ЗАКЛЮЧЕНИЕ ДИССЕРТАЦИОННОГО СОВЕТА 24.1.108.01, СОЗДАННОГО НА БАЗЕ ФЕДЕРАЛЬНОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО БЮДЖЕТНОГО УЧРЕЖДЕНИЯ НАУКИ «ФЕДЕРАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ЦЕНТР ПРОБЛЕМ ХИМИЧЕСКОЙ ФИЗИКИ И МЕДИЦИНСКОЙ ХИМИИ РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК», ПО ДИССЕРТАЦИИ

НА СОИСКАНИЕ УЧЕНОЙ СТЕПЕНИ КАНДИДАТА НАУК

аттестационное дело № _____

решение диссертационного совета от « 21» октября 2026 г., протокол №16.

О присуждении Ильященко Виринее Юрьевне, гражданство РФ, ученой степени кандидата химических наук.

Диссертация «Биомиметическое окисление воды в присутствии многоядерных комплексов рутения» по специальности 1.4.4. Физическая химия (химические науки) принята к защите 20 мая 2026 года (протокол заседания № 4) диссертационным советом 24.1.108.01, созданным на базе Федерального государственного бюджетного учреждения науки Федеральный исследовательский центр проблем химической физики и медицинской химии Российской академии наук (ФИЦ ПХФ и МХ РАН), подведомственного Министерству науки и высшего образования РФ: 142432, Московская область, г. Черноголовка, пр. академика Семенова, д. 1 (адрес сайта http://www.icp-ras.ru), диссертационный совет утверждён приказом Минобрнауки РФ о создании от 11.04.2012 г. № 105/НК.

Соискатель Ильященко Виринея Юрьевна, 19.02.1995 года рождения, в 2018 году окончила Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова» (МГУ) по направлению подготовки 04.05.01 «Фундаментальная и прикладная химия», в 2022 году окончила аспирантуру МГУ по направлению подготовки 1.4.4. «Физическая химия (химические науки)». Во время подготовки диссертации работала в ФИЦ ПХФ и МХ РАН в должности инженера, затем младшего научного сотрудника группы кинетики кластерных превращений отдела кинетики и катализа. В настоящее время работает младшим научным сотрудником группы кинетики кластерных превращений отдела кинетики и катализа ФИЦ ПХФ и МХ РАН.

Диссертация выполнена в группе кинетики кластерных превращений отдела кинетики и катализа ФИЦ ПХФ и МХ РАН.

Научный руководитель – доктор химических наук, главный научный сотрудник Джабиев Таймураз Савельевич, заведующий группой кинетики

кластерных превращений отдела кинетики и катализа ФИЦ ПХФ и МХ РАН.

Официальные оппоненты:

1) Клюев Михаил Васильевич, доктор химических наук, профессор, Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Ивановский государственный университет», профессор кафедры фундаментальной и прикладной химии;

2) Борщ Вячеслав Николаевич, кандидат химических наук, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения им. А.Г. Мержанова Российской академии наук (ИСМАН РАН), заведующий лабораторией каталитических процессов, ведущий научный сотрудник.

Ведущая организация – Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля Российской академии наук (ИБХФ РАН), в своем положительном отзыве, подписанном главным научным сотрудником, заведующим лабораторией «Солнечных фотопреобразователей» Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института биохимической физики им. Н.М. Эмануэля Российской академии наук доктором физико-математических наук Шевалеевским Олегом Игоревичем и утвержденном доктором химических наук, профессором, директором Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института биохимической физики им. Н.М. Эмануэля Российской академии наук Курочкиным Игорем Николаевичем, указали, что «…научная новизна заключается в разработке и синтезе высокоактивных каталитических систем для реакции окисления воды в ИФС, а также применении принципов многосубстратных процессов в координационной сфере полиядерных комплексов. Практическая значимость работы состоит в синтезе ряда новых неорганических соединений рутения с литиевыми противокатионами, свойства которых имеют перспективное значение для создания фотокаталитических систем преобразования световой энергии в химическую <...> Работа полностью соответствует критериям, в т.ч. п. 9-14 Положения о присуждении ученых степеней, утвержденного Постановлением Правительства РФ N 842 от 20 сентября 2013 г., в текущей редакции, паспорту специальности 1.4.4 Физическая химия в пп. 3, 9 и 12, а ее автор заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4 Физическая химия (химические науки)».

Соискатель имеет 8 опубликованных работ (общим объёмом 39 страниц) по

теме диссертации, в том числе 8 в рецензируемых научных изданиях, рекомендуемых ВАК РФ и относящихся к категориям К1 и К2, а также 14 тезисов докладов в материалах конференций всероссийского и международного уровней. Все работы процитированы в тексте диссертации, недостоверные сведения об опубликованных работах отсутствуют.

Наиболее значимые научные работы по теме диссертации:

1. **Ильященко В.Ю.**, Джабиева З.М., Савиных Т.А., Авдеева Л.В., Джабиев Т.С. Неорганический рутениевый катализатор фотоиндуцированного окисления воды в искусственном фотосинтезе // Химия высоких энергий. – 2022. – Т. 56. – № 1. – С. 45–49.

2. **Ткаченко В.Ю. (Ильященко В.Ю.)**, Джабиева З.М., Шилов Г.В., Авдеева Л.В., Добрыгин В.В., Джабиев Т.С. Синтез и кристаллическая структура биядерного нитридного комплекса рутения с литиевыми противокатионами – предкатализатора реакции окисления воды в искусственном фотосинтезе // Журнал неорганической химии. – 2021. – Т. 66. – № 3. – С. 350–357.

3. Джабиев Т.С., **Ткаченко В.Ю. (Ильященко В.Ю.)**, Джабиева З.М., Авдеева Л.В., Добрыгин В.В. Механизм реакции окисления воды соединениями церия(IV), катализированной октаядерным кластером рутения // Журнал физической химии. – 2020. – Т. 94. – № 7. – С. 989–993.

4. Dzhabieva Z.M., Shilov G.V., Avdeeva L.V., Dobrygin V.V., **Tkachenko V.Yu. (Iliashchenko V.Yu.)**, Dzhabiev T.S. Biomimetic water oxidation catalyzed by a binuclear ruthenium (IV) nitrido-chloride complex with lithium counter-cations // Biomimetics. – 2020. – Vol. 5. – № 1. – P. 3.

5. **Ткаченко В.Ю. (Ильященко В.Ю.)**, Джабиева З.М., Ткаченко Л.И., Авдеева Л.В., Джабиев Т.С. Редокс-реакция биядерного оксохлоридного комплекса рутения(IV) с литиевыми противокатионами в окислении воды // Электрохимия. – 2020. – Т. 56. – № 7. – С. 659–665.

6. Джабиева З.М., **Ткаченко В.Ю. (Ильященко В.Ю.)**, Джабиев Т.С. Фотостимулированное окисление воды, катализированное четырехядерным комплексом рутения с литиевым противокатионом // Химия высоких энергий. – 2017. – Т. 51. – № 3. – С. 230–233.

7. Джабиева З.М., Шилов Г.В., **Ткаченко В.Ю. (Ильященко В.Ю.)**, Авдеева Л.В., Джабиев Т.С. Синтез, структурная организация и каталитические свойства в реакции окисления воды комплекса рутения(IV) $Li_8Ru_2OCl_{14}$ // Журнал неорганической химии. – 2016. – Т. 61. – № 6. – С. 688–694.

8. Джабиева З.М., Авдиенко О.П., Антонова Ю.И., **Ткаченко В.Ю. (Ильященко В.Ю.)**, Джабиев Т.С. Концертное окисление воды четырех- и восьмиядерными кластерами рутения(IV) // Журнал физической химии. – 2015. – Т. 89. – № 10. – С. 1578-1582.

В вышеперечисленных работах представлены экспериментальные данные по синтезу новых высокоактивных неорганических полиядерных комплексов рутения(IV) с кислородными и азотными мостиками и литиевыми противокатионами, а также характеристики их молекулярной и кристаллической структуры; установлены зависимости между структурой комплексов, их концентрацией в растворе и каталитической активностью в реакциях химического и фотоиндуцированного окисления воды; выявлены физико-химические и супрамолекулярные закономерности концертного многоэлектронного окисления воды в координационной сфере рутениевых кластеров; предложены способы применения полученных каталитических систем в качестве функциональных химических моделей природной Фотосистемы II для процессов искусственного фотосинтеза.

Автореферат полностью отражает содержание диссертации.

На диссертацию и автореферат поступило 7 отзывов, все положительные.

В отзыве главного научного сотрудника, заведующего лабораторией управляемого фотобиосинтеза ИФР РАН, доктора биологических наук, члена-корреспондента РАН Аллахвердиева Сулеймана Ифхан-оглы есть комментарии: «Из текста автореферата предполагается промежуточное образование молекулы оксозона O_4. Хотелось бы уточнить, рассматривались ли альтернативные пути, исключающие стадию образования столь нестабильного интермедиата?».

В отзыве профессора кафедры химии ФГБОУ ВО «ЛГТУ», доктора химических наук Калмыковой Елены Николаевны и доцента кафедры химии, директора Металлургического института ФГБОУ ВО «ЛГТУ», кандидата химических наук Дергуновой Елены Сергеевны есть 2 замечания: «1) Как преодолеть технологический барьер между лабораторным синтезом высокостабильных полиядерных кластеров рутения с литиевыми противокатионами и их промышленным производством? 2) В работе показано, что истинными катализаторами являются не исходные биядерные комплексы, а самоорганизующиеся тетра- и октаядерные кластеры рутения. Вопрос заключается в управлении этим процессом: как точно контролировать условия агрегации (pH, концентрацию, температуру) для направленного синтеза исключительно наиболее

активных ядер заданного размера и предотвращения образования неактивных побочных форм?».

В отзыве заведующего Лабораторией стереохимии сорбционных процессов ИНЭОС РАН им. А.Н. Несмеянова, доктора химических наук Любимова Сергея Евгеньевича есть комментарий: «В тексте указано, что высокая каталитическая активность комплексов с литиевыми противокатионами обусловлена их структурной прочностью и затруднением разрушения мостиковой связи Ru-O-Ru. Было бы интересно узнать, подтверждается ли данное предположение какими-либо квантово-химическими расчетами энергий активации или прочности связей в зависимости от природы окружения катиона, или данный вывод сделан исключительно на основании рентгеноструктурных и электрохимических данных?».

В отзыве заведующего лабораторией селективного окислительного катализа ИОХ им. Н.Д. Зелинского РАН, доктора химических наук, профессора РАН Брылякова Константина Петровича есть несколько замечаний: «1) Имеет место терминологическая путаница. Так, например, в выводе 3 в одном и том же предложении читаем «...описывается законом бимолекулярной реакции... <описывается законом реакции четвёртого порядка». Это не просто две различные классификации, но и разные понятия: бимолекулярность — характеристика элементарного акта химического превращения, а не кинетического закона. 2) В Научной новизне и Выводе 3 речь идёт об экспериментальном наблюдении, в соответствии с которым при концентрации [Ru] выше некоторой пороговой скорость реакции окисления воды описывается кинетическим законом четвёртого порядка. Здесь есть разночтение: в Новизне этот порог равен $4.4 \cdot 10^{-4}$ М, а в Выводах более или равно $4.4 \cdot 10^{-4}$ М. 3) Наблюдения зависимостей четвёртого порядка для кинетических кривых очень редки и поэтому заслуживают хотя бы минимального обсуждения. Однако в автореферате таковое отсутствует полностью — о четвёртом порядке говорится лишь в Новизне и Выводах. 4) В целом можно констатировать, что автореферат несколько перегружен иллюстративным материалом; возможно, лучше было бы сократить число рисунков, уделив при этом больше внимания обсуждению результатов».

В отзыве заведующего лабораторией кинетики механохимических и свободно-радикальных процессов им. В.В. Воеводского ФИЦ ХФ РАН, главного научного сотрудника, доктора химических наук Кокорина Александра Ивановича

есть три замечания: «1) При хорошем оформлении работы, подписи к некоторым рисункам слишком короткие, без достаточной детализации условий среды, температуры и т. п., приходится их искать в тексте. 2) Исследуемые комплексы обозначены не вполне удачно. Они называются кратко то либо греческими цифрами, то сокращенно буквами. Хотелось бы видеть единообразие в сокращениях. 3) Названия некоторых комплексов очень длинные, а кратких названий нет. Кроме того, в автореферате на стр. 9, рис. 2 и стр. 10, рис. 5 приведены константы k_2 и k_4, а описание этих констант не дается».

В отзыве главного научного сотрудника Института перспективных материалов и технологий НИУ «Московский институт электронной техники» (МИЭТ), доктора технических наук Громова Дмитрия Геннадьевича есть три замечания: «1) В автореферате не уделено внимания описанию методик каталитических и фотокаталитических исследований, что вынуждало обращаться непосредственно к тексту диссертации; 2) При автореферате местами не хватает поясняющих и промежуточно подытоживающих заключений относительно проведенных исследований и достигнутых результатов, что также вынуждало обращаться непосредственно к тексту диссертации; 3) Рисунки и, самое главное, числовые значения и подписи на осях в печатной версии автореферата очень мелкие, что затрудняет их восприятие».

В отзыве старшего научного сотрудника Лаборатории ХИТ АО «АВЭКС», кандидата химических наук Рустамовой Елены Гасановны есть два замечания: «1) В автореферате достаточно подробно представлены циклические вольтамперограммы только для комплекса (2) ($Li_4Ru_2OCl_{10}$) (рис. 11-13), тогда как для других комплексов аналогичные данные отсутствуют. Чем это обусловлено? 2) В тексте автореферата встречаются отдельные опечатки и погрешности оформления, не влияющие на содержание работы».

Диссертационный совет решил, что на все поступившие замечания Ильященко В.Ю. дала полные и исчерпывающие ответы.

Выбор официальных оппонентов обоснован их высокой квалификацией и научными достижениями в области физической химии. Основными областями научных интересов оппонента Клюева Михаила Васильевича, доктора химических наук, профессора, являются физическая химия и катализ, включая разработку, синтез и исследование структурных и каталитических свойств металлокомплексных систем и полиядерных соединений переходных металлов в окислительно-восстановительных процессах. Оппонент Борщ Вячеслав

Николаевич, кандидат химических наук, является высококвалифицированным специалистом в области физической химии каталитических процессов, кинетики и механизмов реакций многоэлектронного переноса, а также направленного синтеза эффективных каталитических систем. Выбор Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института биохимической физики им. Н.М. Эмануэля Российской академии наук (ИБХФ РАН) в качестве ведущей организации обоснован значительными достижениями его сотрудников в области физической химии в части исследования механизмов биомиметического и фотокаталитического преобразования световой энергии в химическую, разработки систем искусственного фотосинтеза и конструирования новых высокоактивных катализаторов окисления воды.

Диссертационный совет отмечает, что на основании выполненных соискателем исследований:

разработаны новые эффективные синтетические подходы, позволяющие осуществлять направленный гомогенный синтез стабильных неорганических полиядерных комплексов рутения(IV) с кислородными и азотными мостиками, содержащих Li^+ противокатионы;

предложен оригинальный метод модификации структуры катализаторов путем введения громоздких полиоксометаллатных лигандов типа γ-Кеггин (γ-$SiW_{10}O_{36}$), выступающих в роли неорганического апофермента, и полной замены традиционных катионов щелочных металлов на катионы лития, что обеспечивает увеличение стабильности катализатора и повышение каталитической активности систем;

показано методами электронной спектроскопии и ESI-масс-спектрометрии сохранение структуры тетраядерных комплексов рутения с полиоксометаллатными лигандами в растворе;

обоснован восьмиэлектронный механизм фотоиндуцированного окисления воды персульфатом калия в присутствии фотосенсибилизатора bpy_3RuCl_2 и четырехъядерного комплекса $Li_{10}[\{Ru_4(\mu\text{-}O)_4(\mu\text{-}OH)_2(H_2O)_4\}\cdot(\gamma\text{-}SiW_{10}O_{36})_2]\cdot 10H_2O$.

Теоретическая значимость исследований подтверждается тем, что:

обосновано протекание многоэлектронных механизмов (четырех- и восьмиэлектронного) окисления воды в координационной сфере полиядерных кластеров рутения(IV), следующее из кинетического анализа порядков реакций по катализатору и окислителю в широком диапазоне концентраций реагентов, а также термодинамического анализа стандартных редокс-потенциалов интермедиатов;

выявлена взаимосвязь между редокс-потенциалами ($E_{1/2}$) каталитических комплексов, природой катиона и кинетикой реакций выделения кислорода;

создана полная неорганическая функциональная модель марганцевого кофактора фотосистемы II природного фотосинтеза, на основе четырехъядерного полиоксометалатного лиганда (γ-$SiW_{10}O_{36}$), который выполняет роль защитного белкового апофермента и обеспечивает высокий для гомогенных систем квантовый выход (29%) и число оборотов катализатора (475) в реакции фотокаталитического окисления воды.

Значение полученных соискателем результатов исследования для практики подтверждаются тем, что:

разработан подход к получению высокоэффективных каталитических систем последнего поколения, сочетающий преимущества стабильных неорганических лигандов, прочных мостиков (азотного и кислородного) и стабилизирующего эффекта литиевых противокатионов;

показано увеличение каталитической активности и стабильности гомогенных систем (достижение частоты оборотов 0.38 c^{-1} и числа оборотов 360 для нитридных комплексов), на порядок превышающих показатели известных аналогов с лабильными органическими лигандами;

Оценка достоверности результатов исследования выявила:

результаты, полученные с использованием широкого набора современных независимых физико-химических методов, включая рентгеноструктурный анализ (РСА), циклическую вольтамперометрию (ЦВА), хромато-масс-спектрометрию методом электроспрей-ионизации (ESI), ИК-спектроскопию, термогравиметрический (ТГА) и волюмометрический анализ, согласуются между собой; а также имеется качественное и количественное согласие полученных в диссертационной работе данных по высокой устойчивости, каталитической активности и супрамолекулярной стабильности полиядерных неорганических кластеров рутения(IV) с базовыми модельными положениями теории Маркуса и экспериментальными данными, представленными в авторитетных независимых литературных источниках.

Сделанные выводы четко сформулированы и обоснованы, полностью соответствуют результатам проведенных экспериментов.

Личный вклад соискателя заключается в участии в постановке задач исследования, в проведении анализа литературных данных, в планировании и

проведении экспериментов по получению литиевых солей многоядерных комплексов рутения (IV), исследованию их физико-химических свойств и каталитической активности в реакциях химического и фотокаталитического разложения воды. Автор принимал активное участие в обсуждении и оформлении полученных результатов, подготовке научных статей к публикации и апробации научного исследования.

В ходе защиты было высказано критическое замечание о том, что предположение о промежуточном образовании оксозона в процессе окисления воды в координационной сфере рутениевых кластеров требует дополнительного обоснования. Соискатель Ильященко В.Ю. согласилась с замечанием.

На заседании 21 октября 2026 года диссертационный совет принял решение присудить Ильященко Виринее Юрьевне учёную степень кандидата химических наук за решение научной задачи по установлению физико-химических закономерностей при создании эффективных кластерных катализаторов фотоиндуцированного окисления воды, заключающихся в выявлении влияния их состава, строения, и супрамолекулярной структуры на механизм реакции образования кислорода.

При проведении тайного голосования диссертационный совет в количестве 16 человек, из них 4 доктора наук по специальности 1.4.4. Физическая химия, участвовавших в заседании, из 22 человек, входящих в состав совета, проголосовали: за присуждение ученой степени – 16, против присуждения ученой степени -0, недействительных бюллетеней - 0.

21.10.2026

Председатель диссертационного совета
д.х.н., профессор _____ /А.Ф. Шестаков/

Ученый секретарь диссертационного совета
д.х.н. _____ / Г.И. Джардималиева/