

УТВЕРЖДАЮ

Исполняющий обязанности директора Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт неорганической химии им. А.В. Николаева Сибирского отделения Российской академии наук

д.х.н., профессор РАН



А. Брылёв

«02» июня 2026 г.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт неорганической химии им. А.В. Николаева Сибирского отделения Российской академии наук

Диссертация Коньковой Анны Вадимовны на тему «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» на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.1. Неорганическая химия выполнена в Лаборатории биоактивных неорганических соединений Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт неорганической химии им. А.В. Николаева Сибирского отделения Российской академии наук (ИНХ СО РАН). В период подготовки диссертации с сентября 2020 г. по июнь 2024 г. Конькова Анна Вадимовна обучалась в очной аспирантуре ИНХ СО РАН, с марта 2023 г. по май 2025 г. работала младшим научным сотрудником в Лаборатории биоактивных неорганических соединений ИНХ СО РАН. В 2004 г. окончила ФГАОУ ВО «Новосибирский национальный исследовательский государственный университет» по специальности 04.04.01 «Химия».

Диплом об окончании аспирантуры выдан ФГБУН Института неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН 17 июня 2024 года.

Научный руководитель – кандидат химических наук, старший научный сотрудник Лаборатории биоактивных неорганических соединений ИНХ СО РАН Воротникова Наталья Андреевна.

На семинаре отдела присутствовали: 34 сотрудника отдела и приглашенные, в том числе 9 докторов наук членов диссертационного совета 24.1.086.01 (д.х.н., академик РАН Федин В. П., д.х.н., профессор РАН Дыбцев Д. Н., д.х.н., профессор Коренев С. В., д.х.н., доцент Потапов А. С., д.х.н., профессор РАН Соколов М. Н., д.х.н., доцент Костин Г. А., д.х.н. Гушин А. Л., д.х.н., доцент Конченко С. Н., д.х.н., Артемьев А. В.), 1 доктор наук (д.х.н., профессор РАН Шестопалов М. А.) и 20 кандидатов наук (к.х.н. Андриенко И. В., к.х.н. Бардин В. А., к.х.н. Вегнер М. В., к.х.н. Гайфулин Я. М., к.х.н. Воротникова Н. А., к.х.н. Воротников Ю. А., к.х.н. Гассан А. Д., к.х.н. Иванова М. Н., к.х.н. Задесенец А. В., к.х.н. Кокина Т. Е., к.х.н. Литвинова Ю. М., к.х.н. Коковкин В. В., к.х.н. Михайлов М. А., к.х.н. Макотченко Е. В., к.х.н. Коренев В. С., к.х.н. Коваленко Е. А., к.х.н. Пронина Е. В., к.х.н. Уланчиков А. А., к.х.н. Столярова Е. Д., к.х.н. Семенов Н. А.).

Слушали: доклад соискателя Коньковой Анны Вадимовны по диссертационной работе «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».

Рецензент – доктор химических наук, профессор РАН, заведующий Лабораторией синтеза комплексных соединений ИНХ СО РАН Соколов Максим Наильевич.

Вопросы задавали: д.х.н., академик РАН Федин В. П. (Какой стабильностью должно обладать соединение для использования в медицине? Какие стандарты? Как вы показали стабильность своих соединений? Каков механизм действия ваших соединений? Какие данные есть в литературе для подобных соединений? На слайде 10 у вас обратимое превращение? С чем это связано? Если на будущее думать о модификации, то какая часть соединений активна? Есть примеры обратимых окислений для ваших соединений? То, что это одноэлектронный процесс – это доказано или вы так считаете?); **д.х.н. Гушин А. Л.** (Почему такой сильный сдвиг наблюдается при замене лиганда, если процесс центрирован? Какой вклад лиганда? Почему в водном растворе не наблюдаете окислительно-восстановительных переходов? С какой целью приведена первая картинка на слайде 10? Слайд с выводами, все ли соединения были выделены в чистом виде? Все 14? Или что-то в виде смесей? В ЯМР спектре лишние сигналы, что это за сигналы? Вам не удалось их разделить? Необходимо добавить слайд со стабильностью.); **д.х.н., профессор Коренев С. В.** (Сколько у вас публикаций? Биологическая активность предшественников проверялась? Что за “собака” у вас на слайде приведены? На пятом слайде какие условия реакции? Методика, которая указана на слайде, ваша или взята из литературы?); **к.х.н. Семенов Н. А.** (Кто делал биологические эксперименты? Есть ли у вас в работе сравнение с подобными исследованиями? Что дает вам электрохимическое исследование? Вы действительно впервые зафиксировали обратимый процесс? Не пробовали ли выделять окисленные формы? Они диа- или парамагнитные? ЭПР не делали? Зачем меняли катион? Стабильно ли соединение в ДМФА?); **д.х.н. Артемьев А. В.** (Можете рассказать, что в литературе известно про ваши соединения? Идет ли реакция в растворе? На сколько ваши соединения с пиразолом прочные? На сколько стабильные? В каких растворителях? А тио соединения? Стабильны или нет? Слайд 14, можете прокомментировать структуру? Есть ли образование энантиомеров?); **д.х.н., профессор РАН Дыбцев Д. Н.** (Для удаления аммиака, зачем кипятили? Это соединение водорастворимо? Расскажите, что новое в ваших соединениях? Новое ядро?).

По результатам рассмотрения диссертационной работы «Комплексные соединения на основе структурного фрагмента $\{Mo_2O_2Q_2\}^{2+}$ ($Q = O, S$) с лигандами азольного ряда» принято следующее заключение:

Диссертационная работа Коньковой Анны Вадимовны выполнена в соответствии с программой фундаментальных научных исследований ИНХ СО РАН в период с 2020 по 2024 гг. по приоритетному направлению V.44. «Фундаментальные основы химии», программа ФНИ СО РАН V.44.4. «Развитие научных основ направленного синтеза новых неорганических и координационных соединений и функциональных материалов на их основе», базовый проект лаборатории V.44.4.1. Синтез, строение и функциональные свойства новых супрамолекулярных и комплексных соединений, в том числе координационных полимеров. Работа была поддержана грантом РНФ № 22-23-00660.

Личный вклад автора. Диссертантом самостоятельно проводились все синтезы, указанные в экспериментальной части, получение монокристаллов искомым комплексных соединений, пригодных для РСА, и интерпретация полученных данных элементного анализа, ИК-спектроскопии, РФА, ТГА, CHNS, ЯМР, ЦВА, масс-спектрометрии, МТТ-теста. Разработка плана исследования, постановка задач и обсуждение полученных результатов осуществлялись совместно с научным руководителем. Подготовка публикаций по теме диссертации проводилась совместно с соавторами.

Актуальность темы исследования. Биядерные кластерные фрагменты $\{Mo_2O_2Q_2\}^{2+}$ ($Q = O, S$) являются важными строительными блоками неорганической химии. Сочетая черты координационных соединений и кластеров со связью металл–металл, они служат основой для

конструирования полиядерных архитектур – от простых комплексов до полиоксометаллатов (ПОМ) и полиоксотиометаллатов (ПОТМ). Интерес к ним обусловлен уникальными каталитическими, электрохимическими и магнитными свойствами, что открывает перспективы для создания функциональных материалов в катализе, молекулярной электронике и биомедицине. Ключевым фактором, определяющим структуру и свойства конечных соединений, является природа органических лигандов. Особого внимания заслуживают N-донорные гетероциклы азольного ряда – пиразол и триазолы. Их способность к депротонированию и образованию мостиковых связей, наличие нескольких донорных атомов и возможность нековалентных взаимодействий делают их идеальными кандидатами для направленной сборки гибридных кластерных систем. Однако химия комплексов $\{\text{Mo}_2\text{O}_2\text{Q}_2\}^{2+}$ с азолами практически не изучена: в литературе описаны лишь единичные примеры, полученные с низкими выходами, а данные об их свойствах и поведении в растворах фрагментарны. Таким образом, разработка методов синтеза, установление закономерностей формирования и изучение физико-химических и биологических свойств новых комплексов на основе $\{\text{Mo}_2\text{O}_2\text{Q}_2\}^{2+}$ с азольными лигандами является актуальной задачей, имеющей значение как для фундаментальной химии кластеров и ПОМ, так и для поиска новых функциональных материалов.

Научная новизна. Исследование, в первую очередь, было направлено на получение новых комплексных соединений на основе структурного фрагмента $\{\text{Mo}_2\text{O}_2\text{Q}_2\}^{2+}$ ($\text{Q} = \text{O}, \text{S}$) с азольными лигандами (пиразол, 1,2,3- и 1,2,4-триазолы) и изучению их свойств. В диссертационной работе разработаны методы синтеза 14 новых соединений.

Впервые показано, что гибридные ПОМ образуются в ампулах при высоких температурах в расплаве лиганда. Получены $(\text{NH}_4)_4[\text{Mo}_{12}\text{O}_{28}\text{L}_8]$ ($\text{L} = \mu\text{-pz}, \mu\text{-1,2,3-trz}, \mu\text{-1,2,4-trz}$), растворимые в воде и стабильные при pH 7-14. МТТ-тест показал их низкую токсичность (до 2 мМ) для клеток Hep2 и MRC-5. Противовирусная активность выявлена только у пиразольного соединения (от 62,5 мкМ).

Замена NH_4^+ на $(\text{Bu}_4\text{N})^+$ привела к получению соединений $(\text{Bu}_4\text{N})_4[\text{Mo}_{12}\text{O}_{28}\text{L}_8]$ ($\text{L} = \text{pz}, 1,2,4\text{-trz}$) с улучшенной растворимостью в органике по сравнению с аммонийными аналогами; ЦВА показала обратимое окисление обоих комплексов.

Оптимизирован синтез $\text{Mo}_8\text{O}_8\text{S}_8(\text{OH})_8(\text{C}_2\text{O}_4)]^{2-}$: выход повышен с 20% до 80%, время синтеза сокращено с недель до часов. В расплаве пиразола получен первый циклический тиополиоксометаллат $[\text{Mo}_6\text{O}_6\text{S}_6(\text{pz})_6(\text{MoO}_4)]^{2-}$ с пиразолатными мостиками вместо OH-групп и тетраэдром MoO_4 внутри.

Синтез тиио-предшественника чувствителен к pH: при pH = 5 получен $\text{K}_6[\text{Mo}_4\text{O}_4\text{S}_4(\text{C}_2\text{O}_4)_5]$ (выход ~50%). Его реакция с азолами даёт $[\{\text{Mo}_2\text{O}_2\text{S}_2\}(\text{C}_2\text{O}_4)_2\text{L}_2]^{2-}$ ($\text{L} = \text{pzH}, 1,2,4\text{-trzH}$). При нагревании с пиразолом обнаружена следующая трансформация: замещение аквалигандов, далее димер с мостиковыми оксалатами, а в конце, частичный распад с образованием $[\text{Mo}_8\text{S}_6\text{O}_{12}(\text{pzH})_6(\text{pz})_6]$.

Теоретическая и практическая значимость работы. В рамках работы расширен ряд кластерных комплексов и гибридных молибденовых ПОМ на основе фрагмента $\{\text{Mo}_2\text{O}_2\text{Q}_2\}^{2+}$ ($\text{Q} = \text{O}, \text{S}$), получены данные об их структурах и стабильности. Разработаны методы синтеза новых ПОМ на основе $\{\text{Mo}_2\text{O}_4\}^{2+}$ с пиразолом и триазолами, имеющих оригинальный структурный мотив. Биологические тесты показали, что соединение с пиразолом проявляет противовирусную активность выше 62,5 мкМ. Проведена замена противоионов на тетрабутиламмоний, что позволило изучить электрохимические свойства: оба комплекса показали обратимое окисление, зависящее от природы лиганда. Квантово-химические расчёты указали, что окисление затрагивает биядерные кластеры на поверхности «бочки», тогда как восстановление ведёт к их разрушению.

Для тиопроизводных установлено, что реакции в расплаве лиганда дают либо циклические структуры, либо биядерные комплексы – в зависимости от исходного оксотиомолибдата. При этом впервые получен циклический ПОМ на основе $\{\text{Mo}_2\text{O}_2\text{S}_2\}^{2+}$, где пиразолат выступает в роли мостикового лиганда.

Изучение трансформаций кластера показало, что при нагревании исходного кластера с пиразолом последовательно происходят замещение аква-лигандов, димеризация через оксалатные мостики и частичный распад с образованием смешанных оксо-тио производных и более сложных гибридных структур.

Полученные результаты расширяют фундаментальные представления о химии кластеров и ПОМ на основе $\{\text{Mo}_2\text{O}_2\text{Q}_2\}^{2+}$ и открывают перспективы их практического использования.

Методология и методы диссертационного исследования. Методология исследования включает в себя разработку метода синтеза новых комплексов на основе $\{\text{Mo}_2\text{O}_2\text{Q}_2\}^{2+}$ ($\text{Q} = \text{O}, \text{S}$), выделение их в виде индивидуальных соединений, получение монокристаллов, изучение состава, строения и физико-химических свойств. Для достоверной характеристики соединений был использован набор физико-химических методов анализа: элементный анализ, рентгеноструктурный анализ, термогравиметрический анализ, инфракрасная спектроскопия, электронная спектроскопия.

Положения, выносимые на защиту:

1. Методы синтеза 14 комплексных соединений на основе структурного фрагмента $\{\text{Mo}_2\text{O}_2\text{Q}_2\}^{2+}$ ($\text{Q} = \text{O}, \text{S}$) с пиразолом, 1,2,3- и 1,2,4-триазолами, детальная характеристика полученных соединений рядом физико-химических методов (РСА, РФА, ЯМР, масс-спектрометрия и др.);
2. Данные по стабильности соединений $(\text{NH}_4)_4[\text{Mo}_{12}\text{O}_{28}\text{L}_8]$ ($\text{L} = \mu\text{-pz}, \mu\text{-1,2,3-trz}$ или $\mu\text{-1,2,4-trz}$) в водных растворах при различных рН и в органических растворителях;
3. Результаты изучения физико-химических свойств и биологической активности соединений с анионами $[\text{Mo}_{12}\text{O}_{28}\text{L}_8]^{4-}$ ($\text{L} = \mu\text{-pz}, \mu\text{-1,2,4-trz}$);
4. Данные по реакционной способности $\text{K}(\text{Me}_4\text{N})[\text{Mo}_8\text{O}_8\text{S}_8(\text{OH})_8(\text{C}_2\text{O}_4)]$, $\text{K}_6[\text{Mo}_4\text{O}_4\text{S}_4(\text{C}_2\text{O}_4)_5]$ и $(\text{pzH}_2)_2[\text{Mo}_2\text{O}_2\text{S}_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2]$ в реакциях с пиразолом.

Степень достоверности результатов исследований. Достоверность обсуждаемых результатов определяется воспроизводимостью экспериментальных данных, согласованностью результатов исследования, полученных различными физико-химическими методами, а также с данными исследований других авторов. Информативность и значимость исследования подтверждается признанием мировым сообществом, а именно публикацией в высокоуровневых международных журналах.

Соответствие специальности 1.4.1. Неорганическая химия. Диссертационная работа соответствует пунктам: 1. Фундаментальные основы получения объектов исследования неорганической химии и материалов на их основе. 2. Дизайн и синтез новых неорганических соединений и особо чистых веществ с заданными свойствами. 3. Химическая связь и строение неорганических соединений. 5. Взаимосвязь между составом, строением и свойствами неорганических соединений. Неорганические наноструктурированные материалы. 7. Процессы комплексообразования и реакционная способность координационных соединений, реакции координированных лигандов.

Полнота опубликования результатов

По теме работы опубликовано 4 статьи в рецензируемых журналах. Все статьи входят в списки, индексируемые базами данных Web of Science, Scopus и рекомендованные Высшей аттестационной комиссией при Министерстве науки и высшего образования Российской

Федерации. В материалах международных и российских конференций опубликованы тезисы двух докладов.

Основные результаты работы изложены в следующих публикациях в рецензируемых изданиях:

1. Konkova A.V., Savina Y.V., Evtushok D.V., Pozmogova T.N., Solomatina M.V., Nokhova A.R., Alekseev A.Y., Kurat'eva N.V., Eltsov I.V., Yanshole V.V., Shestopalov A.M., Ivanov A.A., Shestopalov M.A., Water-Soluble Polyoxometal Clusters of Molybdenum (V) with Pyrazole and Triazole: Synthesis and Study of Cytotoxicity and Antiviral Activity. *Molecules*. 2023. V.28. 8079:1-16

2. А.В. Конькова, Д.В. Евтушок, Ю.А. Воротников, И.В. Ельцов, В.В. Яньшолё, А.А. Иванов, М.А. Шестопалов, Тетрабутиламмонийные соли полиоксометаллокластеров $[\text{Mo}_{12}\text{O}_{28}(\mu\text{-L})_8]^{4-}$ с пиразолат- и триазолат-лигандами. *Журнал структурной химии*. 2024. Т.65. №3. 124492

3. Konkova A.V., Evtushok D.V., Kuratieva N.V., Ivanov A.A., Shestopalov M.A., $[\text{Mo}_2\text{O}_2\text{S}_2]$ -Based Oxothiomolybdates and Their Reactivity with Pyrazole and Triazole. *Journal of Cluster Science*. 2024. V.35. P.1601–1611

4. Konkova A.V., Evtushok D.V., Shestopalov M.A., Ivanov A.A., Coordination compounds of $\{\text{Mo}_2\text{O}_2\text{S}_2\}$ -cluster with pyrazole. *Polyhedron*. 2025. V.272. 117488:1-6

Материалы диссертационной работы представлены на конференциях:

1. **Конькова А.В.**, Савина Ю.В., Иванов А.А., Шестопалов М.А. Гибридные полиоксометаллаты молибдена с гетероциклическими N-донорными лигандами. На конференции IX Всероссийская конференция по химии полиядерных соединений и кластеров, 04-07 окт. 2022, Нижний Новгород, (устный)

2. **Konkova A.V.**, Ivanov A.A. Complex compounds based on the structural fragment $\{\text{Mo}_2\text{O}_4\}$ with azole ligands. На конференции III Международный симпозиум «Нековалентные взаимодействия в синтезе, катализе и кристаллохимическом дизайне», 19-25 авг. 2024, Новосибирск, (устный)

Соавторы публикаций не возражают против использования материалов перечисленных работ в диссертации Коньковой А.В. Опубликованные работы достаточно полно отражают содержание диссертационной работы.

Ценность научных работ соискателя ученой степени заключается в представлении результатов комплексного исследования, посвящённого синтезу, характеристике и изучению биологических свойств новых кластерных комплексов и гибридных полиоксометаллатов на основе фрагмента $\{\text{Mo}_2\text{O}_2\text{Q}_2\}^{2+}$ ($\text{Q} = \text{O}, \text{S}$) с N-донорными гетероциклами азольного ряда. В работе получены серии соединений с пиразолом и триазолами, демонстрирующих низкую цитотоксичность и противовирусную активность, а также изучены электрохимические свойства и установлены закономерности структурных трансформаций в ряду тиопроизводных.

Решение о рекомендации работы к защите

Автор диссертации Конькова Анна Вадимовна является сложившимся исследователем, владеет навыками экспериментальной работы и хорошо ориентируется в научной литературе в области диссертационной работы. Конькова Анна Вадимовна способна к критическому анализу, самостоятельному формулированию задач исследования и нахождению путей их

решения. Конькова А. В. характеризует высокая работоспособность, ответственность и дисциплинированность. Научные положения и выводы диссертационной работы, выполненной Коньковой А. В. не вызывают сомнения. Диссертация соответствует требованиям, предъявляемым к работам на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.1. Неорганическая химия.

В обсуждении работы выступили: научный руководитель к.х.н. Воротникова Н. А., рецензент д.х.н., профессор РАН Соколов М. Н., д.х.н., профессор РАН Шестопапов М. А., д.х.н., доцент Костин Г. А., д.х.н., профессор РАН Дыбцев Д. Н., д.х.н., профессор Коренев С. В., д.х.н. Гушин А. Л., д.х.н., доцент Конченко С. Н., к.х.н. Семенов Н. А., д.х.н., академик РАН Федин В. П.

В ходе обсуждения было отмечено, что диссертационная работа Коньковой Анны Вадимовны является важным исследованием, выполненным на высоком современном экспериментальном и теоретическом уровне. Работа является полноценным научным исследованием и удовлетворяет требованиям, предъявляемым к кандидатским диссертациям. Содержит достаточный объем материала и посвящена синтезу, характеристике и изучению биологических свойств новых кластерных комплексов и гибридных полиоксометаллатов на основе фрагмента $\{Mo_2O_2Q_2\}^{2+}$ ($Q = O, S$) с N-донорными гетероциклами азольного ряда.

В качестве замечаний высказаны пожелания скорректировать текст доклада и выводы.

Работа отвечает требованиям п. 9–14 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», предъявляемых ВАК РФ к кандидатским диссертациям.

ПОСТАНОВИЛИ: диссертация «Комплексные соединения на основе структурного фрагмента $\{Mo_2O_2Q_2\}^{2+}$ ($Q = O, S$) с лигандами азольного ряда» КОНЬКОВОЙ АННЫ ВАДИМОВНЫ рекомендуется к защите на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.1. Неорганическая химия.

Заключение принято на заседании отдела химии координационных, кластерных и супрамолекулярных соединений ИНХ СО РАН. Присутствовало на заседании 34 человека. Результаты голосования «за» – 33 чел., «против» – 1 чел., «воздержавшиеся» – нет, протокол № 348 от 26 июня 2026 г.

Председатель семинара
зав. отделом химии координационных, кластерных
и супрамолекулярных соединений
д.х.н., академик РАН
Секретарь семинара
с.н.с. лаборатории химии комплексных
соединений
к.х.н.



Владимир Петрович Федин



Евгения Васильевна Макотченко