

МИНОБРНАУКИ РОССИИ
Федеральное государственное
бюджетное учреждение науки
Институт биохимической физики
им. Н.М. Эмануэля
Российской академии наук
(ИБХФ РАН)

Косыгина ул., д. 4, Москва, 119334,
Тел.: (499) 137-64-20, факс: (499) 137-41-01
E-mail: ibcp@sky.chph.ras.ru

ОКПО 40241274, ОГРН 1037739274308

ИНН/КПП 7736043895/773601001

01.10.2026 № 12113-6215/441
на № _____ от _____

«УТВЕРЖДАЮ»

Директор Федерального государственного
бюджетного учреждения науки Института
биохимической физики им. Н.М. Эмануэля
Российской академии наук,
д.х.н., профессор



И.Н. Курочкин

2026 г.

ОТЗЫВ

ведущей организации на диссертацию **Ильященко Виринеи Юрьевны** «Биомиметическое окисление воды в присутствии многоядерных комплексов рутения», представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4. Физическая химия

Актуальность темы исследования.

Поиск и создание новых источников чистой энергии остается одним из основных научно-технологических вызовов XXI века. Использование ископаемого углеродного топлива, на чём до сих пор держится мировая энергетика, ведет ко всё усугубляющимся экологическим проблемам – загрязнению окружающей среды, накоплению углекислого газа в атмосфере и, как следствие, парниковому эффекту и необратимым процессам перегрева Земли. В долгосрочной перспективе единственным решением проблемы является переход на экологически чистые возобновляемые источники энергии, которые смогут удовлетворить потребности будущих поколений. Основной альтернативой является солнечная энергия - Солнце каждый час снабжает Землю таким объемом энергии, который превышает величину, потребляемую человечеством в течение целого года.

Среди различных перспективных способов преобразования солнечной энергии большой интерес представляет биомиметическая утилизация, основанная на возможности фотоиндуцированного разложения воды на кислород и водород под действием света. Речь идет об «искусственный фотосинтез» (ИФС). В отличие от доминирующих в мире солнечных технологиях, основанных на фотовольтаическом преобразовании (солнечные батареи, солнечные панели, солнечные станции), биомиметический метод еще далек от

практического использования, однако мировые исследования в этой области ведутся широко и целенаправленно. В настоящее время значительное внимание уделяется созданию эффективных преобразователей солнечной энергии в потенциальную энергию химического топлива. Для создания таких преобразователей, осуществляющих ИФС, необходимы, прежде всего, стабильные эффективные катализаторы и знание механизма действия ИФС.

Работа диссертанта показывает, что наиболее сложной для изучения стадий процесса ИФС, явилась реакция многоэлектронного окисления воды одноэлектронными окислителями, которая аналогична тому, как это осуществляется в природе при окислительном фотосинтезе ферментом вода: пластохинон-оксидоредуктаза. В этом холоферменте, который состоит из полипептидов D1 и D2, закреплен марганцевый кофактор (Mn_4CaO_5). Здесь он выполняет роль аккумулятора фотогенерированных дырок, которые окисляют две молекулы воды с выделением молекулы кислорода, что и осуществляет процесс превращения молекулы CO_2 в углеводы.

В природном фотосинтезе окислителями являются катион-радикалы P680^+ , а катализатором реакции окисления воды служит марганцевый кофактор (Mn_4CaO_5). В отличие от природного аналога, в ИФС марганец может быть заменен на переходные металлы, такие, как железо, никель, кобальт и рутений. Такая замена позволит упростить схему изучаемого процесса, а также, она открывает ряд новых возможностей для оптимизации ИФС и получения новых данных, что имеет как фундаментальное, так и практическое значение.

Цель диссертационного исследования состояла в изучении функциональных химических моделей марганцевого кофактора оксидазы фотосистемы II (Mn-co) природного фотосинтеза, окисляющего воду до кислорода, на основе литиевых солей многоядерных комплексов рутения (IV).

Содержание работы. Диссертация Ильященко В.Ю. построена по традиционной схеме и состоит из введения, обзора литературы, описания методов исследования, главы с изложением результатов работы, заключения, раздела с выводами, списка сокращений, списка литературы (156 библиографических ссылок) и приложения. Объем работы составляет 155 страниц машинописного текста, в ней содержится 83 рисунка и 9 таблиц. В автореферате представлены все основные положения диссертации.

Во **введении** обоснована актуальность выбранного направления исследования и сформулированы цели и задачи работы. Дается характеристика научной новизне, практической значимости, представлена методология, а также сформулированы положения,

выносимые на защиту. Дана оценка личного вклада при выполнении диссертационной работы автором, степени достоверности и апробации результатов.

В первой главе представлен литературный обзор, в котором обсуждаются современные представления о механизмах окисления воды для природного фотосинтеза и функциональные химические модели. Даны значения окислительно-восстановительных потенциалов для реакции окисления воды до различных продуктов (O_4 , O_2 , O_3 , H_2O_2 и пр.). Автор анализирует также взаимосвязь между структурными параметрами комплекса и его каталитическими свойствами для реакции окисления воды с перспективной целью разработки эффективных систем преобразования световой энергии в химическую.

Вторая глава посвящена экспериментальным методам, где автор описывает разработанные им подходы к повышению эффективности и стабильности комплексов рутения. Приводится описание процесса синтеза используемых автором в дальнейшем ряда неорганических комплексов рутения.

В третьей главе представлено описание полученных результатов и их обсуждение, она посвящена комплексному физико-химическому и кинетическому исследованию четырех новых многоядерных неорганических комплексов рутения (IV) с литиевыми противокатионами.

Впервые обнаружен и доказан методом ESI-масс-спектрометрии эффект концентрационного переключения механизмов самовосстановления комплекса $Li_4[Ru_2(\mu-SO_4)_2(\mu-O)_2(SO_4)_2] \cdot 2H_2O$ координированной водой. В работе показано, что при низких концентрациях комплекс рутения димеризуется в тетраядерный и протекает хорошо известное четырехэлектронное окисление воды (второй порядок), а при высоких концентрациях происходит не наблюдавшееся ранее восьмиэлектронное концертное окисление воды в координационной сфере октаядерного кластера Ru_8O_{12} (четвертый порядок).

Установлена методом PCA и описана слоистая структура комплекса $Li_4Ru_2OCl_{10}$ с каналами, заселенными катионами лития. Установлено, что литиевая соль катализатора обладает высокой стабильностью и активностью ($TON = 260$), что указывает на его прочную структуру по сравнению с аналогичными калиевыми и рубидиевыми рутениевыми системами.

Обнаружено, что биядерный комплекс рутения $Li_3[Ru_2(\mu-N)Cl_8 \cdot 2H_2O]$ с азотным мостиком и литиевым противокатионом димеризуется в октаядерный комплекс, который способен разлагать воду до кислорода присутствии $Ce(IV)$. Также было исследовано фотокаталитическое окисление воды персульфатом калия в присутствии

фотосенсибилизатора $\text{RuCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и нитридного комплекса рутения Ru(IV)-N-Ru(IV) . Показано, что каталитически активная частица образуется из двух биядерных нитридных комплексов и представляет собой тетраядерный кластер рутения. Предложен трехстадийный механизм фотогенерации одноэлектронных окислителей RuCl_2^{3+} . Замена кислородного мостика на азотный и введение катиона Li^+ обеспечили рекордную прочность структуры и каталитическую активность ($\text{TON} = 360$), квантовый выход ($\Phi = 0.51$)

Четвертым этапом был синтезирован четырёхядерный комплекс рутения с полиоксвольфраматными лигандами и Li^+ -катионами, $\text{Li}_{10}[\{\text{Ru}_4(\mu\text{-O})_4(\mu\text{-OH})_2(\text{H}_2\text{O})_4\} \cdot (\gamma\text{-SiW}_{10}\text{O}_{36})_2] \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Li}_{10}\text{Ru}_4$), который представляет собой полную функциональную химическую модель фотосистемы 2. В отличие от природного фермента в химической модели осуществляется 8-электронный процесс окисления воды вместо 4-электронного. Данная литиевая соль показала максимальную эффективность среди всех систем последнего поколения: $\text{TON} = 475$, химический выход $\text{O}_2 = 92\%$, квантовый выход $\Phi = 29\%$.

Диссертационную работу завершают **заключение** и **выводы**, в которых кратко изложены основные результаты работы. Представленные автором **выводы** полностью соответствуют полученным результатам и подтверждают выдвинутые автором предположения.

Научная новизна исследований и полученных результатов.

Научная новизна исследовательской работы заключается в разработке и синтезе новых экспериментальных образцов. Автором впервые были разработаны и реализованы подходы к разработке новых образцов высокоактивных каталитических систем для осуществления реакции окисления воды в ИФС. К ним относятся высокоактивные каталитические системы, используемые для реакции окисления воды в ИФС. Стоит также отметить разработку и применение автором принципов многосубстратных процессов в координационной сфере полиядерных комплексов переходных металлов, которые были впервые использованы для синтеза эффективных рутениевых комплексов.

Теоретическая и практическая значимость.

Значимость работы заключается в синтезе ряда новых неорганических соединений: комплексов рутения с O-, N-мостиками и Li^+ противокатионами, активность которых на порядок выше, чем у комплексов с органическими лигандами. Получены новые знания о механизме сложного внутрикластерного процесса окисления воды. Данные, полученные, в процессе систематического исследования структуры, свойств и реакционной способности синтезированных комплексов-катализаторов нового поколения имеют перспективную

значимость для конструирования новых видов преобразователей и создания фотокаталитических систем преобразования световой энергии в химическую.

Результаты диссертационной работы могут быть рекомендованы для использования в таких научных организациях, как Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семёнова РАН, Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН, Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН, Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова РАН, Институт катализа им. Г.К. Борескова РАН, Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Санкт-Петербургский государственный университет, Томский государственный университет, Казанский государственный университет и др.

Достоверность и апробация результатов.

Достоверность полученных автором результатов не вызывает сомнений. Параметры структур и поведение полученных комплексов подтверждаются целым рядом использованных автором современных физико-химических методов анализа. Проверка каталитической активности полученных соединений подтвердила воспроизводимость результатов и их соответствие исходным данным.

Публикации. По материалам диссертационной работы автором опубликовано 8 статей в рецензируемых научных журналах, индексируемых в РИНЦ, Scopus и Web of Science.

Вопросы и замечания к работе.

1. Из текста работы не совсем ясно, как можно объяснить молекулярный механизм синхронного переноса сразу 4 электронов в одну стадию? Иными словами, каким образом тетраядерный кластер рутения позволяет обойти термодинамически невыгодную стадию образования свободной перекиси водорода?

2. Данное замечание касается структурного оформления результатов работы. Автор объединил описание результатов и их обсуждение в рамках одной главы (третья глава). Представляется, что логика изложения основного материала выиграла бы от его разделения на несколько самостоятельных глав, каждая из которых завершалась бы промежуточными выводами по конкретному этапу исследования.

Приведённые замечания не влияют на общую положительную оценку работы, а также не снижают её научной и практической значимости.

Заключение.

Диссертационная работа Ильященко Виринеи Юрьевны «Биомиметическое окисление воды в присутствии многоядерных комплексов рутения», представляет собой законченную научно-квалификационную работу, содержит значимые результаты теоретического и

Диссертация отвечает требованиям п. 9-14 «Положения о присуждении ученых степеней» (Постановление Правительства РФ от 24 сентября 2013 г. № 842 с изменениями Постановления Правительства РФ от 21 апреля 2016 г. № 335, в ред. Постановления Правительства РФ от 01 октября 2018 г. № 1168), предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата наук, а её автор, Ильященко Виринея Юрьевна, заслуживает присвоения искомой учёной степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4. Физическая химия.

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт биохимической физики им. Н. М. Эмануэля Российской академии наук (ИБХФ РАН).

Сайт и электронная почта ИБХФ РАН: <https://biochemphysics.ru>, ibcp@sky.chph.ras.ru

E-mail: shevale.2026@mail.ru

Шевалеевский О.И.

Ученый секретарь ИБХФ РАН
к.б.н.

Скалацкая С.И.

