«УТВЕРЖДАЮ»

директор Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института общей
и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук, акад. РАН, д.х.н., В.К. Иванов

_____
(подпись)

«14» ноября 2025 г.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

секций «Неорганическая химия» и «Координационная химия» Учёного совета Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института общей и неорганической химии
им. Н.С. Курнакова Российской академии наук (ИОНХ РАН)

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.

Оценка выполненной соискателем работы.

Диссертационная работа Егорова Павла Андреевича носит фундаментальный характер и целью работы является разработка методов синтеза, получение и

характеризация состава, строения и реакционной способности комплексов олова(IV) с пероксидом водорода.

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» («compound 0»), которое затем в результате последовательного депротонирования и отщепления воды переходит в «соединение 1» («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, а их активность сильно зависит от внешних условий, 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. 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.

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.

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-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.

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.

Научная новизна, теоретическая и практическая значимость результатов работы.

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.

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.

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.

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 при Минобрнауки РФ, индексируемых в базах данных Scopus, Web of Science, ядро РИНЦ, а также 6 работ представлены в виде тезисов докладов научных конференций.

Статьи:

1. Laboratory Method for Obtaining Anhydrous Hydrogen Peroxide and Safety Rules for Handling It / Mikhaylov A.A., Medvedev A.A., Egorov A.A., Mayorov N.S., Zhizhin K.Yu., Prikhodchenko P.V. / Russ. J. Gen. Chem., 2024, vol. 94, P. 3333 – 3339. https://doi.org/10.1134/S1070363224120235.

2. Synergism of primary and secondary interactions in a crystalline hydrogen peroxide complex with tin / Medvedev A.G., Egorov P.A., Mikhaylov A.A., Belyaev E.S., Kirakosyan G.A., Gorbunova Y.G., Filippov O.A., Belkova N.V., Shubina E.S., Brekhovskikh M.N., Kirsanova A.A., Babak M.V., Lev O., Prikhodchenko P.V. // Nat. Commun., 2024, vol. 15, Art. number: 5758. https://doi.org/10.1038/s41467-024-50164-9

3. $SnCl_4$ Complexation with Polyether Ligands: Crystal Structures of $[SnCl_4(diglyme)]$, $[SnCl_4(H_2O)_2]_3 \cdot 2(15\text{-crown-}5)$ and $[SnCl_4(15\text{-crown-}5)]_2 \cdot Et_2O$ / Egorov P.A. Mayorov N.S., Mikhaylov A.A., Medvedev A.G., Prikhodchenko P.V. // Russ. J. Coord. Chem., 2025, vol. 51, № 1. P. 1 – 8. https://doi.org/10.1134/S1070328424601341.

Тезисы докладов:

1. Егоров П.А., Медведев А.Г., Майоров Н.С., Приходченко П.В. Комплексы олова (IV) с молекулярным пероксидом водорода. XIV Конференция молодых ученых по общей и неорганической химии, Москва, 2024.
2. Егоров П.А., Медведев А.Г., Приходченко П.В. Синтез и строение комплексов олова(IV) с пероксидом водорода. Материалы Международного молодежного научного форума «ЛОМОНОСОВ-2024», Москва, 2024.
3. Егоров П.А., Медведев А.Г., Приходченко П.В. Комплексы олова(IV) с пероксидом водорода. XV Конференция молодых ученых по общей и неорганической химии, Москва, 2025.
4. Егоров П.А., Майоров Н.С., Приходченко П.В. Комплексообразование с пероксидом водорода. Сборник тезисов Всероссийская научная конференция «Николаевские чтения 2025», Новосибирск, 2025.
5. Егоров П.А., Майоров Н.С., Приходченко П.В. Комплексы олова(IV) и индия(III) с пероксидом водорода. Сборник тезисов Всероссийской конференции с международным участием «VIII Разуваевские чтения», Нижний Новгород, 2025.
6. Egorov P. A., Medvedev A. G., Prikhodchenko P. V. Synergistic effect of coordination and hydrogen bonding of hydrogen peroxide in complexes with tin(IV). The 10th Asian conference on coordination chemistry «ACCC-10», Hanoi, 2025.

Таким образом, диссертация Егорова Павла Андреевича является законченной научно-квалификационной работой, в которой решены значимые задачи для координационной и неорганической химии: в ходе исследования расширены фундаментальные представления о строении и реакционной способности комплексов пероксида водорода с комплексообразователями, что позволило глубже понять механизмы активации H_2O_2, лежащие в основе каталитических и биомиметических процессов, включая пероксидазные превращения в живых системах. Предложен новый лабораторный подход к получению безводного пероксида водорода из коммерчески доступных растворов. Разработана новая методика синтеза комплексов, в которой безводный пероксид водорода выполняет одновременно роль растворителя и лиганда. Получены и

подробно исследованы девять новых комплексов, для которых установлены особенности строения, в том числе влияние краун-эфира как второй координационной сферы. На основе DFT-расчётов выявлена корреляция между энергией водородных связей и длиной связи Sn–O, что подтвердило наличие синергетического стабилизирующего эффекта. Также доказано, что усиление льюисовской кислотности центра олова способствует повышению прочности координационного взаимодействия и росту каталитической активности в реакции окисления органического субстрата.

Диссертационная работа Егорова Павла Андреевича «Синтез и строение комплексов олова(IV) с пероксидом водорода» на соискание ученой степени кандидата химических наук полностью соответствует требованиям пп. 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 29 марта 2024 г., предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата наук.

По результатам заседания секций «Неорганическая химия» и «Координационная химия» Учёного совета ИОНХ РАН **постановили**:

1. Утвердить положительное заключение секции «Неорганическая химия» и «Координационная химия» по диссертации Егорова Павла Андреевича «Синтез и строение комплексов олова(IV) с пероксидом водорода» на соискание ученой степени кандидата химических наук.
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.
3. Назначить в качестве научного руководителя: г.н.с., д.х.н. Приходченко Петра Валерьевича, заведующий лаборатории пероксидных соединений и материалов на их основе с его письменного согласия.
4. Рекомендовать в качестве официальных оппонентов (давших на это свое письменное согласие):

- д.х.н. Биляченко Алексей Николаевич, в.н.с. лаборатории гидридов металлов, ФГБУН Институт элементорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН;
-д.ф-м.н. Ананьев Иван Вячеславович, заведующий лаборатории квантовой химии, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук;

5. Рекомендовать в качестве ведущей организации Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева Российской академии наук (ИМХ РАН), предоставившую на это письменное согласие.

Заключение принято на заседании секций «Неорганическая химия» и «Координационная химия» Учёного совета ИОНХ РАН 14 ноября 2025 г. (протокол №6/11). Присутствовало на заседании 19 человек, в том числе: членов секции «Неорганическая химия» – 9 (из 15 чел.), членов секции «Координационная химия» – 10 (из 22 чел.), докторов химических наук – 14, кандидатов химических наук – 5.

Результаты голосования: «**за**» – 19 человек, «**против**» – **0** человек, «**воздержалось**» – **0** человек. Решения принято единогласно.

Председатель секции «Неорганическая химия» Учёного совета ИОНХ РАН, д.х.н., чл.-корр. РАН

Жижин К.Ю.

Учёный секретарь секции «Неорганическая химия» Учёного совета ИОНХ РАН, кандидат химических наук

Симоненко Н.П.

Зам. председателя секции «Координационная химия» Учёного совета ИОНХ РАН, д.х.н.

Сидоров А.А.

Учёный секретарь секции «Координационная химия» Учёного совета ИОНХ РАН, к.х.н.

Никифорова М.Е.