

Ильященко Виринея Юрьевна

БИОМИМЕТИЧЕСКОЕ ОКИСЛЕНИЕ ВОДЫ В ПРИСУТСТВИИ
МНОГОЯДЕРНЫХ КОМПЛЕКСОВ РУТЕНИЯ

Специальность 1.4.4. Физическая химия

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание учёной степени
кандидата химических наук

Черноголовка – 2026

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки
Федеральный исследовательский центр проблем химической физики и медицинской
химии Российской академии наук (ФИЦ ПХФ и МХ РАН)

Научный руководитель:

Джабиев Таймураз Савельевич
доктор химических наук

Официальные оппоненты:

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

Борщ Вячеслав Николаевич
кандидат химических наук, Федеральное
государственное бюджетное учреждение
науки Институт структурной макрокинетики
и проблем материаловедения Российской
академии наук, ведущий научный сотрудник

Ведущая организация:

Федеральное государственное бюджетное
учреждение науки Институт биохимической
физики имени Н.М. Эмануэля Российской
академии наук (ИБХФ РАН), г. Москва

Защита состоится «21» октября 2026 г. в 10 часов 30 минут на заседании диссертационного
совета 24.1.108.01 при Федеральном государственном бюджетном учреждении науки
Федеральном исследовательском центре проблем химической физики и медицинской
химии Российской академии наук по адресу: 142432 г. Черноголовка, пр. академика Н.Н.
Семенова, д. 1, актовый зал корпуса общего назначения.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Федерального государственного
бюджетного учреждения науки Федерального исследовательского центра проблем
химической физики и медицинской химии Российской академии наук по адресу: 142432 г.
Черноголовка, пр. академика Н.Н. Семенова, д. 1 и на сайте <https://icp-ras.ru/deyatelnost/dissertacionnye-sovety/postupivshie-dissertacii/>.

Автореферат разослан «__» _____ 2026 г.

Ученый секретарь
Диссертационного совета 24.1.108.01
доктор химических наук

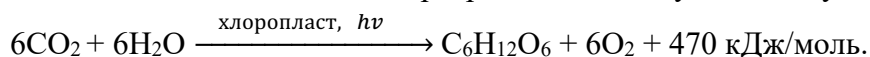
Джардималиева Г.И.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

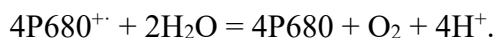
Актуальность темы исследования. Одной из важнейших задач 21 века является создание стабильного источника чистой энергии. В настоящее время большая его часть состоит из ископаемого топлива на основе углерода, что ведет к серьезным экологическим проблемам – загрязнению окружающей среды, накоплению углекислого газа в атмосфере и, как следствие, парниковому эффекту. Все это повышает интерес к альтернативным, экологически чистым источникам энергии, которые смогут удовлетворить потребности будущих поколений. Одной из таких альтернатив является солнечная энергия, ведь Солнце каждый час снабжает Землю количеством энергии, которое превышает величину, потребляемую человечеством в течение целого года.

Один из многообещающих путей преобразования солнечной энергии – биомиметическая утилизация, основанная на возможности фотоиндуцированного разложения воды на кислород и водород, т.е. так называемый «искусственный фотосинтез» (ИФС). В отличие от быстро развивающегося фотоэлектрического направления (солнечные батареи разных типов) биомиметический метод пока далек от практического использования, однако исследования в этой области во всем мире идут целенаправленно и широко.

В ИФС наиболее трудной стадией процесса является реакция многоэлектронного окисления воды одноэлектронными окислителями по аналогии с тем, как это осуществляет Природа в окислительном фотосинтезе ферментом вода:пластохинон-оксидоредуктаза. В этом холоферменте на белковом апоферменте, состоящем из полипептидов D1 и D2, закреплен марганцевый кофактор (Mn_4CaO_5), который выполняет роль аккумулятора фотогенерированных дырок, способных окислить четырехэлектронно две молекулы воды в концертном процессе с выделением молекулы кислорода, и использованием восстановительных эквивалентов из воды для превращения молекулы CO_2 в углеводы:



В природном фотосинтезе окислителями являются катион-радикалы $P680^{+ \cdot}$, а катализатором реакции окисления воды служит марганцевый кофактор (Mn_4CaO_5), в координационной сфере которого образуется молекула O_2 по реакции:



В ИФС вместо марганца эту роль могут выполнять такие переходные металлы, как железо, никель, кобальт, включая рутений.

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, эффективные катализаторы и знание механизма действия ИФС.

Степень разработанности темы исследования. Многолетний опыт работы с кластерными катализаторами различной степени агрегации (на основе ионов марганца, кобальта, рутения и др.) убедил нас в том, что успеха можно добиться только при использовании устойчивых в реакционной среде кластеров переходных металлов.

Среди молекулярных систем наибольшую перспективность показали рутениевые комплексы, поскольку они обладают широким спектром состояний окисления и в их

присутствии можно осуществлять важные селективные реакции превращения субстрата в продукты реакции, также, как это наблюдается в растительном фотосинтезе с использованием катализатора Mn_4CaO_5 .

В настоящее время известно около двухсот рутениевых комплексов, как моно-, би-, так и многоядерных. Детальное изучение механизма реакции окисления воды, катализируемое этими комплексами, показало невысокую активность этих катализаторов, связанную с наличием органических лигандов, которые обычно окисляются значительно быстрее, чем вода. Кроме того, стабильность этих катализаторов низка из-за лабильности связи $Ru-O-Ru$, которая приводит к разрушению катализатора.

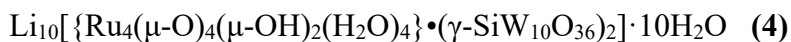
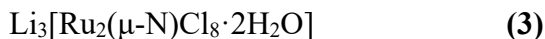
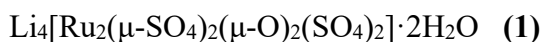
Учитывая вышеперечисленные недостатки таких комплексов, требуется продолжение исследований и новые подходы для создания эффективных каталитических систем, используемых в реакции фотокаталитического окисления воды.

Цели и задачи работы. Целью научной квалификационной работы является изучение функциональных химических моделей марганцевого кофактора оксидазы фотосистемы II ($Mn-co$) природного фотосинтеза, окисляющего воду до кислорода, на основе литиевых солей многоядерных комплексов рутения (IV).

Задачи, поставленные в работе:

1. Разработка эффективных синтетических подходов, позволяющих осуществлять направленный синтез рутениевых комплексов.

2. Синтез неорганических комплексов рутения (IV) с литиевыми противокатионами:



и исследование строения методом РСА и физико-химических свойств.

3. Изучение реакции восстановления биядерных комплексов при стехиометрическом окислении воды с образованием O_2 спектрофотометрическим и электрохимическим методами, определение порядков реакции по катализатору и окислителю, определение оптимальных условий реакции.

4. Изучение волюмометрическим методом кинетики и механизма реакции окисления воды церийаммонийнитратом $(NH_4)_2Ce(NO_3)_6$ - $Ce(IV)$, катализированной этими комплексами;

5. Фотокаталитическое окисление воды персульфатом калия $K_2S_2O_8$ в присутствии фотосенсибилизатора $(bpy)_3RuCl_2 \cdot 6H_2O$ и катализатора - четырёхъядерного комплекса рутения $Li_{10}[\{Ru_4(\mu-O)_4(\mu-OH)_2(H_2O)_4\} \cdot (\gamma-SiW_{10}O_{36})_2] \cdot 10H_2O$ при облучении квантами видимого света.

6. Изучение кинетики и механизма реакции окисления воды от концентрации катализатора, окислителя и фотосенсибилизатора.

7. Оценка эффективности катализаторов в реакции окисления воды в ИФС (число оборотов катализатора TON за время реакции, выход кислорода Q_{O_2} и квантового выхода фотогенерированного кислорода Φ_{O_2}).

Научная новизна. Научная новизна связана как с разработкой новых образцов высокоактивных каталитических систем для реакции окисления воды в ИФС, так и с

использованием разработанных принципов многосубстратных концертных процессов в координационной сфере полиядерных комплексов переходных металлов.

Впервые были разработаны и реализованы подходы для синтеза эффективных рутениевых комплексов.

Получены и структурно охарактеризованы предшественники катализаторов - биядерные комплексы рутения с О- и N- мостиками между ядрами рутения и Li^+ противокатионами.

Спектрофотометрическим методом установлено, что кинетика восстановления рутениевых комплексов координированными молекулами воды с образованием O_2 в отсутствие экзогенного окислителя при $[\text{Ru}] = 1 \cdot 10^{-4} \text{ М}$ и комнатной температуре описывается законом бимолекулярной реакции, с повышением $[\text{Ru}] \geq 4.4 \cdot 10^{-4} \text{ М}$ – законом реакции четвертого порядка, с образованием тетраядерных и октаядерных кластеров соответственно. ESI-масс-спектрометрическим методом подтверждено образование тетраядерных и октаядерных кластеров рутения.

Реализован оригинальный подход, связанный с заменой традиционно используемых катионов K^+ , Na^+ , Rb^+ на Li^+ , повышающий эффективность катализаторов. Методом ЦВА исследован механизм его действия.

Замена кислородного мостика между атомами рутения на азотный в комплексах, приводит к повышению активности и стабильности катализатора ($\text{TON} = 357$) по сравнению с комплексами **1** и **2** ($\text{TON} = 180$ и 260) соответственно.

Установлено, что механизм окисления воды в присутствии фотосенсибилизатора $(\text{bpy})_3\text{RuCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, акцептора электронов персульфата калия $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ и четырехядерного комплекса рутения $\text{Li}_{10}[\{\text{Ru}_4(\mu\text{-O})_4(\mu\text{-OH})_2(\text{H}_2\text{O})_4\} \cdot (\gamma\text{-SiW}_{10}\text{O}_{36})_2] \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ восьмиелектронный, который происходит, как мы предполагаем, с образованием оксозона O_4 , который быстро (за 1 микросекунду) распадается на 2 молекулы O_2 , как и при химическом окислении воды ионами Ce^{4+} , изученном ранее.

Теоретическая и практическая значимость. Значимость данной работы состоит в синтезе ряда новых неорганических комплексов рутения с О-, N-мостиками и Li^+ противокатионами, активность которых на порядок выше, чем у комплексов с органическими лигандами.

Проведено систематическое исследование структуры, свойств и реакционной способности синтезированных комплексов-катализаторов нового поколения в будущих преобразователях световой энергии.

Получены новые знания о механизме сложного внутрикластерного процесса окисления воды. Практическая значимость состоит в создании в будущем фотокаталитических преобразователей световой энергии в химическую энергию.

Методология и методы исследования. Основные этапы работы состоят в синтезе и исследовании новых неорганических комплексов рутения с $\mu\text{-O}$ и $\mu\text{-N}$ мостиками между ядрами рутения и Li^+ противокатионами. Состав и строение комплексов определены элементным анализом и методом рентгеноструктурного анализа (РСА). Устойчивость комплексов определяли методами ИК- и электронной спектроскопии. Состав активных центров определяли методом ESI-масс-спектрометрии.

Для определения оптимальных условий реакции окисления воды в ИФС использовали методы циклической вольтамперометрии (ЦВА) и спектрофотометрического титрования.

Методом электронной спектроскопии изучена реакция восстановления комплекса координированными молекулами воды в отсутствие экзогенного окислителя.

Волюмометрическим и ESI-масс-спектрометрическим методами исследовали кинетику и механизм реакции окисления воды в ИФС, катализированной синтезированными комплексами в присутствии окислителей – $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$, $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$ и $\text{Br}_3\text{Ru}^{3+}$.

Положения, выносимые на защиту

1. Разработаны подходы синтеза неорганических рутениевых комплексов с кислородным и азотным мостиками и литиевыми противокатионами, которые обеспечивают более высокую стабильность и активность в реакции окисления воды в искусственном фотосинтезе по сравнению с биядерными органическими комплексами.

2. Изучены три предшественника катализаторов реакции окисления воды для ИФС $\text{Li}_4[\text{Ru}_2(\mu\text{-SO}_4)_2(\mu\text{-O})_2(\text{SO}_4)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Li}_8\text{Ru}_2\text{OCl}_{14}$, $\text{Li}_3[\text{Ru}_2(\mu\text{-N})\text{Cl}_8 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$. Показано, что активные кластерные катализаторы, образующиеся из этих комплексов при их самоорганизации в более крупные тетра- и октаядерные нанокластеры, осуществляют четырех- и восьмиэлектронные процессы окисления воды экзогенными окислителями.

3. Четырехядерный комплекс рутения с полиоксометаллатными лигандами $\text{Li}_{10}[\{\text{Ru}_2(\mu\text{-O})_4(\mu\text{-OH})_2(\text{H}_2\text{O})_4\} \cdot (\gamma\text{-SiW}_{10}\text{O}_{36})_2] \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ представляет собой полную функциональную химическую модель природного фермента вода:пластохинон-оксидоредуктаза, в которой полиоксометаллат является апоферментом, к которому прикреплен кофермент – кластер переходного металла рутения, в координационной сфере которого также осуществляется восьмиэлектронное окисление воды.

4. Экспериментальные данные показывают, что реальные процессы окисления воды в координационной сфере рутениевых кластеров не ограничиваются образованием одной молекулы кислорода, а происходят более многоэлектронные процессы с образованием короткоживущего O_4 , который быстро (за 10^{-6} секунду) распадается на две молекулы кислорода, определяемые экспериментально. Получены новые сведения о фотокаталитической реакции окисления воды в ИФС. Понимание деталей сложного внутрикластерного концертного процесса в изученных катализаторах позволит переходить на аналогичные катализаторы с менее редкими и недорогими переходными металлами.

5. Изученный эффект Li^+ противокатиона и механизм его действия вносят дополнительную информацию о стабилизации комплекса, не давая разрушаться связи Ru-O-Ru, что позволяет создавать более эффективные катализаторы реакции окисления воды.

Цикло-вольтамперометрией показано, что редокс-потенциал $E_{1,2}$ у литиевой соли четырехядерного комплекса $\text{Li}_{10}[\{\text{Ru}_2(\mu\text{-O})_4(\mu\text{-OH})_2(\text{H}_2\text{O})_4\} \cdot (\gamma\text{-SiW}_{10}\text{O}_{36})_2] \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ выше, чем у его аналога $\text{Rb}_8\text{K}_2[\{\text{Ru}_4(\mu\text{-O})_4(\mu\text{-OH})_2(\text{H}_2\text{O})_4\} \cdot (\gamma\text{-SiW}_{10}\text{O}_{36})_2] \cdot 25\text{H}_2\text{O}$ с Rb^+ катионами, что также подтверждает повышенную стабильность и активность литиевой соли ($\text{TON} = 475$, выход кислорода $Q_{\text{O}_2} = 92\%$, квантовый выход $\Phi_{\text{O}_2} = 29\%$) по сравнению с рубидиевой солью аналогичного комплекса ($\text{TON} = 180$, выход кислорода $Q_{\text{O}_2} = 38\%$, квантовый выход $\Phi_{\text{O}_2} = 9\%$).

Личный вклад автора. Непосредственный вклад автора в диссертационную работу 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.

Автором проведен синтез многоядерных комплексов рутения (IV) и отдельных соединений, а также снятие кинетических кривых. Рентгеноструктурный анализ полученных комплексов выполнен к.х.н. Г.В. Шиловым (ФИЦ ПХФ и МХ РАН). Масс-спектрометрический анализ полученных комплексов проведен совместно с к.х.н. В.М. Мартыненко (ФИЦ ПХФ и МХ РАН). Исследование электрохимических свойств полученных комплексов проведено совместно с к.х.н. Л.И. Ткаченко (ФИЦ ПХФ и МХ РАН). Регистрация ИК-спектров проведена совместно с к.х.н. А.И. Карелиным (АЦКП ФИЦ ПХФ и МХ РАН).

Степень достоверности и апробации результатов. Структуры и поведение полученных комплексов подтверждаются рядом современных физико-химических методов анализа. Проверена воспроизводимость результатов исследования каталитической активности соединений. Достоверность полученных результатов подтверждается представленными первичными данными.

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

Структура и объем диссертации. Диссертация изложена на 155 страницах, включает введение, литературный обзор, экспериментальную часть, результаты и их обсуждение, выводы, список литературы (156 библиографических записей) и приложение. Текст проиллюстрирован 83 рисунками и 9 таблицами.

Во «**Введении**» обоснована актуальность темы диссертационной работы, приведены цели и задачи, научная новизна, теоретическая и практическая значимость работы, методология и методы исследований, сформулированы положения, выносимые на защиту, дана оценка личного вклада выполнения диссертационной работы автором, степени достоверности и апробации результатов.

В «**Литературном обзоре**» приведены современные представления о механизме окисления воды в природном фотосинтезе и функциональных химических моделях. Приведены стандартные окислительно-восстановительные потенциалы для реакции окисления воды до различных продуктов (O_4 , O_2 , O_3 , H_2O_2 и т.д.) при $pH = 0$. Обсуждена связь структуры комплекса с их каталитическими свойствами в реакции окисления воды, для создания в будущем эффективных преобразователей световой энергии в энергию химических связей. Рассмотрена информация о зависимости пути протекания реакции от pH среды.

В «**Экспериментальной части**» приведены методики синтеза промежуточных соединений и целевых многоядерных комплексов рутения с неорганическими лигандами а также их элементный анализ, описаны инструментальные методы исследования.

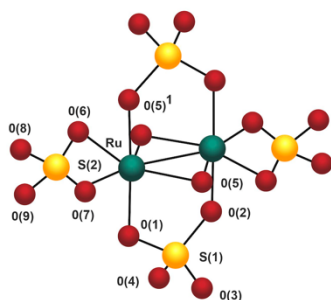
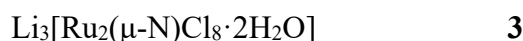
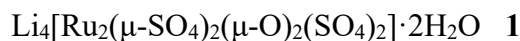
«Результаты и их обсуждение» состоят из четырех разделов, в которых представлены основные результаты и их обсуждение.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Для повышения стабильности и активности биядерных рутениевых комплексов были разработаны следующие подходы:

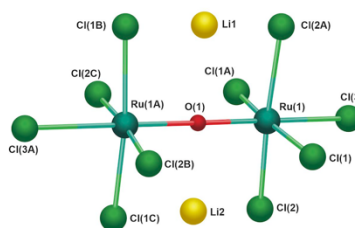
- Замена органических лигандов в комплексах на неорганические, включая полиоксометаллатные (ПОМ) лиганды;
- Замена кислородного мостика между ядрами рутения в комплексах на азотный;
- Использование литиевых противокатионов в комплексах.

Работа состоит из двух частей: моделирование кофермента и создание полной функциональной химической модели. В первой части работы был синтезирован ряд биядерных неорганических комплексов рутения – предшественников катализатора, строение которых представлено ниже:



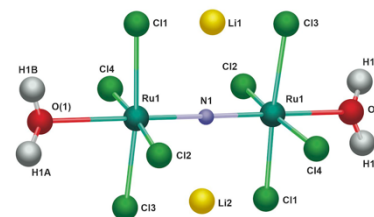
Ru-O = 2.42 Å

1



Ru-O = 1.86 Å

2

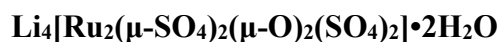


Ru-N = 1.71 Å

3

Показано, что связь Ru-O короче, чем у комплекса *cis,cis*[(bpy)₂Ru(OH₂)]₂O⁴⁺ и его многочисленных аналогов (Ru-O ≥ 3.7 Å). Это навело на мысль, что данные комплексы будут более устойчивы в реакции окисления воды.

I. Биядерный оксосульфатный комплекс рутения



В кислом растворе при комнатной температуре биядерный комплекс Ru(VI)-Ru(VI) в 3М H₂SO₄ медленно восстанавливается в комплекс Ru(III)-Ru(III). В электронном спектре поглощения комплекса (рис. 1, кр. 1) показаны убывь концентрации Ru(IV)-Ru(IV) при длинах волн 400 и 600 нм и появление полос поглощения комплекса Ru(III)-Ru(III) при λ = 356 и 480 нм.

Две изобестические точки при λ = 335 и 370 нм показывают, что в данном случае присутствуют только два комплекса Ru(IV)-Ru(IV) и Ru(III)-Ru(III), и степень окисления

каждого иона Ru меняется на единицу. Таким образом каждый биядерный комплекс Ru(IV)-Ru(IV) окисляет, казалось бы воду, до пероксида водорода по реакции:

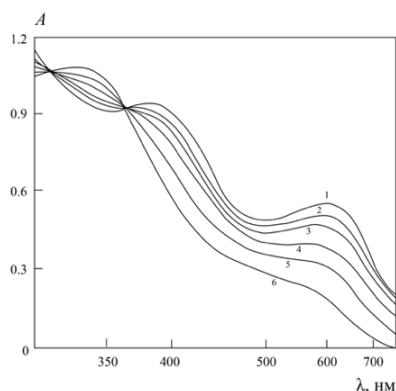
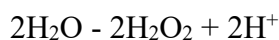


Рис. 1. Спектрофотометрическое восстановление комплекса Ru(IV)-Ru(IV) координированными молекулами воды. $[\text{I}] = 4.43 \cdot 10^{-4} \text{ M}$, 325 K, 3M H_2SO_4 . Время, мин: 1 - 0, 2 - 7, 3 - 20, 4 - 60, 5 - 120, 6 - 272

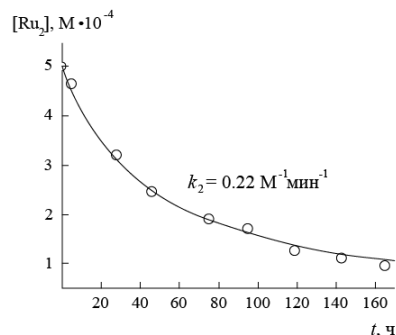
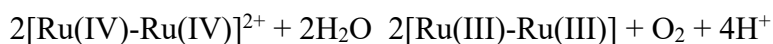


Рис. 2. Бимолекулярная кинетика восстановления биядерного комплекса Ru(IV) при стехиометрическом окислении воды. $[\text{I}] = 5 \cdot 10^{-4} \text{ M}$, 298 K, 3M H_2SO_4 .

Однако, исходный комплекс, имеющий всего две "дырки" окислить воду двухэлектронно, до H_2O_2 не может, т.к. редокс-потенциал пары Ru(IV)-Ru(IV)/Ru(III)-Ru(III) (1.24 В) значительно меньше редокс-потенциала пары $2\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2\text{O}_2$ (1.76 В), так что окисление воды должно идти по четырехэлектронному механизму, поскольку кинетика восстановления комплекса (рис. 2) описывается законом бимолекулярной реакции. То есть для осуществления реакции самовосстановления необходимо участие двух исходных комплексов:



ESI-масс-спектр (рис. 3) показывает набор масс-спектров катионов с различным числом молекул элюента (ацетона). Спектры расположены на расстояниях в 58 атомных единиц массы (а.е.м.) друг от друга. Самый легкий катион Ru_4O_6 с $m/z = 500$ а.е.м, имеет адамантано-подобную структуру (рис. 4), которая была доказана методом EXAFS [1].

Остальные молекулярные массы определяются по формуле $m/z = 500 + 58n$. Таким образом, структура комплекса $\text{Ru}_4\text{O}_6(\text{CH}_3\text{COCH}_3)_n$ вполне удовлетворительно объясняет полученные нами ранее кинетические данные о четырехэлектронном окислении воды при низких концентрациях исходного комплекса ($1 \cdot 10^{-5} \text{ M}$).

[1] Osman J.R., Cryaston J.A., Richens, D.T. Structure of Tetrameric Aqua Ruthenium(IV): an Investigation by Ruthenium K Edge EXAFS // Inorg. Chem. – 2009. – Vol. 37. – № 7. – P. 1665-1668.

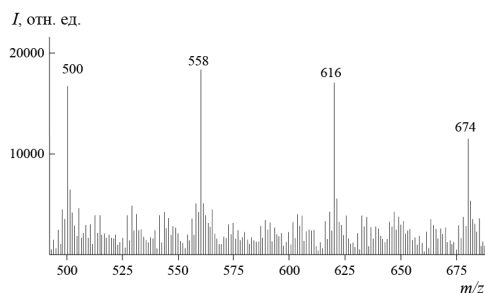


Рис. 3. Масс-спектр водного раствора восстановленного биядерного комплекса 1

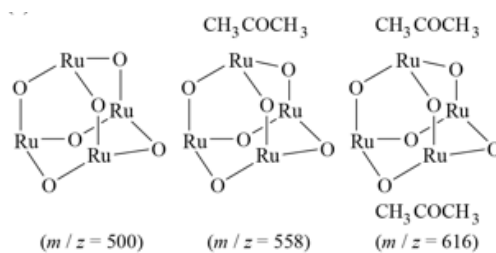


Рис. 4. Структуры тетраядерных адамантано-подобных кластеров с разным числом координированных молекул ацетона (0, 1 и 2)

При увеличении концентрации комплекса 1 к наблюдаемому процессу окисления воды добавляется второй канал, который при $[\text{Ru(IV)-Ru(IV)}] \geq 4 \cdot 10^{-3} \text{ M}$, становится основным. Рис. 5 построен для следующей реакции, с константой скорости реакции $k_4 = 8 \cdot 10^7 \text{ M}^{-3} \cdot \text{мин}^{-1}$:

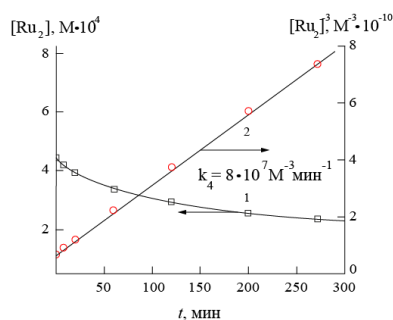
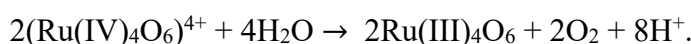


Рис. 5. Восстановление комплекса Ru(IV)-Ru(IV) (1) по реакции четвертого порядка. Кривая 1: ■ – эксперимент, сплошная – расчет, Прямая 2: • – линейная анаморфоза экспериментальной кривой 1. $[\text{I}] = 4.43 \cdot 10^{-3} \text{ M}$, 325 K, 3M H_2SO_4

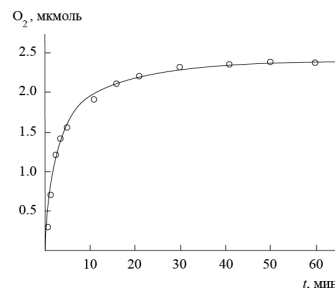


Рис. 6. Образование O_2 при восьмиэлектронном окислении воды октаядерными кластерами Ru_8O_{12} . $[\text{I}] = 8 \cdot 10^{-3} \text{ M}$, 298 K, 50 мл 3M H_2SO_4

В этом маршруте окисляются четыре молекулы воды восьмиэлектронно, предположительно до молекулы оксокона O_4 , которая быстро (за 1 микросекунду) распадается на две молекулы кислорода. Кинетика образования кислорода в 3M H_2SO_4 (рис. 6) описывается кинетическим законом реакции второго порядка. Это указывает на то, что стехиометрический коэффициент O_2 в элементарном внутрикластерном химическом акте равен двум.

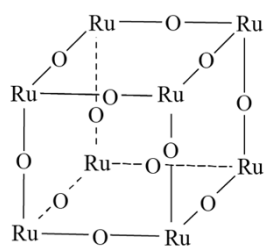


Рис. 7. Структура октаядерного кластера Ru_8O_{12} без лигандов

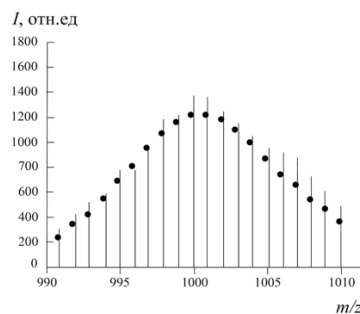


Рис. 8. Масс-спектр октаядерного комплекса без координированных молекул лигандов. | – эксперимент, точки – расчёт

Подтверждением образования октаядерного кластера (рис. 7) служит вид масс-спектра (рис. 8), характеризующий катион с молекулярной массой $m/z = 1000$. Самый легкий октаядерный комплекс Ru_8O_{12} по числу компонентов в масс-спектре и распределению интенсивности пиков имеет внешний вид, согласующийся с расчетным масс-спектром (точки на рис. 8).

Эффективность каталитической системы (рис. 9) достигает $\text{TON} = 166$, $\text{TOF} = 3.3$ мкмоль/мин.

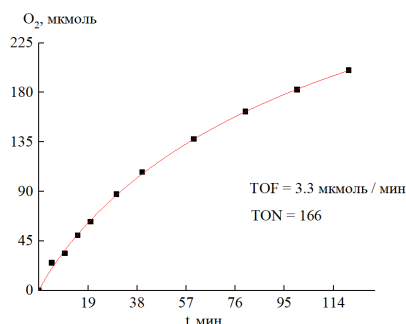


Рис. 9. Каталитическое окисление воды $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$ с образованием кислорода в присутствии комплекса [1].
[1] = 1.2 мкмоль, $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2/\text{Ru}=200$, 298.5 K, 45 мл, 1M H_2SO_4

II. Биядерный оксохлоридный кластер рутения $\text{Li}_4\text{Ru}_2\text{OCl}_{10}$

Методом электронной спектроскопии показано, что комплекс устойчив в сильноокислой среде (рис. 10).

Интенсивность полосы поглощения раствора комплекса при $\lambda = 400$ нм практически не изменяется в течение длительного времени, что указывает на сохранение биядерной структуры.

Изучение реакции восстановления димерного кластера $\text{Li}_4\text{Ru}_2\text{OCl}_{10}$ в кислых растворах методами ЦВА и спектрофотометрического титрования показывает, что в 0.5M растворе HCl образуется смешановалентного интермедиата $\text{Ru}(\text{IV})\text{-Ru}(\text{III})$ (рис. 11).

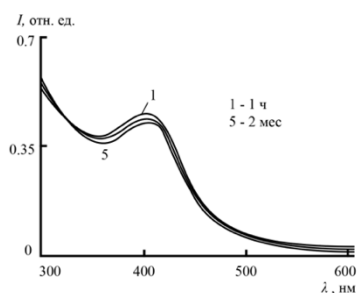


Рис. 10. Изменение спектра поглощения комплекса 2 в 2.5M HCl во времени

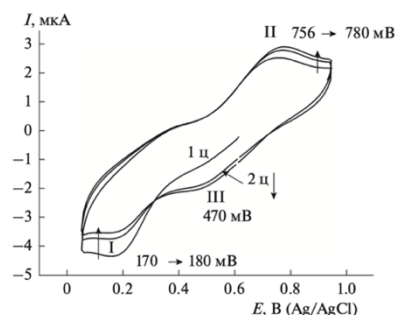


Рис. 11. ЦВА 0.52 мМ комплекса 2 в 0.5M HCl , 2M NaCl , $\nu=20$ Вс^{-1}

При повышении концентрации HCl до 2.0 M и выше исчезает характерный для промежуточного комплекса $\text{Ru}(\text{IV})\text{-Ru}(\text{III})$ пик ($E_k = 470$ мВ) и появляется более широкий пик при $E_k = 336$ мВ, соответствующий комплексу $\text{Ru}(\text{III})\text{-Ru}(\text{III})$ (рис. 12). При уменьшении

скорости сканирования потенциала до 5 мВ/с (рис. 13), разница в потенциалах окисления и восстановления ($E_a - E_k = 59$ мВ) соответствует одноэлектронному обратимому процессу.

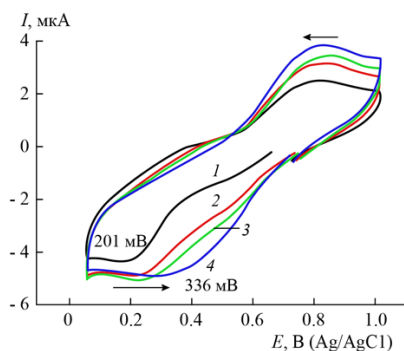


Рис. 12. Изменения ЦВА 0.52мМ комплекса **2** в 2М НСl в зависимости от времени: 1 – исходная, 2 – 1 ч 40 мин, 3 – 2 ч 40 мин, 4 – 19 ч 40 мин, $\nu = 20$ мВ/с.

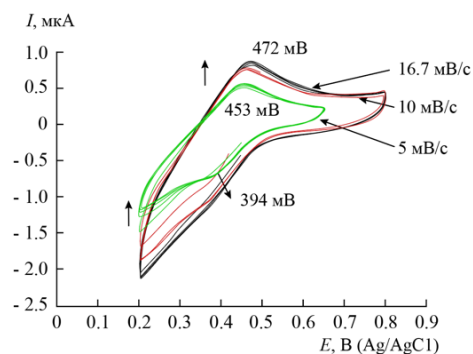


Рис. 13. ЦВА 0.5мМ комплекса **2** в 3М НСl при разных скоростях сканирования потенциала: 1 – 16.7, 2 – 10, 3 – 5 мВ/с

Кинетика восстановления комплекса **2** также описывается законом бимолекулярной реакции (рис. 14), что подтверждается масс-спектром тетраядерного комплекса рутения $[2\text{H}_2\text{O}\cdot\text{Ru}_4\text{O}_6(\text{OH})]^+$ (рис. 15).

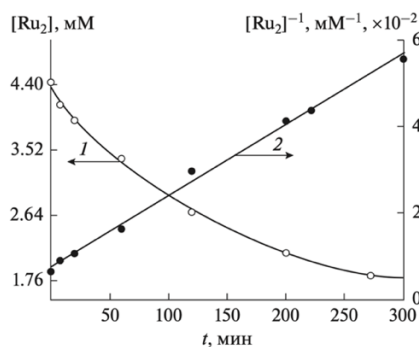


Рис. 14. Самовосстановление комплекса **2** водой в 3М НСl, $[2] = 4.43 \cdot 10^{-4}$ М, 80°C .
Кривая 1: $\circ$ – эксперимент, сплошная – расчет, Прямая 2: $\bullet$ – линейная анаморфоза экспериментальной кривой 1.

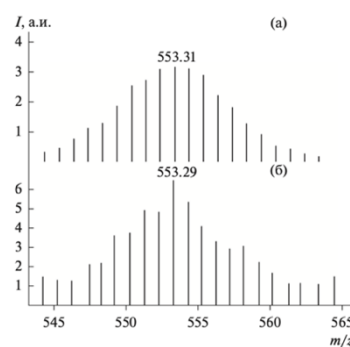


Рис. 15. Масс-спектр тетраядерного комплекса рутения $[2\text{H}_2\text{O}\cdot\text{Ru}_4\text{O}_6(\text{OH})]^+$
а: расчет, б: эксперимент

Скорость образования кислорода в присутствии комплекса **2** высокая ($\text{TOF} = 0.01$ ммоль/мин), число оборотов катализатора за 3 ч реакции $\text{TON} = 260$ по сравнению с K^+ и Rb^+ солями биядерных катализаторов (рис. 16).

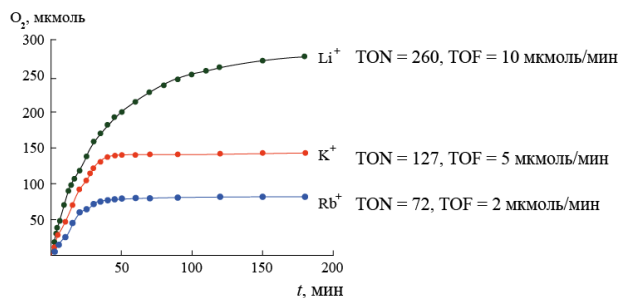


Рис. 16. Выход кислорода при окислении воды соединениями Се(IV) в присутствии катализатора с различными противокатионами. $[\text{kat}] = 1.1 \cdot 10^{-4}$ М, $[\text{ЦАН}] = 1.09 \cdot 10^{-2}$ М, 22°C , 10 мл 2.5М НСl

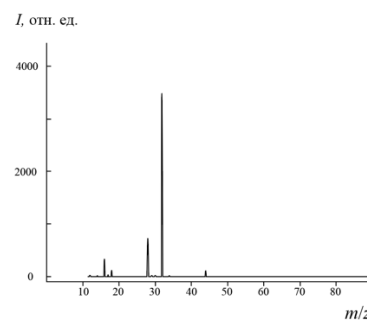


Рис. 17. Масс-спектр газообразных продуктов реакции

Высокая активность катализатора указывает на его более прочную структуру по сравнению с другими аналогичными рутениевыми системами. Масс-спектрометрический анализ газовой фазы показывает, что единственным продуктом реакции является O_2 (рис. 17).

III. Биядерный комплекс рутения с азотным мостиком и литиевым противокатионом $Li_3[Ru_2(\mu-N)Cl_8 \cdot 2H_2O]$

Возможность распада комплекса в кислом растворе маловероятна. Приведенные ИК-спектры исходного твердого комплекса и вещества, полученного выпариванием при комнатной температуре на роторном испарителе его раствора, выдержанного в течение 2 сут (рис. 18) показывают что полоса при $\nu_{ac} = 1075 \text{ см}^{-1}$, характерная для валентных колебаний связи $Ru-N-Ru$, присутствует в ИК-спектрах обоих веществ.

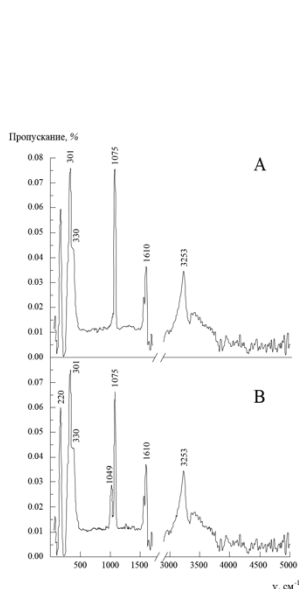


Рис. 18. ИК-спектр твердого комплекса **3** (А) и вещества, полученного после выпаривания раствора комплекса **3** (В)

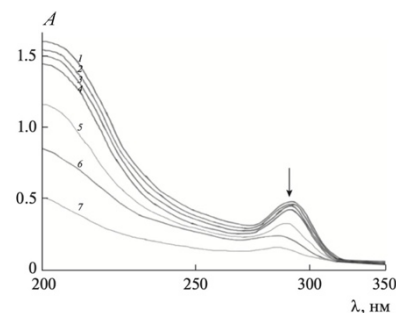


Рис. 19. Электронный спектр поглощения раствора комплекса **3** в 3М НСl при 65°C и его изменение во времени $[3] = 1.0 \cdot 10^{-3} \text{ М}$, время, мин: 1 - 0,2 - 10,3 - 30, 4 - 60,5 - 120, 6 - 200, 7 - 270

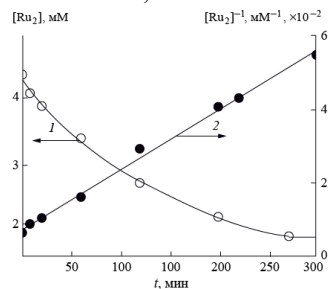


Рис. 20. Кинетика восстановления комплекса **3** и ее линейная анаморфоза.

В ближней области спектра имеются характерные сильные колебания связей $Cl-Ru-Cl$ при 220 см^{-1} , а также полоса $Ru-Cl$ при 301 см^{-1} и $Ru-N$ при 330 см^{-1} . Валентные колебания воды и гидроксильных групп проявляются в виде широкой полосы с максимумом при 3253 см^{-1} и деформационные колебания адсорбированной воды в виде полосы при 1610 см^{-1} .

Перед исследованием механизма каталитического окисления воды соединениями $(NH_4)_2Ce(NO_3)_6$ ($Ce(IV)$) предварительно была изучена реакция восстановления комплекса **3** координированными молекулами воды. Рис. 19 и рис. 20 указывают на необходимость димеризации двух исходных комплексов, как и в предыдущих случаях, в тетрадерный кластер по реакции 1:



В масс-спектре (рис. 21), присутствует максимальный пик молекулярной массы $m/z = 512.28$, который соответствует тетрарутениевому динитридному катиону $\text{Ru}_4\text{N}_2\text{O}_5^+$.

Для оценки эффективности катализатора (числа оборотов катализатора – TON) были проведены кинетические исследования реакции образования кислорода при избытке $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$ в 3М HCl при 65°C. На рис. 22 представлена зависимость образования кислорода при разных концентрациях окислителя. Концентрацию Ce(IV) варьировали от $4 \cdot 10^{-3}$ до $4 \cdot 10^{-2}$ М. Из рис. 22 видно (кр. 5), что скорость образования O_2 высокая ($\text{TOF} = 0.38 \text{ c}^{-1}$, число оборотов катализатора $\text{TON} = 357$).

Каталитическое окисление воды до O_2 соединениями церия в координационной сфере тетрарутениевого кластера осуществляется также по четырехэлектронному механизму по реакции:



В каталитическом процессе для регенерации восстановленного тетрамера $[\text{Ru(III)}-\text{N}-\text{Ru(III)}]_2$ в активное состояние $[\text{Ru(IV)}-\text{N}-\text{Ru(IV)}]_2$ необходимо израсходовать четыре одноэлектронных окислителя Ce(IV). Но это не означает, что происходит одновременное столкновение четырех молекул Ce(IV), идут последовательные бимолекулярные реакции ступенчатого окисления восстановленного комплекса $[\text{Ru(III)}-\text{N}-\text{Ru(III)}]_2$ до $[\text{Ru(IV)}-\text{N}-\text{Ru(IV)}]_2$ с его последующим распадом на $[\text{Ru(III)}-\text{N}-\text{Ru(III)}]_2$, O_2 и 4H^+ по реакции 1.

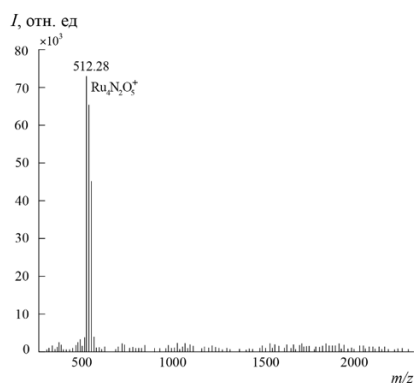


Рис. 21. ESI-масс-спектр продуктов восстановления комплекса **3** ($1.0 \cdot 10^{-3}$ М) в смеси $\text{CH}_3\text{CN}:\text{H}_2\text{O}:\text{HCOOH} = 29:70:1$

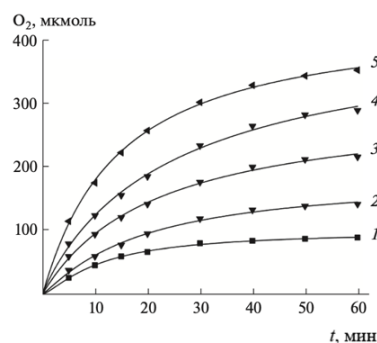
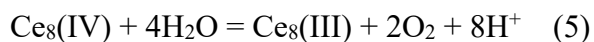


Рис. 22. Зависимость образования O_2 при разных концентрациях Ce(IV): **3** – $1 \cdot 10^{-6}$ М, $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$: 1 – $4 \cdot 10^{-5}$, 2 – $6 \cdot 10^{-5}$, 3 – $1 \cdot 10^{-4}$, 4 – $2 \cdot 10^{-4}$, 5 – $4 \cdot 10^{-4}$ М, 65°C, 3М HCl

При увеличении концентрации Ce(IV) до 0.2М наблюдается реакция первого порядка по церию (рис. 23). Следовательно, в растворе появились октаядерные комплексы церия и, в этом случае уравнение реакции запишется в виде:



Изученный нами ранее тетраядерный катализатор Ru_4O_6 (восстановленная форма которого представлена на рис. 4) при низких концентрациях осуществлял реакцию четырехэлектронного окисления воды, и лишь при сантимолярных концентрациях димеризовался в октаядерный кластер рутения и переключался на октаэлектронное окисление воды до двух молекул O_2 .

В Таблице 1 приведены активности катализатора при разных концентрациях окислителя

Таблица 1. Влияние концентрации окислителя на активность катализатора

$[(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6], \text{M} \cdot 10^{-3}$	TOF	TON
4	0.092	90
6	0.123	123
10	0.205	218
20	0.260	292
40	0.383	357

Кинетика образования кислорода в присутствии комплексов с различными противокатионами (рис. 24) показывает что, частота оборотов катализатора с литиевым противокатионом ($\text{TOF} = 0.383 \text{ c}^{-1}$) и число оборотов ($\text{TON} = 357$) в 3 раза выше, чем с катионом K^+ ($\text{TOF} = 0.06 \text{ c}^{-1}$, $\text{TON} = 112$), и на порядок выше, чем у ранее описанных биядерных рутениевых комплексов с органическими лигандами и лабильными связями Ru-O-Ru.

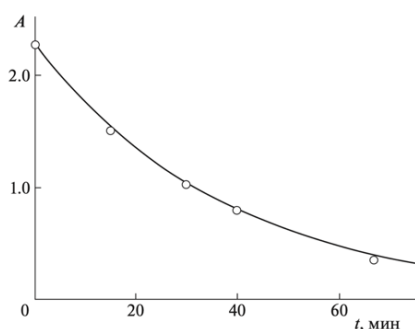


Рис. 23. Экспоненциальная кривая расходования Ce(IV) в процессе окисления воды в координационной сфере октаэдрического кластера рутения Ru_8O_{12} . $[\mathbf{3}] = 1 \cdot 10^{-3} \text{M}$, $[\text{Ce}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}]_0 = 0.2 \text{M}$, $[\text{Ce}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}] = 8.8 \cdot 10^{-2} \text{ моль/л}$, 60°C , $3 \text{M H}_2\text{SO}_4$

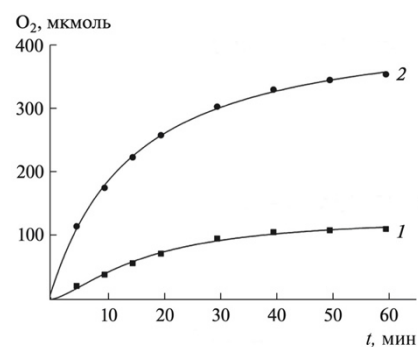


Рис. 24. Кинетика образования O_2 в присутствии комплексов с разными противокатионами: 1 – $\text{K}_3[\text{Ru}_2(\mu\text{-N})\text{Cl}_8 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$, 2 – $\text{Li}_3[\text{Ru}_2(\mu\text{-N})\text{Cl}_8 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$. Условия указаны в подписи к рис. 22. $\text{TOF } 1 = 0.06 \text{ c}^{-1}$, $\text{TON} = 112$, $\text{TOF } 2 = 0.383 \text{ c}^{-1}$, $\text{TON} = 357$

Кинетические кривые образования кислорода в 2.5M HCl при химическом окислении воды избытком соединений Ce(IV) в координационных сферах комплексов **3** и **2**, различаются (рис. 25). Комплекс **3** более активен по сравнению с комплексом **2**. Достаточно высокая активность комплекса **3** свидетельствует о прочности структуры по сравнению с системами, содержащими органические лиганды и лабильные связи Ru-O-Ru.

Изучена фотокаталитическая реакция образования O_2 в системе $\text{Li}_3[\text{Ru}_2\text{NCl}_8 \cdot 2\text{H}_2\text{O}] + \text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8 + (\text{bpy})_3\text{RuCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ при облучении квантами видимого света.

Зависимость начальной скорости процесса w_0 от концентрации комплекса **3** (рис. 26) представляет собой S-образную кривую, которая при низких концентрациях (от $1.1 \cdot 10^{-5}$ до 10^{-4} моль/л) хорошо описывается параболическим законом, что также подтверждает образование активной частицей - тетраядерного кластера рутения $\text{Ru}_4\text{N}_2\text{O}_5^+$ с $m/z = 512.28$, который согласуется с рассчитанным ($m/z = 512.30$) (рис. 27).

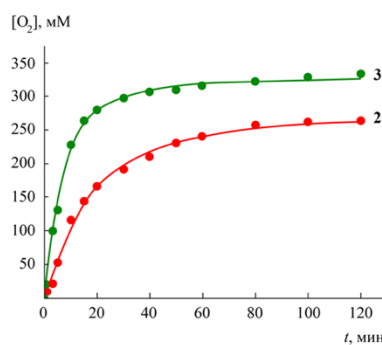


Рис. 25. Кинетика образования O_2 при окислении воды соединениями $Ce(IV)$, катализируемом комплексами **3** (3) и **2** (2): $[3]$ и $[2] = 1.1 \cdot 10^{-6}$ моль, $[CAN] = 1.1 \cdot 10^{-4}$ моль, $22^\circ C$, $2.5 M HCl$. TOF **3** = 0.33 c^{-1} , TON = 304; TOF **2** = 0.12 c^{-1} , TON = 260

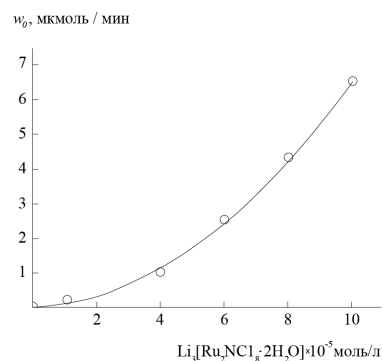


Рис. 26. Зависимость начальной скорости образования O_2 (w_0) от **[3]**

Эффективность данной фотокаталитической системы в зависимости от концентрации комплекса **3** представлена рис. 28.

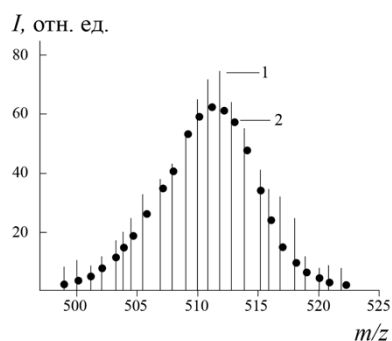


Рис. 27. ESI – масс-спектр катализатора $Ru_4N_2O_5^+$ реакции окисления воды в смеси: $CH_3CN : H_2O : HCOOH = 29 : 70 : 1$ (1 – эксперимент, 2 – расчет)

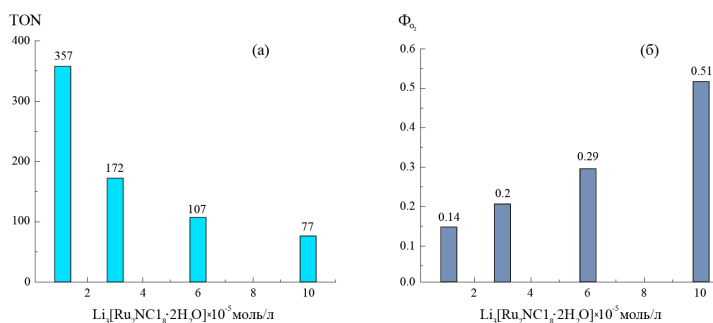


Рис. 28. Зависимость числа оборотов катализатора TON (а) и квантового выхода O_2 Φ (б) от концентрации **3** $[3] = 1.1 \cdot 10^{-5}$ TON = 357; $[3] = 1.1 \cdot 10^{-4}$ $\Phi = 0.51$

Начальная скорость образования O_2 при увеличении концентрации акцептора электронов $K_2S_2O_8$ также имеет вид S-образной кривой, что также указывает на расходование в ходе реакции двух акцепторов. После перехода через точку перегиба кривой ($5 \cdot 10^{-2}$ моль/л) скорость резко уменьшается и переходит к почти постоянной величине. В Табл. 2 приведены выход кислорода (Q) за 2 ч реакции, число оборотов катализатора (TON) и квантовый выход O_2 (Φ) в зависимости от концентрации $K_2S_2O_8$.

Таблица 2. Зависимость выхода O_2 (Q_{O_2}), числа оборотов катализатора (TON) за 2 ч и квантового выхода (Φ_{O_2}) от концентрации $K_2S_2O_8$

$[K_2S_2O_8] \cdot 10^{-2}$, моль/л	Q_{O_2}	TON	Φ_{O_2}
2.5	0.36	45	0.17
5.0	0.31	77	0.34
10.0	0.17	87	0.64

$$TON = n_{O_2} / n_{kat}; Q_{O_2} = 2n_{O_2} / K_2S_2O_8; \Phi_{O_2} = w_0 / I_0.$$

Зависимость начальной скорости фотоокисления H_2O от концентрации фотосенсибилизатора представляет собой экстремальную кривую с максимумом при $[(bpy)_3RuCl_2 \cdot 6H_2O] = 2 \cdot 10^{-3}$ моль/л (рис. 29). В этом случае концентрационное самотушение фотосенсибилизатора объясняется переносом энергии возбуждения не к мономерной

молекуле $\text{bpy}_3\text{RuCl}_2^{2+}$, а к нефлюоресцирующему димеру $(\text{bpy}_3\text{RuCl}_2^{2+})_2$, который рассеивает энергию возбуждения в тепло [2].

В Табл. 3 приведена активность каталитической системы в зависимости от концентрации фотосенсибилизатора.

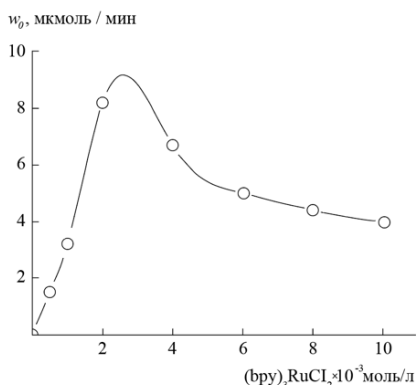


Рис. 29. Зависимость начальной скорости образования O_2 (w_0) от $[\text{bpy}_3\text{RuCl}_2]$. $[\text{3}] = 1 \cdot 10^{-4}$ моль/л, $[\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8] = 5 \cdot 10^{-2}$ моль/л, $[\text{bpy}_3\text{RuCl}_2] = 10^{-3}$ моль/л: 1 – 0.5, 2 – 1, 3 – 2, 4 – 4, 5 – 10

Таблица 3. Зависимость выхода O_2 (Q_{O_2}), числа оборотов катализатора (TON) за 2 ч и квантового выхода (Φ_{O_2}) от $[\text{bpy}_3\text{RuCl}_2]$

$[\text{bpy}_3\text{RuCl}_2] \cdot 10^{-3}$, моль/л	Q_{O_2}	TON	Φ_{O_2}
0.5	0.125	32	0.13
1.0	0.31	78	0.27
2.0	0.36	91	0.77
4.0	0.34	87	0.47
10.0	0.26	65	0.36

Условия см. рис. 29

IV. Литиевая соль четырехъядерного рутениевого комплекса $\text{Li}_{10}[\{\text{Ru}_4(\mu\text{-O})_4(\mu\text{-OH})_2(\text{H}_2\text{O})_4\} \cdot (\gamma\text{-SiW}_{10}\text{O}_{36})_2] \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Li}_{10}\text{Ru}_4$)

Для создания полной функциональной химической модели вода-пластохинон-оксидоредуктаза синтезирован четырёхъядерный комплекс рутения с полиоксовольфраматными лигандами и Li^+ -катионами (рис. 30). В работе использовали поликосометаллатный (ПОМ) лиганд типа γ -Кеггин с двумя ионами переходных металлов (рис. 31).

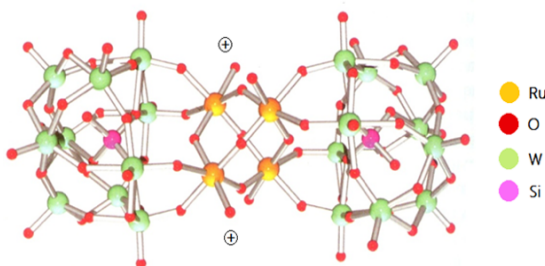


Рис. 30. Рентгеновская структура тетраядерного рутениевого комплекса

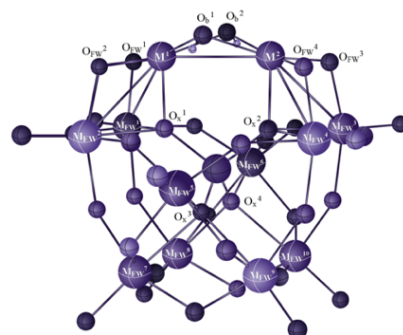


Рис. 31. Типичный пример ПОМ-а γ -Кеггин - типа с двумя ионами переходных металлов M_1 и M_2 [3]

Сохранение структуры комплекса в водном растворе подтверждается ESI-масс-спектрометрическим анализом (рис. 32). При повышении температуры в блоке испарителя до 400°C катализатор теряет ПОМ-лиганды, однако ядро катализатора $[\text{H}_2\text{O} \cdot \text{Ru}_4\text{O}_6 + 2\text{H}]^-$ с $m/z = 521$ сохраняется (рис. 33).

[2] Теренин А.Н. Фотоника молекул красителей и родственных органических соединений. – Изд-во «Наука» Л. 1967. с. 474

[3] Pope M.T., Muller A. Polyoxometalate Chemistry: An old field with new dimensions in several disciplines // Angew. Chem. Int. Ed. Engl. – 1991. – Vol. 30. – № 1. – P. 34-48.

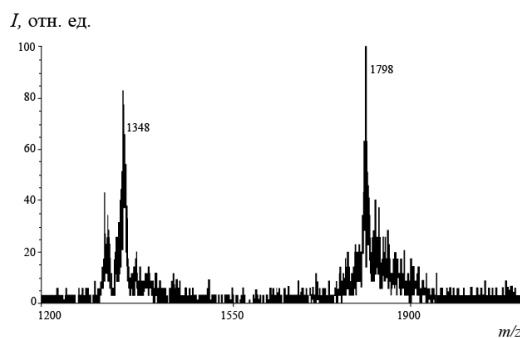


Рис. 32. ESI-масс-спектр $\text{Li}_{10}\text{Ru}_4$. $[\text{Li}_{10}\text{Ru}_4] = 10^{-3} \text{ M}$, $(\text{CH}_3\text{CN}:\text{H}_2\text{O}:\text{HCOOH } 49:50:1)$, $[\text{H}_9\text{Ru}_4\text{Si}_2\text{W}_{20}\text{O}_{78}]^{3-}$: $m/z = 1798$ $[\text{H}_8\text{Ru}_4\text{Si}_2\text{W}_{20}\text{O}_{78}]^{4-}$: $m/z = 1348$

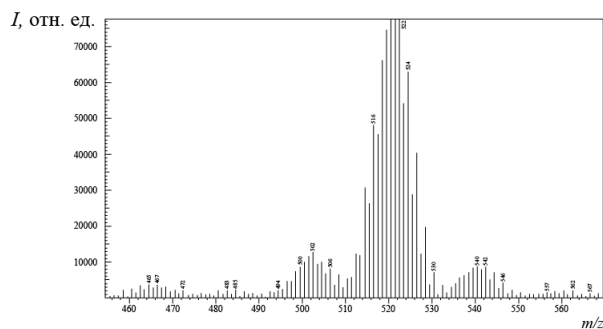


Рис. 33. ESI – масс – спектр $\text{Li}_{10}\text{Ru}_4$. $[\text{Li}_{10}\text{Ru}_4] = 10^{-3} \text{ M}$, $(\text{CH}_3\text{CN}:\text{H}_2\text{O}:\text{HCOOH } 49:50:1)$, 400°C , $[\text{H}_2\text{O} \cdot \text{Ru}_4\text{O}_6 + 2\text{H}^+]$: $m/z = 521$

Этот масс-спектр принадлежит к дважды протонированному комплексу Риченса (Ru_4O_6) с одной координированной молекулой воды. Расчетный масс-спектр с максимумом при $m/z = 501$ из 31 пика хорошо согласуется с экспериментальным (рис. 34).

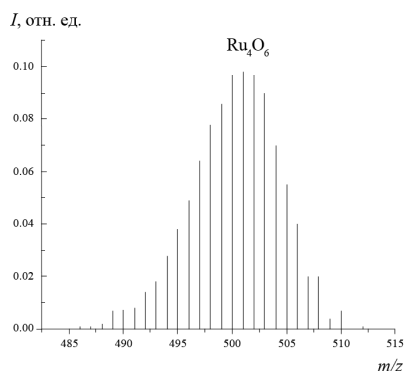


Рис. 34. Расчётный масс-спектр адамантано-подобного ядра катализатора

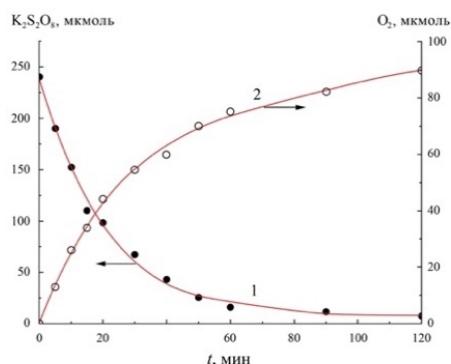


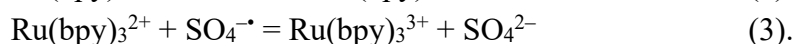
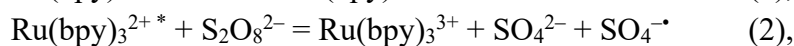
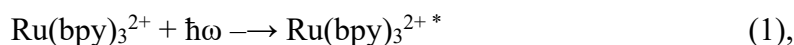
Рис. 35. Кинетика расходования $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ (1), и образования кислорода (2) в фотокаталитической системе. Лампа ДРШ-1000; светофильтр 420 нм; диаметр кварцевого реактора ~ 4,0 см; $V_{\text{реакт}} = 45 \text{ мл}$ (3M H_2SO_4); $[\text{Ru}(\text{bry})_3]^{2+} = 1 \text{ ммоль}$, $[\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8] = 5 \text{ ммоль}$; $[\text{4}] = 2 \text{ мкмоль}$.

Число пиков (31) соответствует тому, что все четыре иона Ru в комплексе эквивалентны (атом рутения имеет семь стабильных изотопов). Кроме описанных выше положительных свойств при вводе в катализатор ПОМ-лигандов следует отметить еще одно преимущество катализаторов Бонкио-Хилла. Эти комплексы меняют свою степень окисления суммарно на восемь единиц, то есть в их координационных сферах осуществляется 8-электронный процесс окисления четырех молекул H_2O , предположительно, в молекулу O_4 ($\text{O}_4 \rightarrow 2\text{O}_2$).

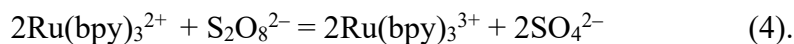
Таким образом, ПОМ-лиганды позволяют увеличить "дырочную" емкость каждого иона рутения вдвое по сравнению с комплексом Риченса (Ru_4O_6), который образуется из двух биядерных комплексов, окисляющих воду четырехэлектронно.

Эти различия двух типов комплексов выявлены при химическом окислении воды соединениями Ce(IV). Мы предположили, что и в фотоиндуцированных процессах механизм будет аналогичный.

В изучаемой фотокаталитической системе вода окисляется одноэлектронными окислителями $\text{bry}_3\text{Ru}^{3+}$, генерируемыми при тушении фотовозбужденного комплекса $\text{bry}_3\text{Ru}^{2+*}$ персульфат - ионами по реакциям 1 – 3:



В результате поглощения одного кванта видимого света две молекулы $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ окисляются до двух молекул $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{3+}$, а персульфат-анион восстанавливается в два сульфат-аниона:



На рис. 35 показаны кинетические кривые расходования персульфата калия (кривая 1) и образования кислорода (кривая 2) при облучении видимым светом реакционной смеси, содержащей акцептор электронов (персульфат калия), фотосенсибилизатор $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$, который превращается в одноэлектронный окислитель $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{3+}$ в фотохимической реакции 1, и катализатор окисления воды L_{10}Ru_4 . Персульфат калия расходуется по реакции первого порядка (кривая 1), что связано с его реакцией с возбуждённой молекулой $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$, квазиравновесная концентрация которого поддерживается непрерывным облучением:

$$-\frac{d[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]}{dt} = k[\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+*}]_{\text{стац}} \cdot [\text{S}_2\text{O}_8^{2-}].$$

Зависимость образования O_2 при облучении системы видимым светом при разных концентрациях катализатора показана на рис. 36. Начальная скорость образования O_2 (w_0) прямо пропорциональна концентрации катализатора, т.е. для каталитической активности комплексу нет необходимости агрегироваться в более крупные частицы, как это имело место в случае биядерных рутениевых комплексов.

Кинетическая кривая образования кислорода (рис. 37) в исследуемой фотокаталитической системе (кривая 1) описывается кинетическим законом реакции второго порядка.

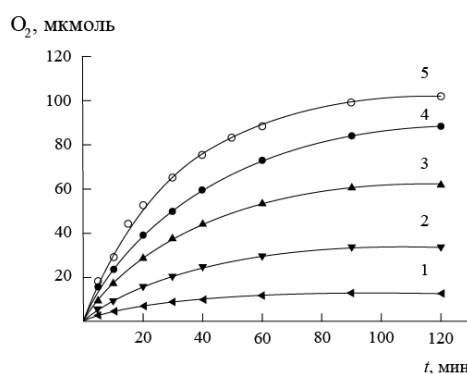


Рис. 36. Зависимость образования O_2 в фотокаталитической системе при различных $[\text{4}]$ во времени. Лампа ДРШ-1000, $\lambda = 420$ нм, $d_{\text{реактора}} = 3.7$ см, $V = 45$ мл, $3\text{M H}_2\text{SO}_4$, $\text{bpy}_3\text{RuCl}_2$ 1 мМ, $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 5 мМ, $[\text{4}]$ (мкМ): 1 – 0.7, 2 – 1.9, 3 – 3.7, 4 – 5.2, 5 – 6.0

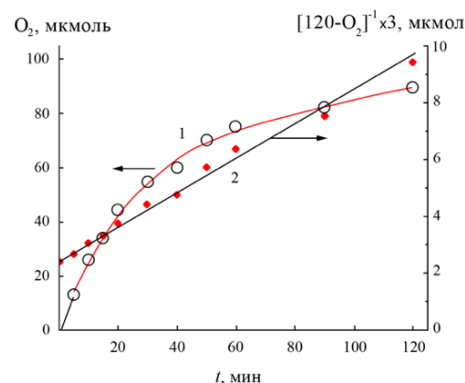
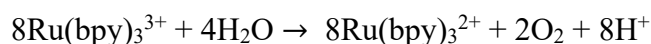


Рис. 37. Образование O_2 (1) и ее линейная анаморфоза (2) в координатах $\{[120-\text{O}_2]^{-1}, t\}$

Она хорошо спрямляется в координатах $\{[120-\text{O}_2]^{-1}, t\}$ (прямая 2), что указывает на то, что стехиометрический коэффициент O_2 в элементарном акте в координационной сфере четырехъядерного кластера рутения равен двум. То есть на образование двух молекул O_2 необходимо истратить четыре молекулы H_2O , но для этого потребуется восемь

одноэлектронных окислителей $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{3+}$. Уравнение реакции можно представить в следующем виде:



Таким образом образование кислорода при фотокаталитическом окислении воды согласуется с механизмом реакции при химическом окислении воды ионами $\text{Ce}(\text{IV})$, изученным ранее.

На рис. 38 показаны зависимости выхода O_2 (Q_{O_2}) за 2 часа облучения (1) и квантового выхода фотогенерированного O_2 (Φ_{O_2}) (2) при различных концентрациях катализатора. В Табл. 4 показана эффективность фотостимулированного окисления воды от концентрации катализатора.

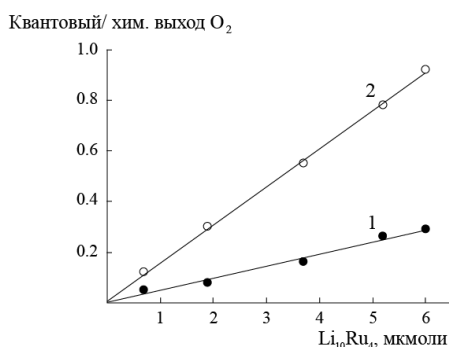


Рис. 38. Зависимость квантового выхода (1) и выхода O_2 (2) от $[\text{4}]$. Условия см. рис. 36

Таблица 4. Зависимость выхода O_2 (Q_{O_2}), числа оборотов катализатора (TON) за 2 ч и квантового выхода (Φ_{O_2}) от концентрации **4**

[4], мкМ	TON	Q_{O_2}	Φ_{O_2}
0.7	428	0.12	0.05
1.9	397	0.31	0.08
3.7	475	0.55	0.16
5.2	377	0.78	0.26
6.0	385	0.92	0.29

Условия см. рис. 36

Видно, что число оборотов катализатора (TON), химический выход (Q_{O_2}) и квантовый выход O_2 (Φ_{O_2}) в литиевой системе значительно выше (385, 0.92 и 0.29) значений, полученных в аналогичной каталитической системе с Rb^+ противокатионом (180, 0.38 и 0.09 соответственно).

Исследование кинетики образования O_2 при разных концентрациях $\text{Ru}(\text{bpy})_3\text{Cl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ показано на рис. 39. При увеличении $[\text{Ru}(\text{bpy})_3\text{Cl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ от 0.5 мМ до 3 мМ вместо прямо пропорциональной зависимости скорости реакции (w_0) от концентрации $\text{Ru}(\text{bpy})_3\text{Cl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ наблюдаем экстремальную зависимость. Оптимальная $[\text{Ru}(\text{bpy})_3\text{Cl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}] = 1$ мМ, ниже этой концентрации и выше виден спад кинетических кривых при практических одинаковых начальных скоростях реакции.

В Таблице 5 приведены показатели эффективности фотокаталитической системы при данных условиях реакции.

На рис. 40 приведены зависимости выхода O_2 за два часа реакции (Q_{O_2}) и квантового выхода фотогенерированного O_2 (Φ_{O_2}) от $[\text{Ru}(\text{bpy})_3\text{Cl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$. Снижение выхода O_2 и квантового выхода при концентрациях сенсibilизатора 2.0 и 3.0 мМ, по-видимому, связаны с образованием аддуктов $\text{Ru}(\text{bpy})_3\text{Cl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ с катализатором, который мы наблюдаем в виде осадка, тем самым снижая его активность.

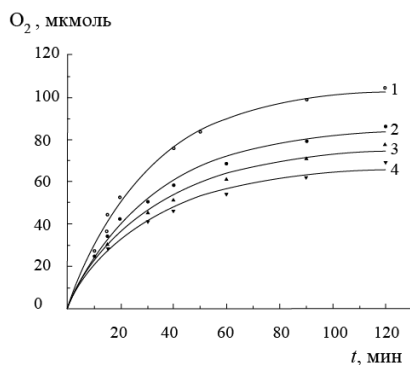


Рис. 39. Зависимость образования кислорода от $[\text{Ru}(\text{bpy})_3\text{Cl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$. Лампа ДРШ-1000, $\lambda = 420$ нм, $d_p = 3.7$ см, $V = 45$ мл, $[\text{H}_2\text{SO}_4] = 3\text{M}$, $[\mathbf{4}] = 6.0$ мкМ, $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 5 мМ, $\text{bpy}_3\text{RuCl}_2$ (мМ): 1 – 1.0, 2 – 0.5, 3 – 2.0, 4 – 3.0

Таблица 5. Влияние $[\text{Ru}(\text{bpy})_3\text{Cl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ на эффективность фотокаталитической системы $\text{bpy}_3\text{RuCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} - \text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8 - \mathbf{4}$

	$\text{Ru}(\text{bpy})_3\text{Cl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, мМ	TON	Q_{O_2}	Φ_{O_2}
1	1,0	385	0,92	0,29
2	0,5	320	0,76	0,23
3	2,0	286	0,68	0,22
4	3,0	255	0,61	0,21

Условия см. рис. 39

Для выяснения механизма действия Li^+ противокатиона были сняты ЦВА комплексов $\text{Li}_{10}[\{\text{Ru}_4(\mu\text{-O})_4(\mu\text{-OH})_2(\text{H}_2\text{O})_4\} \cdot (\gamma\text{-SiW}_{10}\text{O}_{36})_2] \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (**4**) и $\text{Rb}_8\text{K}_2[\{\text{Ru}_4(\mu\text{-O})_4(\mu\text{-OH})_2(\text{H}_2\text{O})_4\} \cdot (\gamma\text{-SiW}_{10}\text{O}_{36})_2] \cdot 25\text{H}_2\text{O}$ (**5**) (рис. 41).

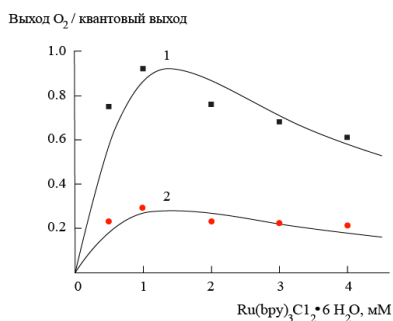


Рис. 40. Зависимости выхода O_2 (Q) (кривая 1) и квантового выхода (Φ) фотогенерированного кислорода (кривая 2) от $[\text{Ru}(\text{bpy})_3\text{Cl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$

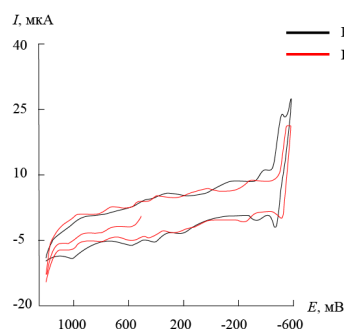


Рис. 41. ЦВА 0.8 мМ $\text{Rb}_8\text{K}_2[\{\text{Ru}_4(\mu\text{-O})_4(\mu\text{-OH})_2(\text{H}_2\text{O})_4\} \cdot (\gamma\text{-SiW}_{10}\text{O}_{36})_2] \cdot 25\text{H}_2\text{O}$ в калийфосфатном буфере pH = 7 (черная), 0.8 мМ $\text{Li}_{10}[\{\text{Ru}_4(\mu\text{-O})_4(\mu\text{-OH})_2(\text{H}_2\text{O})_4\} \cdot (\gamma\text{-SiW}_{10}\text{O}_{36})_2] \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ в литийсульфатном буфере pH = 2 (красная), при скорости сканирования потенциала $v = 25$ мВ/сек

ЦВА 0.8 мМ комплекса **5** с Ru^+ противокатионами в калийфосфатном буфере при pH = 7 показывает четыре катодных пика, которые хорошо разделены в положительной области. Также наблюдается широкий пик при -175 мВ, в то время как пик при -395 мВ перекрывается пиком восстановления W(VI/V) - при -540 мВ. ЦВА комплекса **4** в литийсульфатном буфере показывает смещение пиков в положительной области к большему значению катодного и анодного потенциалов, и разница между катодным и анодным потенциалами составляет 60 мВ. Для комплекса **5** широкая катодная волна наблюдается при -175 мВ, тогда как для комплекса **4** она смещается в положительную область (35 мВ). Наблюдаем семь квазиобратимых пиков в пределах 1.1 - 0.58 В. Восстановление W(VI) до W(V) имеет место до конца в этих соединениях. Как видно из рис. 41 и Табл. 6, окислительно-восстановительный потенциал комплекса с Li^+ выше, чем с Rb^+ .

Таблица 6. Потенциалы анодных и катодных пиков в ЦВА

Rb ₈ K ₂ [{Ru ₄ (μ-O) ₄ (μ-OH) ₂ (H ₂ O) ₄ }·(γ-SiW ₁₀ O ₃₆) ₂]·25H ₂ O			Li ₁₀ [{Ru ₄ (μ-O) ₄ (μ-OH) ₂ (H ₂ O) ₄ }·(γ-SiW ₁₀ O ₃₆) ₂]·10H ₂ O		
E _{1/2}	E _a	E _к	E _{1/2}	E _a	E _к
973	1010	935	1012	1045	980
~749	~830	667	809	856	762
529	580	479	581	615	547
370	428	312	424	458	390
30	235	-175	154	272	35
-365	-335	-395	-310	-255	-365
-499	-458	-540	-415	-382	-447

Условия см. рис. 41

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

По результатам работы можно сделать следующие выводы:

1. Разработаны подходы для получения эффективных и стабильных рутениевых катализаторов в реакции окисления воды для создания фотокаталитических преобразователей солнечной энергии в энергию химического топлива.
2. Синтезирован ряд новых многоядерных комплексов рутения с μ₂-O и μ₂-N атомами между Ru⁺ и Li⁺ противокатионами, являющихся предшественниками катализаторов реакции окисления воды.
3. Впервые показано, что кинетическая кривая окисления координированных молекул воды комплексом Li₄[Ru₂(μ-SO₄)₂(μ-O)₂(SO₄)₂]·2H₂O в отсутствие экзогенного окислителя с образованием O₂ при [Ru] = 1·10⁻⁴М и комнатной температуре описывается законом бимолекулярной реакции, а с повышением концентрации [Ru] ≥ 4·10⁻⁴М – законом реакции четвертого порядка. ESI-масс-спектрометрический анализ растворов комплекса Li₄[Ru₂(μ-SO₄)₂(μ-O)₂(SO₄)₂]·2H₂O в этих условиях подтверждает образование тетра- и октаядерных комплексов соответственно.
4. Обнаружено, что в присутствии Li⁺ катиона в реакции окисления воды различными окислителями, катализируемой полученными комплексами, возникает увеличение эффективности катализаторов. ЦВА двух аналогичных комплексов с Rb⁺ и Li⁺ противокатионами показал, что окислительно-восстановительный потенциал у комплекса с Li⁺ катионами выше, чем с Rb⁺ катионами.
5. Изучено химическое окисление воды церийаммонийнитратом в кислой среде в присутствии комплекса Li₃[Ru₂(μ-N)Cl₈·2H₂O] с разными катионами (K⁺ и Li⁺). Установлено, что число оборотов катализатора – 360 с Li⁺ противокатионами в три раза выше, чем с K⁺ катионами – 112 и на порядок выше, чем у ранее описанных биядерных комплексов с органическими лигандами и лабильными связями Ru-O-Ru. Квантовый выход фотокаталитического окисления воды в оптимальных условиях 0.51.
6. Изучено фотокаталитическое окисление воды персульфатом калия K₂S₂O₈ в присутствии фотосенсибилизатора Ru₃Cl₂·6H₂O и четырехъядерного комплекса рутения Li₁₀[{Ru₄(μ-O)₄(μ-OH)₂(H₂O)₄}·(γ-SiW₁₀O₃₆)₂]·10H₂O. Показано, что механизм окисления воды одноэлектронными окислителями – фотогенерированными ионами

$\text{bRu}_3\text{Ru}^{3+}$ – восьмиэлектронный, вследствие, предположительно, образования оксозона O_4 , который быстро (за 1 микросекунду) распадается на 2 молекулы O_2 , как и при химическом окислении воды ионами Ce^{4+} , изученном ранее. Максимальное число оборотов катализатора 475, выход O_2 92%, квантовый выход 29%.

СПИСОК РАБОТ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

Список публикаций в рецензируемых журналах:

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) $\text{Li}_8\text{Ru}_2\text{OCl}_{14}$ // 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.

Тезисы докладов на российских и международных конференциях:

1. Джабиева З.М., Джабиев Т.С., **Ткаченко В.Ю. (Ильященко В.Ю.)**, Шилов Г.В. Синтез, кристаллическая структура и каталитические свойства полиядерного комплекса рутения $\text{Li}_8\text{Ru}_2\text{OCl}_{14}$ / XXVI Международная Чугаевская конференция по координационной химии, Казань, Россия, 2-6 октября 2014 // Сборник тезисов, с. 356.
2. **Ткаченко В.Ю. (Ильященко В.Ю.)**, Джабиев Т.С., Джабиева З.М. Масс-спектрометрическое изучение катализаторов окисления воды, образующихся из биядерных рутениевых комплексов / XXVII Симпозиум «Современная химическая физика», Туапсе, Россия, 20 сентября - 1 октября 2015 // Сборник тезисов, с. 334.
3. **Ткаченко В.Ю. (Ильященко В.Ю.)**, Джабиев Т.С., Джабиева З.М. Самоорганизация биядерного рутениевого комплекса в тетраядерный или октоядерный катализаторы окисления воды соединениями Ce(IV) в "искусственном фотосинтезе" / XXVII Симпозиум «Современная химическая физика», Туапсе, Россия, 20 сентября - 1 октября 2015 // Сборник тезисов, с. 335.
4. **Ткаченко В.Ю. (Ильященко В.Ю.)**, Джабиева З.М. Формирование полиядерного кластера из раствора LiCl в 2.5М HCl . Структурная организация и каталитические свойства кластера в реакции окисления воды / XXXIII Всероссийский симпозиум молодых ученых по химической кинетике, Московская область, Россия, 17-20 ноября 2015 // Сборник тезисов, с. 49.
5. **Ткаченко В.Ю. (Ильященко В.Ю.)**, Джабиева З.М., Шилов Г.В., Джабиев Т.С. Синтез, структура и каталитические свойства в реакции окисления воды комплекса $\text{Li}_8\text{Ru}_2\text{OCl}_{14}$ / III Всероссийская молодежная конференция «Успехи химической физики», г. Черноголовка, Россия, 3-7 июля 2016 // Сборник тезисов, с. 101.
6. **Ткаченко В.Ю. (Ильященко В.Ю.)**, Джабиева З.М., Джабиев Т.С. Электрохимические свойства и реакционная способность биядерного комплекса рутения(IV) $\text{Li}_8\text{Ru}_2\text{OCl}_{14}$ в реакции окисления воды / XXXVI Всероссийском симпозиуме молодых ученых по химической кинетике, Московская область, Россия, 18-21 марта 2019 // Сборник тезисов, с. 87.
7. **Tkachenko V.Yu. (Iliashchenko V.Yu.)**, Dzhabieva Z.M., Shilov G.V., Dzhabiev T.S. Synthesis, structural organization of ruthenium complex $\text{Li}_8\text{Ru}_2\text{OCl}_{14}$ and its catalytic properties in the water oxidation reaction / The Fifth International Scientific Conference «Advances in Synthesis and Complexing», Moscow, Russia, April 22-26, 2019 // Book of Abstracts, p. 128.
8. **Tkachenko V.Yu. (Iliashchenko V.Yu.)**, Dzhabiev T.S., Dzhabieva Z.M. Supramolecular structure of the binuclear oxochloride cluster $\text{Li}_8\text{Ru}_2\text{OCl}_{14}$ and studying the water oxidation reaction in artificial photosynthesis / XI International Conference on Chemistry for Young Scientists «Mendeleev 2019», St. Petersburg, Russia, September 9-13, 2019 // Book of Abstracts, p. 311.
9. **Ильященко В.Ю.**, Джабиева З.М., Шилов Г.В., Джабиев Т.С. Синтез, строение и каталитические свойства биядерного комплекса рутения в реакции окисления воды в искусственном фотосинтезе / Международный молодежный научный форум «Ломоносов-2021», Москва, Россия, 12-23 апреля 2021 // Сборник тезисов, с. 314.
10. **Iliashchenko V.Yu.**, Dzhabiev T.S., Dzhabieva Z.M. Biomimetic oxidation of water by cerium ammonium nitrate in the presence of a binuclear nitride complex of ruthenium / XII

International Conference on Chemistry for Young Scientists «Mendeleev 2021», St. Petersburg, Russia, September 6-10, 2021 // Book of Abstracts, p. 223.

11. **Ильашченко В.Ю.**, Dzhabiev T.S., Dzhabieva Z.M. Inorganic binuclear complex of ruthenium with a nitrogen bridge and lithium counteranions as a precursor of the water oxidation reaction in artificial photosynthesis / 6th International School-Conference on Catalysis for Young Scientists «Catalyst Design: From Molecular to Industrial Level», Novosibirsk, Russia, September 20-25, 2021 // Book of Abstracts, p. 304.

12. **Ильященко В.Ю.**, Джабиева З.М., Джабиев Т.С. Новый катализатор фотоиндуцированного окисления воды в искусственном фотосинтезе / Школа молодых ученых «Новые катализаторы и каталитические процессы для решения задач экологически чистой и ресурсосберегающей энергетики», Томск, Россия, 9-10 сентября 2021 // Сборник тезисов, с. 34.

13. **Ильященко В.Ю.**, Джабиев Т.С., Джабиева З.М. Изучение фотостимулированного окисления воды персульфатом калия в присутствии фотосенсибилизатора трис-бипиридилрутениядихлорида и биядерного нитридного комплекса рутения / III школа-конференция для молодых ученых «Супрамолекулярные стратегии в химии, биологии и медицине: фундаментальные проблемы и перспективы» (с международным участием), Казань, Россия, 25-28 октября 2021 // Сборник тезисов, с. 28.

14. **Ильященко В.Ю.**, Джабиева З.М., Джабиев Т.С. Неорганические полиядерные комплексы рутения эффективные катализаторы окисления воды в искусственном фотосинтезе / Международная научная конференция «Современная химическая физика – на стыке физики, химии и биологии», Черногоровка, Россия, 29 ноября – 3 декабря 2021 // Сборник тезисов, с. 273.