

ОТЗЫВ

официального оппонента

на диссертацию **Ильященко Виринеи Юрьевны**

БИОМИМЕТИЧЕСКОЕ ОКИСЛЕНИЕ ВОДЫ В ПРИСУТСТВИИ МНОГОЯДЕРНЫХ КОМПЛЕКСОВ РУТЕНИЯ

Представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук
по специальности 1.4.4 – Физическая химия

Диссертационная работа Виринеи Юрьевны Ильященко посвящена химическому моделированию ключевой стадии фотосинтеза – окисления воды с выделением кислорода. В растениях фотоокисление воды происходит в фотосистеме 2 (ФС2), дальше электроны переходят в фотосистему 1, где синтезируется НАДН и т.д. Продолжающийся интерес к моделированию этого процесса вызван необходимостью использования экологически чистых возобновляемых источников энергии, в частности, солнечной энергии, и запасание ее в виде потенциальной энергии химического топлива. Задача разработки искусственного фотосинтеза является, по мнению Н.Н. Семёнова, важнейшей задачей химической физики в XXI веке.

Диссертация Ильященко В.Ю. изложена традиционно – «Введение», глава 1 «Литературный обзор», глава 2 «Экспериментальная часть», глава 3 «Результаты и их обсуждение», заключение и выводы. Работа изложена на 153 страницах машинописного текста, содержит 83 рисунка и 9 таблиц. Библиография включает 137 наименований.

Во введении обсуждаются актуальность и степень разработанности темы, цель и задачи исследования, его научная новизна, теоретическая и практическая значимость работы, объекты и методы исследования.

В литературном обзоре дается полное представление о современном уровне исследований механизма работы ФС2 и успехов в создании ее моделей. Рассмотрена термодинамика процесса окисления воды. Изложены известные результаты реализации этого процесса с использованием в качестве катализаторов кластеров марганца, железа, кобальта, иридия, меди и рутения. На основе анализа литературных данных Ильященко В.Ю. предложила для повышения стабильности и активности известных биядерных рутениевых комплексов разные подходы: замена органических лигандов в комплексах на неорганические, замена кислородного мостика между ядрами рутения на азотный; использование литиевых противокатионов в каталитически активных кластерах. Именно эти подходы были использованы в диссертационной работе Ильященко В.Ю.

В главе 2 «Экспериментальная часть» описываются синтезы четырех многоядерных комплексов рутения, полученных и изученных в рецензируемой работе, и широкий набор физико-химических методов их исследования. Результаты исследований грамотно представлены и интерпретированы. Это свидетельствует о высокой профессиональной подготовке автора работы.

В главе 3 «Результаты и обсуждения» рассмотрены реакции взаимодействия синтезированных автором многоядерных рутениевых комплексов с водой в химических и фотохимических процессах. Автором проведено детальное кинетическое исследование кислых водных растворов Ru(IV) -- функциональной химической модели марганцевого кофактора (Mn_4CaO_5) фермента пластохинон - оксидоредуктазы, который окисляет воду в ФС2 в природном фотосинтезе. В зависимости от условий проведения опытов в системе образуются кластеры рутения (IV) различной степени сложности. Автором показано, что в растворе образуются тетраядерные и октаядерные кластеры Ru(IV). Установлено, что помимо хорошо известных реакций (четырёхэлектронное окисление воды до кислорода) в системе осуществляется также более сложное восьмиэлектронное окисление воды до оксозона O_4 . Этот процесс представляет большой научный интерес и ранее не был известен. Таким образом, получены качественно новые сведения о реакции окисления воды.

В диссертационной работе разработаны методы повышения активности и стабильности рутениевых комплексов, заключающиеся в следующем:

- замена органических лигандов в комплексах на неорганические, включая полиоксометаллатные (ПОМ) лиганды;
- замена кислородного мостика между атомами рутения на азотный мостик;
- использование Li^+ противокатионов в комплексах рутения.

Был синтезирован ряд новых биядерных неорганических комплексов рутения - предшественников катализаторов реакции окисления воды с литиевыми противокатионами и O и N мостиками между атомами рутения::

- $\text{Li}_4[\text{Ru}_2(\mu\text{-SO}_4)_2(\mu\text{-O})_2(\text{SO}_4)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
- $\text{Li}_8\text{Ru}_2\text{OCl}_{14}$
- $\text{Li}_3[\text{Ru}_2(\mu\text{-N})\text{C}_{18} \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$ и четырёхъядерного комплекса рутения
- $\text{Li}_{10}[\{\text{Ru}_4(\mu\text{-O})_4(\mu\text{-OH})_2(\text{H}_2\text{O})_4\} \cdot (\gamma\text{-SiW}_{10}\text{O}_{36})_2] \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ – полной функциональной химической модели;

Изучено строение комплексов и их физико-химические свойства; Показано, что кинетика восстановления комплексов координированными молекулами воды с образованием O_2 при $[\text{Ru}] = 1 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ и комнатной температуре описывается законом

бимолекулярной реакции по концентрации Ru, а с повышением концентрации комплексов ($\geq 4.4 \cdot 10^{-4}$ М) – законом реакции четвертого порядка; ESI-масс-спектрометрический анализ растворов комплексов в этих условиях подтвердил образование тетраядерных и октаядерных кластеров. Обнаружен эффект литиевого противокатиона, который повышает как активность, так и стабильность комплексов рутения. Методом цикловольтамперометрии изучен механизм их действия.

Было обнаружено, что биядерный комплекс с азотным мостиком $\text{Li}_3[\text{Ru}_2(\mu\text{-N})\text{Cl}_8 \cdot \text{H}_2\text{O}]$ проявляет высокую активность и стабильность в катализе реакции окисления воды соединениями церия(IV). Выявлено, что в процессе химического окисления воды одноэлектронным окислителем – церийаммонийнитратом $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$ в кислой среде комплекс с литиевым противокатионом $\text{Li}_3[\text{Ru}_2(\mu\text{-N})\text{Cl}_8 \cdot \text{H}_2\text{O}]$ продемонстрировал более высокую активность, чем комплекс с калиевым противокатионом $\text{K}_3[\text{Ru}_2(\mu\text{-N})\text{Cl}_8 \cdot \text{H}_2\text{O}]$. Так, число оборотов катализатора с Li^+ ($\text{TON} = 356$) в 3 раза выше, чем с K^+ ($\text{TON} = 112$) и на порядок выше, чем у ранее описанных биядерных комплексов рутения с органическими лигандами и лабильными связями Ru-O-Ru. Квантовый выход фотокаталитического окисления воды достигает $\Phi = 51\%$. Высокая активность катализатора указывает на его более прочную структуру по сравнению с другими аналогичными рутениевыми системами. Показано, что каталитически активная частица образуется из двух биядерных нитридных комплексов и представляет собой тетраядерный кластер рутения. Предложен трехстадийный механизм фотогенерации одноэлектронных окислителей $(\text{bpy})_3\text{RuCl}_2^{3+}$.

Для создания полной функциональной химической модели ФС2 был синтезирован четырёхъядерный комплекс рутения с полиоксвольфраматными лигандами и Li^+ -катионами. Изучена реакция фотокаталитического окисления воды персульфатом калия $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ в присутствии $(\text{bpy})_3\text{RuCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и четырехъядерного комплекса рутения $\text{Li}_{10}[\{\text{Ru}_4(\mu\text{-O})_4(\mu\text{-OH})_2(\text{H}_2\text{O})_4\} \cdot (\gamma\text{-SiW}_{10}\text{O}_{36})_2] \cdot 10\text{H}_2\text{O}$. Показано, что механизм окисления воды одноэлектронными окислителями - фотогенерированными ионами $(\text{bpy})_3\text{Ru}^{3+}$ также восьмиелектронный, предположительно с образованием оксозона O_4 , который быстро (за 1 миллисекунду) распадается на 2 молекулы O_2 , как и при химическом окислении воды ионами Ce^{4+} , изученном ранее. Максимальное число оборотов катализатора $\text{TON} = 475$, квантовый выход кислорода $\Phi = 29\%$, что существенно выше по сравнению с рубидиевой солью аналогичного комплекса ($\text{TON} = 180$, квантовый выход $\Phi = 9\%$).

Этот комплекс можно рассматривать как функциональную химическую модель ФС2. В отличие от природного фермента в химической модели осуществляется 8-электронный процесс окисления воды вместо 4-электронного. Одним из самых важных

результатов является доказательство кластерной природы катализаторов в химической модели ФС2.

По содержанию диссертации имеются следующие замечания:

1. Несколько необычно построение автореферата диссертации - отсутствуют обозначения глав работы (Глава 1, 2 и т.д.), только их названия. После названия главы 3 «Результаты и их обсуждение» через абзац идет заголовок «Основное содержание работы». В оглавлении диссертации отсутствует заголовок «Глава 3» и ее название, она начинается сразу с параграфа 3.1.
2. Стр.89, п.3.2.6. «Измерение оптической плотности (имеется в виду интермедиата) проводили на длинах волн, соответствующих двум максимумам на кривой поглощения ($\lambda = 380$ и 505 нм).». Эта кривая в диссертации отсутствует и нет объяснения, каким образом получен интермедиат.
3. На стр.90 очень странно выглядит схема реакции (3). Каким образом в кислой среде HCl с избытком ионов Cl^- эти ионы в комплексе замещаются на непонятно откуда взявшиеся OH^- ?
4. Этот же вопрос возникает после фразы на стр.91: «По-видимому, это связано с обменом лигандов (замещение хлора в исходном комплексе Ru(IV)–Ru(IV) на H_2O и OH^- »
5. В экспериментальной части отсутствует определение частоты оборотов TOF и количества оборотов TON, они появляются только на стр.106 в подписи под табл.4.. Не описан способ расчета этих величин.
6. Имеется ряд неудачных выражений и описок. Так, на стр.98 присутствует выражение «жесткой мультиплетной связи..» вместо «жесткой кратной связи». Здесь же «Атомы хлора отклоняются от атома азота на $\sim 95^\circ$ » вместо «углы N-Ru-Cl $\approx 95^\circ$ ». В выводе 1 фраза «...для создания фотокаталитических преобразователей солнечной энергии в энергию химического топлива.». Кислород в широком смысле не является топливом, в узком смысле он может быть компонентом топлива.

Тем не менее, эти замечания ни в коей мере не отражаются на общей высокой оценке представленной работы.

По объему проделанной работы и полученным новым результатам диссертация Ильященко В.Ю. удовлетворяет всем требованиям ВАК к кандидатским диссертациям и представляет собой законченное фундаментальное исследование, выполненное на высоком теоретическом и экспериментальном уровне, что свидетельствует о высокой квалификации автора рецензируемой работы. Достоверность результатов сомнений не вызывает, а научная новизна очевидна из полученных в диссертации результатов

Сделанные в работе выводы вполне обоснованы и базируются на применении комплекса современных методов исследования, дающих объективную информацию о характере исследованных явлений.

Автореферат диссертации и опубликованные научные труды автора достаточно полно отражают содержание диссертации.

Таким образом, диссертационная работа Ильященко Виринеи Юрьевны «Биомиметическое окисление воды в присутствии многоядерных комплексов рутения» соответствует требованиям ВАК РФ, предъявляемым к кандидатским диссертациям п.п. 9-14 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденным Постановлением Правительства Российской Федерации № 842 от 24.09.2013 года (в действующей редакции), а ее автор, Ильященко Виринея Юрьевна, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4 – Физическая химия.

Официальный оппонент:
кандидат химических наук,
ведущий научный сотрудник
лаборатории каталитических процессов,
Федерального государственного бюджетного
учреждения науки Институт структурной
макрокинетики и проблем материаловедения
им. А.Г. Мержанова российской академии наук
142432, Московская обл., г. Черноголовка,
у. Академика Осипьяна, д. 8
тел. 8 (49652) 46496, e-mail: borsch@ism.ac.ru

Борщ Вячеслав
Николаевич

«01» октября 2026 года.

Подпись ведущего научного сотрудника ИСМАН,
кандидата химических наук Борща В.Н.

ЗАВЕРЯЮ

Ученый секретарь ИСМАН, к.т.н.



Е.В.Петров