

МИНОБРНАУКИ РОССИИ
ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ
УЧРЕЖДЕНИЕ НАУКИ

ИНСТИТУТ ХИМИИ ТВЕРДОГО
ТЕЛА И МЕХАНОХИМИИ
СИБИРСКОГО ОТДЕЛЕНИЯ
РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК
(ИХТТМ СО РАН)

ул. Кутателадзе, д. 18, Новосибирск, 630090
Телефон (383) 332-40-02, факс (383) 332-28-47
E-mail: secretary@solid.nsc.ru, <http://www.solid.nsc.ru>
ОКПО 03534021, ОГРН 1025403647972,
ИНН/КПП 5406015261/540801001

УТВЕРЖДАЮ
Директор ИХТТМ СО РАН,
чл.-корр. РАН, д.х.н.
А.П. Немудрый
«08» октября 2026 г.
М.П.



ОТЗЫВ ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ

на диссертационную работу 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 (химические науки).

Актуальность работы. Биядерные кластерные фрагменты $\{\text{Mo}_2\text{O}_4\}^{2+}$ и $\{\text{Mo}_2\text{O}_2\text{S}_2\}^{2+}$ представляют собой перспективные строительные блоки для направленного получения полиядерных координационных соединений и гибридных полиоксометаллатов. Состав, способ координации и мостиковая функция N-донорных азольных лигандов позволяют управлять нуклеарностью, строением, растворимостью и функциональными свойствами таких систем. Вместе с тем комплексы указанных фрагментов с пиразолом и изомерными триазолами изучены недостаточно, а сведения об их устойчивости в растворе, редокс-поведении и биологической активности носят фрагментарный характер.

Поэтому разработка воспроизводимых способов получения таких соединений, установление взаимосвязей «условия синтеза – состав – строение – свойства» и изучение направлений их последующего применения являются актуальными задачами современной неорганической, координационной и кластерной химии.

Целью работы является получение и детальная характеристика комплексных соединений на основе структурного фрагмента $\{\text{Mo}_2\text{O}_2\text{Q}_2\}^{2+}$ ($\text{Q} = \text{O}, \text{S}$) с лигандами азольного ряда. Для достижения цели автором разработаны методы синтеза, выполнена комплексная физико-химическая характеристика продуктов, исследованы устойчивость соединений в водных растворах при различных значениях pH, окислительно-восстановительные и, для водорастворимых устойчивых соединений, биологические свойства.

Структура и содержание диссертации. Диссертация изложена на 148 страницах, включает введение, литературный обзор, экспериментальную часть, главу с результатами и их обсуждением, выводы, список цитируемой литературы из 158 наименований и приложение. Основной текст содержит 41 рисунок и 3 таблицы; приложение – 60 рисунков и 3 таблицы. По теме диссертации опубликованы 4 статьи в рецензируемых научных журналах, индексируемых в Web of Science и Scopus и рекомендованных ВАК, а также тезисы 3 докладов на российских и международных конференциях.

Во введении обоснована актуальность темы, показана степень ее разработанности, сформулированы цель и задачи исследования, раскрыты научная новизна, теоретическая и практическая значимость работы, приведены положения, выносимые на защиту, охарактеризованы методология исследования, степень достоверности результатов, сведения о личном вкладе автора, публикациях, апробации, структуре и объеме диссертации.

В первой главе представлен обзор литературы по химии биядерных фрагментов $\{\text{Mo}_2\text{O}_4\}^{2+}$ и $\{\text{Mo}_2\text{O}_2\text{S}_2\}^{2+}$, подходам к их организации в полиоксометаллатные и иные полиядерные структуры, а также по соединениям с азольными лигандами. В этой главе показано, что, несмотря на значительный интерес к гибридным полиоксометаллатам и оксотиомолибдатам, химия комплексов на основе $\{\text{Mo}_2\text{O}_2\text{Q}_2\}^{2+}$ с пиразолом,

1,2,3- и 1,2,4-триазолом изучена фрагментарно, что и определяет постановку задач диссертации.

Во второй главе описаны исходные вещества, методики синтеза всех полученных соединений и комплекс использованных методов анализа. Глава содержит сведения о применении рентгеноструктурного и рентгенофазового анализа, ИК- и ЯМР-спектроскопии, масс-спектрометрии, термогравиметрического анализа, элементного анализа и циклической вольтамперометрии, что создает необходимую экспериментальную основу для доказательства состава, строения и свойств синтезированных соединений.

В третьей главе изложены и обсуждены основные результаты исследования. В первой части главы рассмотрены соединения состава $(\text{NH}_4)_4[\text{Mo}_{12}\text{O}_{28}\text{L}_8]$ ($\text{L} = \text{pz}, 1,2,3\text{-trz}, 1,2,4\text{-trz}$): показаны особенности их получения в расплаве лиганда, установлено строение новых «бочкообразных» полиоксометаллатов, проанализированы данные ЯМР- и масс-спектрометрии, исследована устойчивость комплексов в водных растворах при различных pH и приведены результаты изучения цитотоксичности и противовирусной активности.

Во второй части третьей главы рассмотрена замена катиона аммония на тетрабутиламмоний в соединениях $[\text{Mo}_{12}\text{O}_{28}\text{L}_8]^{4-}$, подтверждено сохранение анионной части комплексов и исследованы их окислительно-восстановительные свойства в органической среде. Показано, что полученные тетрабутиламмонийные соли проявляют обратимое окисление, а обсуждение электрохимических данных дополнено результатами квантово-химических расчетов.

В третьей части третьей главы изучены синтез и реакционная способность оксотиомолибдатов на основе фрагмента $\{\text{Mo}_2\text{O}_2\text{S}_2\}^{2+}$. Показано, что оптимизация условий позволяет существенно повысить выход соединения $[\text{Mo}_8\text{O}_8\text{S}_8(\text{OH})_8(\text{C}_2\text{O}_4)]^{2-}$; далее рассмотрены реакции соединений 6 и 7 с пиразолом и триазолом, получение циклического комплекса

$[\text{Mo}_6\text{O}_6\text{S}_6(\text{pz})_6(\text{MoO}_4)]^{2-}$, биядерных оксотиокластеров с оксалатными и азольными лигандами, а также температурно-зависимые превращения фрагмента $\{\text{Mo}_2\text{O}_2\text{S}_2\}^{2+}$ в расплаве пиразола.

Выводы диссертации логически вытекают из приведенных экспериментальных данных и охватывают все основные направления выполненного исследования: синтез новых соединений, установление их строения, изучение устойчивости, редокс-свойств и отдельных аспектов биологической активности.

Степень обоснованности и достоверности. Достоверность результатов обеспечивается применением взаимодополняющих методов исследования: рентгеноструктурного и рентгенофазового анализа, элементного анализа, ИК- и электронной спектроскопии, ЯМР-спектроскопии, масс-спектрометрии, термогравиметрического анализа и циклической вольтамперометрии. Согласование данных независимых методов позволяет обосновать состав, строение и свойства большинства полученных соединений.

Обоснованность выводов поддерживается систематическим варьированием природы исходного кластера, азольного лиганда, pH, температуры и продолжительности синтеза, а также сопоставлением полученных результатов с опубликованными данными.

Научная новизна. К наиболее существенным новым результатам работы относятся:

- разработка методов синтеза и характеристика 14 новых комплексных соединений на основе фрагментов $\{\text{Mo}_2\text{O}_2\text{Q}_2\}^{2+}$ ($\text{Q} = \text{O}, \text{S}$) с азольными лигандами;
- получение гибридных полиоксометаллатов $(\text{NH}_4)_4[\text{Mo}_{12}\text{O}_{28}\text{L}_8]$ с новым «бочкообразным» структурным мотивом и высокими выходами;
- изучение устойчивости водорастворимых комплексов $[\text{Mo}_{12}\text{O}_{28}\text{L}_8]^{4-}$ и их биологической активности;

- получение тетрабутиламмонийных солей $[\text{Mo}_{12}\text{O}_{28}\text{L}_8]^{4-}$ и выявление их обратимого окисления;
- оптимизация синтеза $[\text{Mo}_8\text{O}_8\text{S}_8(\text{OH})_8(\text{C}_2\text{O}_4)]^{2-}$ с существенным повышением выхода;
- получение нового циклического оксотиомолибдата $[\text{Mo}_6\text{O}_6\text{S}_6(\text{pz})_6(\text{MoO}_4)]^{2-}$ с мостиковыми пиразолатными лигандами;
- установление температурно-зависимых превращений фрагмента $\{\text{Mo}_2\text{O}_2\text{S}_2\}^{2+}$ в расплаве пиразола.

Теоретическая и практическая значимость результатов. Полученные результаты имеют значение для развития неорганической химии, прежде всего химии кластерных соединений молибдена, гибридных полиоксометаллатов и координационных соединений с N-донорными гетероциклическими лигандами. Работа расширяет представления о способах самоорганизации биядерных фрагментов $\{\text{Mo}_2\text{O}_2\text{Q}_2\}^{2+}$, роли природы исходного комплекса, кислотности среды, температуры и строения азольного лиганда в формировании полиядерных продуктов. Работа носит преимущественно фундаментальный характер, однако включает результаты, перспективные для практического использования. Разработанные методики могут быть рекомендованы научным коллективам, работающим в области координационной химии, химии кластеров и полиоксометаллатов. Практическую значимость представляет оптимизированная методика синтеза $[\text{Mo}_8\text{O}_8\text{S}_8(\text{OH})_8(\text{C}_2\text{O}_4)]^{2-}$, которая может использоваться для препаративного получения исходного соединения в последующих исследованиях реакционной способности и возможных функциональных свойств.

Соответствие специальности. По объектам, предмету, методам и содержанию полученных результатов диссертация соответствует специальности 1.4.1. Неорганическая химия (химические науки), в том числе направлениям, связанным с фундаментальными основами получения объектов неорганической химии, дизайном и синтезом новых неорганических соединений, химической связью и строением, взаимосвязью

состава, структуры и свойств, а также процессами комплексообразования и реакционной способностью координационных соединений.

Публикации и апробация. Основные результаты диссертации представлены в 4 статьях в рецензируемых журналах и в тезисах 3 докладов на конференциях. Тематика публикаций соответствует основным разделам диссертации и охватывает синтез и строение водорастворимых полиоксометаллатов, их биологические свойства, получение тетрабутиламмонийных солей и редокс-характеристики, а также синтез и реакционную способность оксотиомолибдатов.

Соответствие автореферата диссертации и качество оформления.

Текст автореферата в полной мере последовательно отражает актуальность, цель, задачи, новизну, методы, результаты и их обсуждение, выводы диссертации. Между авторефератом и диссертацией не выявлено смысловых противоречий. Диссертация построена логично: литературный обзор формирует научный контекст и обосновывает постановку задач; экспериментальная часть содержит методики синтеза и анализа; основная глава последовательно рассматривает оксокомплексы и оксотиокомплексы, их строение, устойчивость и свойства. Выводы в целом соответствуют поставленным задачам и отражают основные результаты исследования.

Замечания и вопросы. При общей положительной оценке работы следует отметить следующие вопросы и замечания, требующие обсуждения или уточнения:

1. В положениях, выносимых на защиту, заявлено получение 14 новых соединений, тогда как в работе обсуждается список, который охватывает соединения 1–15 и отдельно форму 6а. Необходимо четко разграничить новые соединения, известные исходные вещества, сольваты и катион-замещенные формы.

2. В описании синтезов соединений 1–3 указано, что 200 мг исходного комплекса соответствует 358 ммоль. По-видимому, правильное значение

составляет 0,358 ммоль; однако расчет зависит от гидратного состава прекурсора, поэтому необходимо уточнить его фактическую формулу и использованную молярную массу. Кроме того, во всех трех синтезах применены одинаковые навески комплекса и азота – по 200 мг, что соответствует приблизительно восьмикратному мольному избытку лиганда. Чем обусловлен выбор данного соотношения и исследовалось ли влияние количества азота на состав и выход продуктов? Для обеспечения воспроизводимости ампульных синтезов следовало бы также указать объем и геометрию ампул, степень их заполнения, газовую среду, способ запаивания и режимы нагревания и охлаждения, поскольку эти параметры могут существенно влиять на протекание реакций в расплавах азольных лигандов при 140–200 °С.

3. Описание материалов и методов представлено излишне лаконично. В подразделе «Исходные реагенты» отсутствуют сведения о производителях основных реактивов и растворителей, а также не перечислены вещества, использованные при выполнении аналитических и биологических исследований. Недостаточно подробно описана методика ИСП-АЭС: не приведены условия пробоподготовки, градуировки, используемые стандартные растворы, число параллельных определений и способы контроля правильности результатов. Кроме того, в экспериментальной главе отсутствует описание методик определения цитотоксической и противовирусной активности, хотя соответствующие результаты обсуждаются далее. Просьба уточнить условия проведения данных исследований, число повторов, использованные контроли, способы обработки результатов и вклад соискателя в выполнение биологических экспериментов.

4. Положения, выносимые на защиту, сформулированы преимущественно как перечень методов, полученных данных и направлений исследования («методы синтеза», «данные по стабильности», «результаты изучения», «данные по реакционной способности»), а не как

конкретные научные утверждения. Представляется целесообразным отразить в них установленные автором структурные и химические закономерности: условия формирования полиоксометаллатных кластеров, зависимость их устойчивости от природы лиганда и pH, особенности редокс- и биологического поведения, а также направления температурно-зависимых превращений фрагмента $\{\text{Mo}_2\text{O}_2\text{S}_2\}^{2+}$. Просьба пояснить, какие конкретные научные положения и закономерности автор считает основными результатами, подлежащими публичной защите.

5. На многих графиках отсутствует обозначение оси ординат и единицы измерения. Для сопоставленных или смещенных по вертикали порошковых рентгеновских дифрактограмм такое представление может быть допустимо при соответствующем пояснении в подписи к рисунку. Однако на ИК-спектрах, приведенных на рисунках 16П–18П и 25П, ось ординат также не обозначена, а в подписях не указано, какая величина представлена – пропускание, оптическая плотность либо нормированная интенсивность.

6. Имеются ли у автора предположения о механизме формирования полиоксометаллатных комплексов $[\text{Mo}_{12}\text{O}_{28}(\mu\text{-L})_8]^{4-}$ при ампульном синтезе в расплаве азота при 200 °С? Чем, по мнению автора, этот режим принципиально отличается от синтеза в водном растворе, где образуется лишь биядерный пиразольный комплекс, и от нагревания при 150 °С, которое приводит к смеси неохарактеризованных продуктов (с. 59)? Какую роль в изменении направления реакции могут играть отсутствие растворителя, высокая концентрация лиганда, свободный объем ампулы, давление газообразных продуктов разложения оксалата и ионов аммония, а также степень заполнения ампулы? Проводились ли контрольные опыты с варьированием объема ампулы и навески исходного комплекса, подтверждающие влияние этих факторов на выход и фазовый состав продуктов?

Вышеперечисленные замечания не затрагивают научной новизны, достоверности основных результатов и общей положительной оценки работы.

Диссертационная работа Коньковой Анны Вадимовны представляет собой завершённое научно-квалификационное исследование, выполненное на актуальную тему и обладающее внутренним единством. Работа отвечает требованиям пунктов 9–14 Положения о присуждении ученых степеней, предъявляемым к кандидатским диссертациям, а ее автор заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.1. Неорганическая химия.

Отзыв подготовлен кандидатом химических наук, старшим научным сотрудником лаборатории № 5 «Лаборатория физико-химии полимерных композитных материалов» ИХТТМ СО РАН Татьяной Сергеевной Скрипкиной. Отзыв обсужден и одобрен на общеинститутском семинаре ИХТТМ СО РАН 8 октября 2026 г., протокол заседания № 2026-013.

Составитель отзыва:

с.н.с. лаб. № 5 ИХТТМ СО РАН,

кандидат химических

наук по специальности

02.00.21 Химия твердого тела

«08» октября 2026 г.

Татьяна Сергеевна Скрипкина

630090, г. Новосибирск, ул. Кутателадзе, д. 18

Телефон +7 (383)233-24-10; e-mail: skripkinats@solid.nsc.ru

Официальный сайт организации: <http://www.solid.nsc.ru>

Подпись Т.С. Скрипкиной заверяю

Учёный секретарь ИХТТМ СО РАН

доктор химических наук

Татьяна Петровна Шахтшнейдер

