushev I. A., Dorovatovskii P., Aysin R. R., Piskunov A. V. Structural diversity of cadmium coordination polymers based on the extended anilate-type ligand. CrystEngComm., 2024, V. 26 (23), PP. 3077-3087. DOI: 10.1039/d4ce00272e

	4. Klimashevskaya A. V., Arsenyeva K. V., Maleeva A. V., Druzhkov N. O., Arsenyev M. V., Cherkasov A. V., Yakushev I. A., Aysin R. R., Piskunov A. V. Donor-acceptor tin(IV) complexes with α-diimine and catecholate ligands. European Journal of Inorganic Chemistry, 2023, V. 26 (36). DOI: 10.1002/ejic.202300540 5. Ershova I. V., Meshcheryakova I. N., Trofimova O. Yu., Pashanova K. I., Arsenyeva K. V., Rumyantcev R. V., Fukin G. K., Piskunov A. V. Structural diversity of 9,10-phenanthrenequinone molecular complexes with metal halides. Inorganica Chimica Acta, 2022, V. 539, P. 121031. DOI: 10.1016/j.ica.2022.121031. 6. K.V. Arsenyeva, A.V. Klimashevskaya, K.I. Pashanova, O.Y. Trofimova, M.G. Chegerev, A.A. Starikova, A.V. Cherkasov, G.K. Fukin, I.A. Yakushev, A.V. Piskunov. Stable heterocyclic stannylene: The metal, ligand-centered reactivity, and effective catalytic hydroboration of aldehydes. Applied Organometallic Chemistry. 2022. e6593. doi: 10.1002/aoc.6593. 7. K.V. Arsenyeva, K.I. Pashanova, O.Yu. Trofimova, I.V. Ershova, M.G. Chegerev, A.A. Starikova, A.V. Cherkasov, M.A. Syroeshkin, A.Ya. Kozmenkova, A.V. Piskunov. O,N-Heterocyclic germylenes as efficient catalysts for hydroboration and cyanosilylation of benzaldehyde. New Journal of Chemistry. 2021. Vol. 45. P. 11758-11767. doi: 10.1039/D1NJ01644J.

«Верно»

Зам. директора по научной работе ИМХ РАН Пискунов А.В.

29.01.2026

Подпись верна
Учёный секретарь ИМХ РАН
к.х.н. Шалонова К.Г.