

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертацию Коньковой Анны Вадимовны «Комплексные соединения на основе структурного фрагмента $\{\text{Mo}_2\text{O}_2\text{Q}_2\}^{2+}$ ($\text{Q} = \text{O}, \text{S}$) с лигандами азольного ряда», представленную на соискание учёной степени кандидата химических наук по специальности 1.4.1. Неорганическая химия

Диссертационная работа А.В. Коньковой посвящена синтезу, характеристике и изучению строения и свойств новых координационных соединений на основе биядерных кластерных фрагментов $\{\text{Mo}_2\text{O}_2\text{Q}_2\}^{2+}$ ($\text{Q} = \text{O}, \text{S}$) с азольными лигандами — пиразолом, 1,2,3- и 1,2,4-триазолами. Представленная работа лежит на стыке координационной химии молибдена, химии полиоксометаллатов (ПОМ) и полиоксотиметаллатов (ПОТМ), а также бионеорганической химии.

Актуальность темы не вызывает сомнений. Биядерные фрагменты $\{\text{Mo}_2\text{O}_2\text{Q}_2\}^{2+}$ являются универсальными строительными блоками для конструирования полиядерных архитектур. Замена кислорода на серу существенно изменяет электронное строение, редокс-свойства и устойчивость кластеров, что открывает возможности для направленного дизайна функциональных материалов. Азольные лиганды, благодаря наличию нескольких донорных атомов азота и способности к депротонированию, могут выступать как терминальные и мостиковые лиганды, однако их систематическое использование в химии биядерных кластеров молибдена(V) до настоящего времени оставалось слабо изученным. В связи с этим работа, направленная на разработку методов синтеза, установление закономерностей формирования и изучение физико-химических и биологических свойств таких соединений, является актуальной как для фундаментальной неорганической химии, так и для поиска приложений координационных соединений в бионеорганической химии, материаловедении и катализе.

Научная новизна работы заключается в том, что автором впервые получена и охарактеризована серия новых комплексных соединений на основе $\{\text{Mo}_2\text{O}_2\text{Q}_2\}^{2+}$ с пиразолом и триазолами. Разработаны методы ампульного синтеза, позволившие получить гибридные ПОМ состава $(\text{NH}_4)_4[\text{Mo}_{12}\text{O}_{28}\text{L}_8]$ ($\text{L} = \mu\text{-pz}, \mu\text{-1,2,3-trz}, \mu\text{-1,2,4-trz}$) с новым структурным мотивом и высокими выходами (до 90–99%). Впервые показано, что реакции в расплаве азольных лигандов приводят к образованию как биядерных комплексов $[\text{Mo}_2\text{O}_2\text{S}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2\text{L}_2]^{2-}$, так и циклического ПОТМ $[\text{Mo}_6\text{O}_6\text{S}_6(\text{pz})_6(\text{MoO}_4)]^{2-}$, в котором пиразолат выполняет роль мостикового лиганда, а в полости располагается тетраэдрический молибдат-ион. Обнаружена последовательная трансформация кластера $\{\text{Mo}_2\text{O}_2\text{S}_2\}^{2+}$ при повышении температуры и/или времени реакции, включающая замещение аква-лигандов, димеризацию через оксалатные мостики, частичное замещение $\mu\text{-S}$ на $\mu\text{-O}$ и, наконец, превращение кластера с образованием гибридной структуры $[\text{Mo}_8\text{S}_6\text{O}_{12}(\text{pzH})_6(\text{pz})_6]$. Проведена замена катионов NH_4^+ на Bu_4N^+ , позволившая получить растворимые в органических растворителях соли и изучить их окислительно-восстановительные свойства. Кроме того, впервые изучены цитотоксичность и противовирусная активность водорастворимых ПОМ на основе $\{\text{Mo}_2\text{O}_4\}^{2+}$.

Практическая значимость работы определяется разработкой препаративных методов синтеза новых кластерных соединений, оптимизацией известного метода получения циклического $[\text{Mo}_8\text{O}_8\text{S}_8(\text{OH})_8(\text{C}_2\text{O}_4)]^{2-}$ (выход увеличен с 20 до 80%, время синтеза сокращено с недель до часов), а также выявлением соединений, перспективных для биомедицинского применения. Показано, что $(\text{NH}_4)_4[\text{Mo}_{12}\text{O}_{28}(\text{pz})_8]$ проявляет противовирусную активность в отношении вируса гриппа А (H5N1) при концентрациях выше 62.5 мкМ, а оба исследованных ПОМ обладают низкой цитотоксичностью по отношению к здоровым и раковым клеткам.

Объём и структура диссертации. Работа изложена на 147 страницах, содержит 41 рисунок и 3 таблицы, состоит из введения, литературного обзора, экспериментальной части, главы «Результаты и обсуждение», заключения, выводов, списка литературы (152 наименования) и приложения. Автореферат соответствует содержанию диссертации.

Литературный обзор достаточно полно освещает историю открытия комплексов с биядерными фрагментами $\{\text{Mo}_2\text{O}_4\}^{2+}$ и $\{\text{Mo}_2\text{O}_2\text{S}_2\}^{2+}$, методы их синтеза, структурное разнообразие полиядерных соединений на их основе, а также известные примеры комплексов с азольными лигандами. Обзор завершается обоснованным выводом о том, что химия комплексов $\{\text{Mo}_2\text{O}_2\text{Q}_2\}^{2+}$ с азолами остаётся практически неизученной, что и определяет цель и задачи диссертации.

Экспериментальная часть содержит подробное описание использованных приборов и методов (РСА, РФА, элементный анализ, ИК-, электронная спектроскопия поглощения, ЯМР-спектроскопия, масс-спектрометрия, ТГА, ЦВА, DFT-расчёты), а также синтетические протоколы для 15 соединений. Полученные соединения в полной мере охарактеризованы набором указанных физико-химических методов.

В главе «Результаты и обсуждение» автором последовательно рассмотрены три основных направления: синтез и свойства ПОМ на основе $\{\text{Mo}_2\text{O}_4\}^{2+}$ с азолами, включая метатезис катионов и редокс-свойства полученных солей; синтез, структура и реакционная способность соединений на основе $\{\text{Mo}_2\text{O}_2\text{S}_2\}^{2+}$. Автором разработаны удобные методы синтеза комплексов в ампулах в расплавах лигандом, катионного метатезиса с получением солей, растворимых в органических растворителях, изучено взаимодействие оксалатных оксатиомолибдатов с азолами. Автор довольно много внимания уделяет изучению кристаллического строения полученных соединений, включая упаковки и анализ межмолекулярных взаимодействий. При этом следует отметить, что автор выбрал фактологическую манеру изложения, и недостаточно обсуждает и отмечает ценность полученных знаний.

Достоверность полученных результатов подтверждается использованием современных методов исследования, внутренней согласованностью данных, полученных разными методами, и не вызывает сомнений. Результаты работы опубликованы в рецензируемых журналах (4 статьи, индексируемые Web of Science) и прошли апробацию на российских и международных конференциях.

Вместе с тем при ознакомлении с текстом диссертации возникли следующие **вопросы и замечания**:

1. Исследование стабильности комплексов $(\text{NH}_4)_4[\text{Mo}_{12}\text{O}_{28}\text{L}_8]$ проводилось в водной среде. При этом биологические испытания проводились в культуральной среде. Проводилась ли оценка стабильности соединений непосредственно в питательной среде для клеточных культур? Не могло ли частичное разрушение комплексов именно в среде клеток влиять на наблюдаемые цитотоксические и противовирусные эффекты?
2. В электрохимических исследованиях соединений **4** и **5** наблюдалось обратимое окисление и необратимое восстановление, приводящее к разрушению комплекса. Проводилась ли регистрация спектров ЭПР образующихся продуктов и попытки идентифицировать продукты окисления и восстановления?
3. Для соединений на основе $\{\text{Mo}_2\text{O}_2\text{S}_2\}^{2+}$ установлена последовательная трансформация при повышении температуры, включая частичное замещение $\mu\text{-S}$ на $\mu\text{-O}$. Возможно ли целенаправленно управлять степенью обмена халькогенов?
4. Соединение **9** ($[\text{Mo}_6\text{O}_6\text{S}_6(\text{pz})_6(\text{MoO}_4)]^{2-}$) не было выделено в виде индивидуальной фазы, а охарактеризовано в смеси с другими продуктами. Проводились ли попытки разделения фаз или подбора условий для селективного получения?
5. В тексте диссертации встречаются опечатки и неудачные выражения, что местами затрудняет чтение.

Указанные замечания носят дискуссионный характер и не затрагивают сути работы, её выводов и положений, выносимых на защиту. Диссертационное исследование А.В. Коньковой является законченной научно-квалификационной работой, в которой решена научная задача — разработаны методы синтеза, установлены закономерности формирования и изучены свойства новых комплексных соединений на основе структурного фрагмента $\{\text{Mo}_2\text{O}_2\text{Q}_2\}^{2+}$ с азольными лигандами. Работа соответствует критериям, предъявляемым к диссертациям на соискание учёной степени кандидата химических наук в соответствии с пунктами 9–11, 13, 14 Положения о присуждении учёных степеней, утверждённого Постановлением Правительства РФ от 24.09.2013 г. № 842 в действующей редакции, а её автор, Конькова Анна Вадимовна, заслуживает присуждения учёной степени кандидата химических наук по специальности 1.4.1. Неорганическая химия.

Официальный оппонент:

Семенов Николай Андреевич, кандидат химических наук (специальность 02.00.03 — органическая химия), заведующий лабораторией гетероциклических соединений
Тел.: +7(383)330-96-64
e-mail: klaus@nioch.nsc.ru

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Новосибирский институт органической химии им. Н.Н. Ворожцова Сибирского отделения Российской академии наук (НИОХ СО РАН)

630090, г. Новосибирск,

Пр. академика Лаврентьева, д.9;

Тел.: +7(383)330-88-50

e-mail: benzol@nioch.nsc.ru

<https://web3.nioch.nsc.ru/>



9.10.2026

Подпись к.х.н. Семенова Н.А. заверяю

Ученый секретарь НИОХ СО РАН к.х.н. Р.А. Бредихин



09.10.2026