«УТВЕРЖДАЮ»

Заместитель директора Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук, доктор технических наук, член-корреспондент РАН А.А. Вошкин

_____

«31» октября 2025 г.

Заключение Федерального государственного бюджетного учреждения науки института общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук

Диссертация «Синтез и строение комплексов олова(IV) с пероксидом водорода» выполнена в лаборатории пероксидных соединений и материалов на их основе Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук (ИОНХ РАН).

В период подготовки диссертации в 2021-2025 гг. соискатель Егоров Павел Андреевич, 02.02.1998 г.р. обучался в аспирантуре ИОНХ РАН и работал в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук в должности старшего лаборанта с высшим профессиональным образованием с 2021 года и в должности младшего научного сотрудника с 2024 года.

Научный руководитель:

Приходченко Петр Валерьевич - доктор химических наук, главный научный сотрудник, заведующий лаборатории пероксидных соединений и материалов на их основе Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук (ИОНХ РАН)

По итогам обсуждения принято следующее заключение.

Целью настоящей работы является разработка методов синтеза, получение и характеризация состава, строения и реакционной способности комплексов олова(IV) с пероксидом водорода.

Для ее достижения были решены следующие **задачи**:

1. Разработка лабораторного способа получения чистого пероксида водорода.
2. Разработка методов синтеза комплексов олова(IV) с пероксидом водорода из координационно ненасыщенных хлоридных соединений олова(IV) в растворах чистого пероксида водорода и диэтилового эфира.
3. Исследование комплексообразования хлоридных соединений олова(IV) в растворах пероксида водорода и диэтилового эфира, а также реакций замещения пероксида водорода в координационной сфере олова(IV) молекулами полярных растворителей (H_2O, CH_3OH, CH_3CN) методом ЯМР-спектроскопии на ядрах ^{119}Sn и ^{17}O и методом РСА.
4. Кристаллизация комплексов олова(IV) с пероксидом водорода и установление 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. Количественная оценка энергий нековалентных взаимодействий в системах с пероксидом водорода с применением квантово-химических расчетов методом теории функционала плотности (расчёты в газовой фазе, расчеты кристаллов с периодическими граничными условиями). Выявление и количественная оценка величины синергетического эффекта первичных и вторичных взаимодействий молекулы пероксида водорода, координированной с атомом олова(IV).
7. Установление вероятной взаимосвязи между льюисовской кислотностью координационного центра, энергией координационной связи

пероксида водорода и его активностью в реакции окисления фенилметилсульфида.

Степень разработанности темы исследования

Пероксид водорода — важный природный метаболит, который постоянно образуется в качестве побочного продукта восстановления кислорода при клеточном дыхании. Избыток пероксида водорода вызывает окислительный стресс, поэтому его уровень строго регулируется антиоксидантными ферментами — каталазой и пероксидазами, которые обеспечивают его активацию для последующего метаболизма. На первой стадии каталитического цикла пероксид водорода координируется с Fe(III), образуя соединение, так называемое, «соединение 0» или «compound 0», которое затем в результате последовательного депротонирования и отщепления воды переходит в «соединение 1» или «compound 1». Первый интермедиат каталитического цикла, «compound 0» крайне нестабилен, имеет короткое время жизни, что объясняет отсутствие экспериментальных данных об этом соединении.

Природные ферменты благодаря высокой селективности и энергоэффективности широко применяются в биокатализе, водоочистке, целлюлозно-бумажной промышленности, аналитической химии и биосенсорике. Однако такие ферменты дороги в получении и чувствительны к внешним условиям, что ограничивает их использование. В связи с этим растёт интерес к созданию устойчивых и недорогих синтетических аналогов — нанозимов, имитирующих ферментативную активность, в частности пероксидазную. Тем не менее, для таких синтетических катализаторов характерны проблемы селективности и повышенного расхода пероксида водорода в реакциях окисления, которые пока не решены. Синтез и характеризация интермедиатов являются признанным подходом в изучении механизмов каталитических реакций, однако число структурно охарактеризованных комплексов с пероксидом водорода до недавнего времени было ограничено единственном примером, комплексом цинка, в кристаллической структуре которого молекулы координированного пероксида водорода на 50 % изоморфно замещены молекулами воды. Это обусловлено низкой льюисовской основностью и,

вследствие этого, пониженной координирующей способностью пероксида водорода, которая уступает известным полярным растворителям, а с неполярными растворителями пероксид водорода не смешивается. Соединения олова(IV) не вызывают разложения пероксида водорода, а, напротив, используются для его стабилизации. В связи с этим поиск синтетических подходов к получению комплексов олова(IV) с пероксидом водорода, их получение и характеризация представляются актуальной задачей координационной и неорганической химии.

Методология и методы исследования

Строение полученных соединений достоверно определено методом рентгеноструктурного анализа (РСА, монокристальные рентгеновские дифрактометры Bruker D8 Venture, Bruker Smart Apex II (Bruker, Германия). Спектры растворов ЯМР ^{1}H, ^{17}O и ^{119}Sn (δ, м.д.) измеряли при 303 K на спектрометре Bruker AVANCE III 600 (Bruker, Германия) при частотах 600.13 МГц, 81.36 МГц, 223.79 МГц соответственно. Оптимизацию геометрии комплексов и расчет электронной плотности комплексов 1-2 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 общим вспомогательным базисом SARC/J для атома Sn. Неявную сольватацию в воде (ε = 80.4) учитывали моделью CPCM. Кооперативный эффект был рассчитан по формуле: ΔΔHcoop(ABC) = HABC – (HAB + HBC +HAC) + (HA + HB + HC), а моделирование аддуктов проводили в программном пакете ORCA v5.0.4.

Для комплексов 3 – 9 проведены DFT расчёты с периодическими граничными условиями в программном пакете Crystal23 с функционалом B3LYP и локализованными базисными наборами 6-31G** для атомов C,H,O,Cl и pob-TZVP-rev2 для атомов Sn. Анализ непериодической и периодической электронной плотности проводили в программах AIMALL и Topond23, соответственно. Оптимизированные структуры 3–9 соответствуют минимумам потенциальной энергии, что подтверждается отсутствием мнимых частот. Энергии водородных связей, Eint, были рассчитаны по формуле Эспинозы: Eint [ккал/моль] = 269.2Gb [атомные

единицы], где Gb - положительно определённая локальная кинетическая энергия электронов в критической точке (3, -1) исследуемых взаимодействий. Сродство к фторид аниону (FIA) оценено согласно подходу, описанному Гребом и соавторами.

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 получали чистый разбавленный пероксид водорода, не содержащий стабилизаторы и примеси. Последующая отгонка воды в вакууме позволила получить высококонцентрированный либо безводный пероксид водорода в количестве, достаточном для лабораторного использования. Данный метод получения можно считать безопасным при условии строгого 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 координационно ненасыщенных 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-crown-6 эфир для кристаллизации комплексов с пероксидом водорода. Показано, что добавление краун-эфира в растворы, содержащие комплексы олова(IV) с пероксидом водорода, позволяет получить их в кристаллическом виде и установить состав и строение 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. При этом структурные данные для элементоорганических комплексов с пероксидом водорода получены впервые. При анализе кристаллических структур обнаружено, что пероксид водорода образует водородные связи как донор двух протонов, а молекула 18-crown-6 выступает в роли второй координационной сферы, стабилизирующей комплекс за счет водородных связей.

6. Результаты расчётов в рамках теории функционала плотности (DFT) 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 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)

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

Теоретическая и практическая значимость полученных результатов. Изучение координационных соединений с пероксидом водорода важно не только с прикладной, но и с фундаментальной точки зрения, поскольку такие исследования позволяют 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 получения 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.

Научная специальность, которой соответствует диссертация. Диссертационная работа Егорова Павла Андреевича соответствует паспорту научной специальности 1.4.1 – Неорганическая химия (отрасль науки – химические), в пунктах:

П.1. Фундаментальные основы получения объектов исследования неорганической химии и материалов на их основе.

П.2. Дизайн и синтез новых неорганических соединений и особо чистых веществ с заданными свойствами.

П.3. Химическая связь и строение неорганических соединений.

П.5. Взаимосвязь между составом, строением и свойствами неорганических соединений. Неорганические наноструктурированные материалы.

П.6. Определение надмолекулярного строения синтетических и природных неорганических соединений, включая координационные. .

П.7. Процессы комплексообразования и реакционная способность координационных соединений, Реакции координированных лигандов.

П.8. Моделирование процессов, протекающих в окружающей среде, растениях и живых организмах, с участием объектов исследования неорганической химии.

Полнота изложения материалов диссертации в работах, опубликованных соискателем. По материалам научно-квалификационной работы (диссертации) опубликовано 3 статьи в рецензируемых зарубежных и российских научных журналах, рекомендованных ВАК, индексируемых в базах данных Scopus, Web of Science, ядро РИНЦ, а также 6 работ представлены в виде тезисов докладов научных конференциях.

Апробация результатов

Результаты работы докладывались на XIV Конференции молодых ученых по общей и неорганической химии (Москва), Международной научной конференции студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов-2024» (Москва), XV Конференции молодых ученых по общей и неорганической химии (Москва, 2025 г.), Всероссийской научной конференции «Николаевские чтения 2025» (Новосибирск, 2025 г.), Всероссийской конференции с международным участием «VIII Разуваевские чтения (Нижний Новгород, 2025 г.) и The 10th Asian conference on coordination chemistry «ACCC-10» (Hanoi, 2025 г.). Работа выполнена в рамках реализации проектов Российского научного фонда РНФ 22-13-00426 и 22-13-00426-П.

Диссертационная работа Егорова Павла Андреевича «Синтез и строение комплексов олова(IV) с пероксидом водорода» полностью соответствует требованиям п. п. 2.1 – 2.5 Положения о присуждении ученых степеней в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук (ИОНХ РАН) от 11 мая 2022 г., предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени доктора наук.

Личное участие соискателя в получении результатов, изложенных в диссертации.

Диссертантом осуществлён основной объём экспериментальных исследований, включая получение безводного чистого пероксида водорода, проведение всех синтезов, приготовление растворов для ЯМР-исследований и образцов для РСА, обработку и анализ экспериментальных данных. Диссертанту принадлежит идея первого синтеза комплекса пероксида водорода с оловоорганическим соединением, $2[Me_3SnCl(H_2O_2)]\cdot 18\text{-crown-}6$. Диссертант осуществлял всю работу по оформлению полученных результатов и принимал участие в подготовке рукописей статей. Рентгеноструктурные эксперименты и обработка

структур выполнены соискателем совместно с к.х.н. А.Г. Медведевым (ИОНХ РАН). Квантово-химические расчёты проведены д.х.н. О.А. Филипповым (ИНЭОС РАН) и к.х.н. А.Г. Медведевым (ИОНХ РАН) при участии диссертанта. ЯМР-спектры записаны к.х.н. Е.С. Беляевым (ИФХЭ РАН).

Степень достоверности результатов проведенных соискателем исследований, их апробация.

Кристаллические структуры всех полученных соединений достоверно установлены методом рентгеноструктурного анализа монокристаллов. Достоверность экспериментальных данных и сформулированных выводов подтверждается воспроизводимостью результатов, применением современных инструментальных методов анализа, а также публикацией основных результатов исследования в международных рецензируемых научных журналах.

Ценность научных работ соискателя.

Научная ценность выполненных работ соискателя заключается в расширении фундаментальных представлений о строении, координационных особенностях и реакционной способности комплексов пероксида водорода с ионами металлов. Проведённые исследования позволяют глубже понять механизмы активации H_2O_2 в металлокомплексах, что является ключевым для описания каталитических и биомиметических процессов, включая пероксидазные превращения в биологических системах. Предложен новый лабораторный подход к получению безводного пероксида водорода из доступных водных растворов, что важно для дальнейших исследований и практических применений. Разработан оригинальный способ синтеза комплексов с пероксидом водорода, в котором безводный пероксид водорода используется одновременно как растворитель и как лиганд. Получены и структурно описаны девять новых комплексов, для которых установлены особенности строения, включая роль краун-эфира как второй координационной сферы. На основе DFT-расчётов выявлена корреляция между энергией водородных связей в комплексе и длиной связи Sn–O, что позволило установить существование синергетического эффекта стабилизации. Кроме того, доказано, что увеличение льюисовской кислотности центра олова приводит к усилению координационного

взаимодействия и повышению каталитической активности в реакции окисления органического субстрата.

По результатам рассмотрения диссертации постановили:

1. Утвердить положительное заключение расширенного заседания лаборатории пероксидных соединений и материалов на их основе Егорова Павла Андреевича «Синтез и строение комплексов олова(IV) с пероксидом водорода» на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.1 – Неорганическая химия.
2. Рекомендовать диссертацию Егорова Павла Андреевича «Синтез и строение комплексов олова(IV) с пероксидом водорода» к защите по специальности 1.4.1 – Неорганическая химия (химические науки) на диссертационном совете 01.4.001.91 на базе ИОНХ РАН.
3. Рекомендовать диссертацию Егорова Павла Андреевича «Синтез и строение комплексов олова(IV) с пероксидом водорода» к рассмотрению профильной секцией Учёного совета ИОНХ РАН.

Всего присутствовало 6 человек, из них 1 доктор химических наук и 3 кандидатов химических наук.

Результаты голосования: «за» – 6 чел., «против» – 0 чел., «воздержались» – 0 чел.

Решение принято единогласно.

Протокол расширенного заседания лаборатории пероксидных соединений и материалов на их основе № 4 от 31.10.2025 г.

Заведующий лаборатории пероксидных соединений и материалов на их основе ИОНХ РАН, г.н.с, д.х.н

Приходченко П.В.

Секретарь лабораторного коллоквиума лаборатории пероксидных соединений и материалов на их основе ИОНХ РАН, с.н.с., к.х.н.

Мельник Е.А.