

ОТЗЫВ

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»,

представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.1. Неорганическая химия.

Соединения со связью молибден-молибден известны с середины прошлого века. Особое внимание всегда уделялась октаэдрическим кластерам, включая фазы Шевреля, а также соединениям с кратными связями Мо-Мо. Интерес к ним был обусловлен как фундаментальными причинами, связанными с изучением природы химической связи между атомами переходных металлов, так и прикладными причинами, вытекающими из целого набора свойств — каталитическими, люминесцентными, биомедицинскими, а также со сверхпроводимостью. На этом фоне исследования соединений с кластерными катионами $\{\text{Mo}_2\text{O}_4\}^{2+}$ и $\{\text{Mo}_2\text{O}_2\text{S}_2\}^{2+}$ в качестве строительных блоков выглядят сильно ограниченными несмотря на ряд работ, в которых были обнаружены перспективные каталитические и биомедицинские свойства. И все же, число соединений, образованных кластерными катионами $\{\text{Mo}_2\text{O}_4\}^{2+}$ и $\{\text{Mo}_2\text{O}_2\text{S}_2\}^{2+}$ и азот-донорными лигандами пока невелико, а производные с азолами единичны. Следовательно, разработка методов синтеза комплексов кластерных катионов $\{\text{Mo}_2\text{O}_4\}^{2+}$ и $\{\text{Mo}_2\text{O}_2\text{S}_2\}^{2+}$ с азолами, определение их кристаллических структур, установление реакционной способности и биомедицинских свойств является **актуальной задачей**, решаемой в диссертационной работе Коньковой А.В.

Коньковой А.В. с применением разработанного в работе ампульного метода синтеза получены 15 новых соединений искомого типа. Все соединения охарактеризованы набором физико-химических методов исследования, на основе новых комплексов проведены как синтезы новых производных, так и исследования реакционной способности и биологической активности, что определяет **научную новизну** работы.

Диссертационная работа Коньковой А.В. изложена на 148 страницах, включая 38 страниц приложения. Диссертация построена по классическому типу.

Она состоит из введения, литературного обзора, экспериментальной части, результатов и их обсуждения, а также заключения и выводов. Диссертация сопровождается списком литературы (158 ссылок), списком сокращений, а также уже упомянутым приложением. Работа проиллюстрирована 101 рисунком и 6 таблицами, включая таблицы и рисунки приложения. Во введении обоснована актуальность темы исследования, представляются научная новизна, степень разработанности темы, а также теоретическая и практическая значимость работы. Также во введении ставится цель работы и обозначаются решаемые для достижения цели задачи, и кроме того, указываются методология работы, методы решения поставленных задач и положения, выносимые на защиту.

Первая глава представляет собой обзор литературы. В нем изложены общие сведения об основных строительных фрагментах, используемых в настоящей работе, – кластерных катионах $\{\text{Mo}_2\text{O}_4\}^{2+}$ и $\{\text{Mo}_2\text{O}_2\text{S}_2\}^{2+}$, включая их строение, методики их синтеза и синтеза координационных соединений на их основе, а также некоторые свойства последних, включая каталитические и терапевтические. Кроме того, проведен обзор работ, посвященных конденсации строительных блоков $\{\text{Mo}_2\text{O}_4\}^{2+}$ и $\{\text{Mo}_2\text{O}_2\text{S}_2\}^{2+}$ с помощью дополнительных мостиковых лигандов в олигомерные и полимерные структуры. Отдельный раздел посвящен биядерным и полиядерным соединениям с лигандами азольного ряда, которые приближают к теме настоящего диссертационного исследования. На основании проведенного анализа литературы сделаны о возможностях целенаправленного синтеза новых соединений на основе строительных фрагментов $\{\text{Mo}_2\text{O}_4\}^{2+}$ и $\{\text{Mo}_2\text{O}_2\text{S}_2\}^{2+}$, что позволило сформулировать цель диссертационной работы.

Во второй главе суммированы все используемые в работе методики исследований, измерений и расчетов, детально описаны методики синтеза 15 новых соединений.

Основной раздел диссертации – результаты и их обсуждение – содержится в третьей главе. Не перечисляя всех результатов, полученных и обсужденных в работе Коньковой А.В., можно выделить основные достижения диссертанта. Во-первых, разработан оригинальный ампульный метод синтеза координационных соединений на основе строительных фрагментов $\{\text{Mo}_2\text{O}_4\}^{2+}$ и $\{\text{Mo}_2\text{O}_2\text{S}_2\}^{2+}$, проводимый в расплаве соответствующего азола. Интересно отметить, что в

процессе синтеза может происходить олигомеризация исходного строительного блока с образованием фрагмента, содержащего шесть пар связанных атомов молибдена.

Другим интересным результатом является получение соединений 12 и 13, содержащих одномерно-бесконечные анионы, построенные путем связывания строительных блоков $\{\text{Mo}_2\text{O}_2\text{S}_2\}^{2+}$ водородными связями N-H...O между чередующимися оксалат-анионами и пиразиновыми лигандами, присоединенными к атомам молибдена соседних групп $\{\text{Mo}_2\text{O}_2\text{S}_2\}^{2+}$. В соединении 14 цепи такого типа сшиваются в слои водородными связями. С учетом возможного модифицирования азотсодержащих лигандов возможно использовать данную стратегию для создания трехмерных координационных полимеров на основе строительных блоков $\{\text{Mo}_2\text{O}_2\text{S}_2\}^{2+}$ с контролируемым расположением гостевых молекул и ионов.

Также значительный интерес представляют результаты исследования биологической активности соединений 1 и 2. В работе показано, что высокая химическая устойчивость соединений обуславливает очень низкую цитотоксичность, тогда как соединение 1 демонстрирует заметную противовирусную активность.

Полученные в работе Коньковой А.В. результаты следует признать **достоверными**, а сделанные выводы и обобщения **обоснованными**. Достоверность результатов определяется сочетанием современных методов синтеза, аттестации и исследования новых соединений, а также внутренней согласованностью данных и непротиворечивостью сделанных выводов. Обсуждение результатов проведено на современном уровне, с учетом тенденций и подходов, принятых в литературе.

Таким образом, нет никаких сомнений в том, что работа соответствует паспорту специальности 1.4.1. Неорганическая химия, пункты 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; П7. Процессы комплексообразования и реакционная способность координационных соединений, Реакции координированных лигандов.

Несмотря на общий высокий научный уровень работы и хорошее качество представления материалов, обсужденных на высоком уровне, по тексту диссертации имеются отдельные замечания:

1) Хотя выбор пиразола и триазолов в качестве лигандов обоснован, возникает вопрос, почему не был выбран тетразол, который так же коммерчески доступен, образует комплексы с переходными металлами, способен реализовывать мостиковую функцию и образовывать водородные связи и имеет известные биомедицинские применения.

2) Научная новизна работы сформулирована слишком расплывчато. В соответствующем разделе можно скорее увидеть последовательность действий, чем четкую формулировку того, что было сделано впервые и внесло вклад в конкретный раздел неорганической химии.

3) Желательно уточнить, каким образом были рассчитаны теоретические рентгенограммы соединений 9б и 9в (рис. 32), если рентгеноструктурный анализ не удался ввиду отсутствия кристаллов надлежащего качества?

4) Автор утверждает (стр. 75 и 76), что окисление комплексов 4 и 5 происходит с сохранением связи Mo-Mo, а восстановление – с ее разрушением. Однако, как отмечается на стр. 75, существуют две стадии окисления – обратимое при меньшем потенциале и необратимое при большем. Какая стадия имеется в виду? Кроме того, на основании анализа энергетической диаграммы молекулярных орбиталей автор утверждает, что при восстановлении кластерного ядра электроны поступают на орбиталь LUMO, что должно приводить к разрушению связи Mo-Mo при восстановлении соединений 4 и 5. Тем не менее, следует заметить, что разрыхление относится только к двум связям Mo-Mo, но не затрагивает четыре другие, которые могут сохраняться и существовать в восстановленном соединении молибдена (в степени окисления +4). Поэтому выводы автора видятся дискуссионными и требуют дальнейшего обсуждения в будущих работах.

5) Техническое замечание – неудачно использована нумерация соединений в оглавлении, поскольку читатель еще не знает, что за соединения скрываются под номерами 6, 7 и 8.

Эти замечания носят частный характер (в том числе, технический) или являются пожеланием на будущее, а потому не влияют на общую очень высокую оценку работы.

Результаты работы опубликованы в 4 статьях и представлена на 4-х конференциях. Список публикаций отражает содержание диссертации, которая полностью соответствует требованиям, изложенным в п. 9–14 «Положения о порядке присуждения учёных степеней», утверждённого Постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. № 842 (в редакции от 26.10.2023 г.), предъявляемым к кандидатским диссертациям, а ее автор Конькова Анна Вадимовна заслуживает присуждения ей искомой ученой степени по специальности 1.4.1 – Неорганическая химия.

Официальный оппонент

— Шевельков Андрей Владимирович

Доктор химических наук (специальность 02.00.01 – Неорганическая химия), член-корреспондент РАН, заведующий кафедрой неорганической химии химического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова, заслуженный профессор МГУ.

Москва, 119991, Ленинские горы д.1, стр.3, +7(495)9392074, email: shev@inorg.chem.msu.ru; shevelkovav@my.msu.ru

«Подпись Шевелькова Андрея Владимировича заверяю»

И.О. декана химического факультета МГУ, профессор РАН



2

С.С. Карлов

15 сентября 2026 года