УТВЕРЖДАЮ

Заместитель директора
Федерального государственного
бюджетного учреждения науки
Федерального исследовательского центра
проблем химической физики
и медицинской химии
Российской академии наук
д.х.н. Золотухина Е.В.



« 1 » декабря 2025 г.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Федерального государственного бюджетного учреждения науки
Федерального исследовательского центра проблем химической физики
и медицинской химии Российской академии наук (ФИЦ ПХФ и МХ РАН)
(142432, Московская обл., г.о. Черноголовка, г. Черноголовка, проспект Академика Семенова, д. 1, адрес сайта: https://www.icp.ac.ru/)

Диссертация «Биомиметическое окисление воды в присутствии многоядерных комплексов рутения» на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4. Физическая химия выполнена в отделе кинетики и катализа в группе кинетики кластерных превращений Федерального государственного бюджетного учреждения науки ФИЦ ПХФ и МХ РАН.

В период подготовки диссертации соискатель, Ильященко Виринея Юрьевна, работала в ФИЦ ПХФ и МХ РАН в отделе кинетики и катализа в группе кинетики кластерных превращений в должности инженера, затем младшего научного сотрудника. В настоящее время работает там же в должности младшего научного сотрудника.

Соискатель Ильященко В.Ю. окончила Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова» в 2018 г. по специальности «Фундаментальная и прикладная химия».

В 2022 г. соискатель окончил очную аспирантуру Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова по направлению подготовки 04.06.01 Химические науки, специальность 1.4.4. Физическая химия (период обучения с 2018 по 2022 г.). Соискателем сданы кандидатские экзамены. Диплом об окончании аспирантуры с результатами сдачи кандидатских экзаменов выдан в 2022 году Федеральным государственным бюджетным образовательным учреждением высшего образования Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова.

Научный руководитель:

ДжабиевТаймураз Савельевич, доктор химических наук (02.00.04 Физическая химия), Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Федеральный исследовательский центр проблем химической физики и медицинской химии Российской академии наук, отдел кинетики и катализа, зав. группой кинетики кластерных превращений.

По итогам обсуждения диссертации «Биомиметическое окисление воды в присутствии многоядерных комплексов рутения» на заседании секции №2 Ученого Совета ФИЦ ПХФ и МХ РАН принято следующее заключение:

Диссертационная работа ИльященкоВиринеи Юрьевны посвящена синтезу и изучению функциональных химических моделей марганцевого кофактора оксидазы фотосистемы II (Mn-co) природного фотосинтеза, окисляющего воду до кислорода, на основе литиевых солей многоядерных комплексов рутения (IV).

Актуальность темы

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 солнечной энергии, 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 оксигенном 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:

$$6CO_2 + 6H_2O \xrightarrow{\text{хлоропласт, } h\nu} C_6H_{12}O_6 + 6O_2 + 470 \text{ кДж/моль.}$$

В природном фотосинтезе окислителями являются катион-радикалы $P680^{+\cdot}$, а катализатором реакции окисления воды служит марганцевый кофактор (Mn4CaO5), в координационной сфере которого образуется молекула O_2 по реакции:

$$4P680^{+\cdot} + 2H_2O = 4P680 + O_2 + 4H^+.$$

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, стабильные эффективные катализаторы и знание механизма действия ИФС.

Новизна и практическая значимость результатов работы

Научная новизна связана как с использованием разработанных принципов многосубстратных концертных процессов в координационной сфере полиядерных комплексов переходных металлов, так и разработкой новых образцов высокоактивных каталитических систем для реакции окисления воды в ИФС. Практическая значимость полученных результатов состоит в создании в будущем фотокаталитических преобразователей световой энергии в энергию химического топлива..

Разработаны и реализованы подходы для синтеза стабильных эффективных рутениевых комплексов – катализаторов реакции окисления воды в искусственном фотосинтезе.

Получены и структурно охарактеризованы биядерные комплексы рутения с O- 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 [Ru] = $1 \cdot 10^{-4}$ М и комнатной температуре описывается законом бимолекулярной реакции, с повышением [Ru] $\geq 4.4 \cdot 10^{-4}$ М – законом реакции четвертого порядка, с образованием тетраядерных и октаядерных кластеров соответственно. ESI-масс-спектрометричнским методом подтверждено образование тетраядерных и октаядерных кластеров рутения.

Впервые 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 ещё большей активности и стабильности катализатора (TON = 360) по

сравнению с оксосульфатным и оксохлоридным комплексами (TON = 180 и 260) соответственно.

Установлено, что механизм окисления воды персульфатом калия $K_2S_2O_8$ в присутствии фотосенсибилизатора $(bpy)_3RuCl_2 \cdot 6H_2O$ и четырехядерного комплекса рутения $Li_{10}[\{Ru_4(\mu\text{-}O)_4(\mu\text{-}OH)_2(H_2O)_4\} \cdot (\gamma\text{-}SiW_{10}O_{36})_2] \cdot 10H_2O$ восьмиэлектронный, 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.

Степень достоверности результатов проведенных исследований

Структуры и свойства полученных комплексов подтверждаются рядом современных физико-химических методов анализа. Проверена воспроизводимость результатов исследования каталитической активности соединений.

Результаты работы представлялись на международных и всероссийских конференциях: Международная научная конференция "Современная химическая физика – на стыке физики, химии и биологии», Черноголовка, 2021; III школа-конференция для молодых ученых «Супрамолекулярные стратегии в химии, биологии и медицине: фундаментальные проблемы и перспективы» (с международным участием), Казань, 2021; Школа молодых ученых «Новые катализаторы и каталитические процессы для решения задач экологически чистой и ресурсосберегающей энергетики», Томск, 2021; Mendeleev 2021, The XII International Conference on Chemistry for Young Scientists, Санкт-Петербург, 2021; 6th International School-Conference on Catalysis for Young Scientists "Catalyst Design: From Molecular to Industrial Level", Новосибирск, 2021; Международный молодежный научный форум "Ломоносов-2021", Москва, 2021; XI International Conference on Chemistry for Young Scientists “Mendeleev 2019”, Санкт-Петербург, 2019; The Fifth International Scientific Conference “Advances in Synthesis and Complexing”; Москва, 2019; XXXVI Всероссийский симпозиум молодых ученых по химической кинетике, пос. Поведники, 2019; III Всероссийская молодежная конференция "Успехи Химической Физики", Черноголовка, 2016; XXXIII всероссийский симпозиум молодых учёных по химической кинетике, пансионат "Берёзки" Московской области, 2015; XXVII Симпозиум “Современная химическая физика”, Туапсе, 2015; XXVI Международная Чугаевская конференция по координационной химии, Казань, 2014.

Плановый характер работы

Исследования по теме диссертации выполнены в рамках государственного задания ФИЦ ПХФ и МХ РАН (номер госрегистрации АААА-А19-119-07-119-0045-0).

Полнота опубликования результатов и ценность научных работ соискателя ученой степени

Основное содержание диссертационной работы и приведенных в ней результатов достаточно полно изложено в восьми статьях в рецензируемых научных журналах, входящих в перечень Высшей аттестационной комиссии Министерства образования и науки РФ и в библиографическую и реферативную базы данных Scopus и Web of Science, а также четырнадцати тезисах докладов в сборниках международных и Всероссийских научных конференций.

Статьи по результатам работы

1. Ильященко (Ткаченко) 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; DOI: 10.31857/S0023119322010077.
2. Ткаченко (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; DOI: 10.31857/S0044457X21030181.
3. Джабиев Т. С., Ткаченко (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; DOI: 10.31857/S0044453720060096;.
4. Dzhabieva Z.M., Shilov G.V., Avdeeva L.V., Dobrygin V.V., Tkachenko (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. – № 3. – P. 1-12; DOI: 10.3390/biomimetics5010003.
5. Ткаченко (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; DOI: 10.31857/S0424857020060134.
6. Джабиева З. М., Ткаченко (Ильященко) В. Ю., Джабиев Т. С. Фотостимулированное окисление воды, катализированное четырехядерным комплексом рутения с литиевыми противокатионами // Химия высоких энергий. – 2017. – Т. 51. – № 3. – С. 230–233; DOI: 0.7868/80023119317030056.
7. Джабиева З.М., Шилов Г.В., Ткаченко (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; DOI: 10.7868/S0044457X16060052.

8. Джабиева З.М., Авдиенко О.П., Антонова Ю.И., Ткаченко (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; DOI: 10.7868/S0044453715090101.

Все статьи, выполненные в соавторстве, процитированы в диссертации в соответствии с п. 14 критериев Положения о присуждении ученых степеней, утвержденного постановлением Правительства РФ № 842 от 24.04.2013 г., с учетом всех последующих изменений. Результаты, описанные в диссертации, являются оригинальными, заимствованные материалы без ссылки на источник заимствования отсутствуют.

В опубликованных материалах довольно полно изложены основные результаты работы. В работе [1] изучена реакция фотокаталитического окисления воды персульфатом калия в присутствии фотосенсибилизатора $bpy_3RuCl_2 \cdot 6H_2O$ и нитридного комплекса рутения $Li_3[Ru_2(\mu\text{-}N)Cl_8 \cdot 2H_2O]$ (раздел 3.3). В работе [2] приведен синтез литиевой соли биядерного нитридного комплекса рутения $Li_3[Ru_2NCl_8 \cdot 2H_2O]$ и изучено его строение методом РСА (раздел 3.3). В работе [3] изучены кинетика и механизм действия октаядерных рутениевых катализаторов окисления воды соединениями Ce(IV) в искусственном фотосинтезе, где октаядерный кластер $[Ru\text{-}(\mu\text{-}N)\text{-}Ru]_4$ образуется при тетрамеризации биядерного нитридного комплекса и катализирует восьмиэлектронное окисление воды (раздел 3.3). В работе [4] рассматриваются синтез нитридного комплекса $Li_3[Ru_2NCl_8 \cdot 2H_2O]$ и его поведение в водных растворах (раздел 3.3). В работе [5] исследована реакция восстановления биядерного оксохлоридного комплекса рутения(IV) с литиевыми противокатионами $Li_4Ru_2OCl_{10}$ в растворах HCl электрохимическим и спектрофотометрическим методами, с помощью электро-спрей-масс-спектрометрического метода определен состав тетраядерного катализатора (раздел 3.2). В работе [6] изучено фотостимулированное окисление воды персульфатом калия в присутствии фотосенсибилизатора $bpy_3RuCl_2 \cdot 6H_2O$ и рутениевого катализатора $Li_{10}[\{Ru_4(\mu\text{-}O)_4(\mu\text{-}OH)_2(H_2O)_4\} \cdot (\gamma\text{-}SiW_{10}O_{36})_2] \cdot 10H_2O$, оценен квантовый выход O_2 (раздел 3.1). В работе [7] приведен синтез биядерного оксохлоридного комплекса рутения(IV), молекулярная структура которого установлена методом РСА (раздел 3.2). В работе [8] изучен механизм окисления воды в координационных сферах четырех- и восьмиядерных кластеров рутения(IV), которые образуются из комплексов $Li_4[Ru_2(SO_4)_2(\mu\text{-}SO_4)_2(\mu\text{-}O)_2] \cdot 4H_2O$ и окисляют воду соответственно четырехэлектронно до O_2 и восьмиэлектронно до двух молекул O_2 (раздел 3.1). Все эти работы включают общую информацию об исходных реагентах, описание методов синтеза и метод выращивания монокристаллов продуктов, которые описаны во второй главе диссертации в разделах 2.2 - 2.6. Также в этих статьях

описаны применявшиеся в работе физико-химические методы исследования, изложенные во второй главе диссертации в разделе 2.7.

В рамках данной работы проведено систематическое исследование структуры, свойств и реакционной способности ряда неорганических комплексов рутения с O-, N-мостиками и Li+ противокатионами, которые могут быть использованы для создания катализаторов нового поколения в будущих преобразователях световой энергии в энергию химических связей в ИФС. Значимость полученных результатов состоит в получении новых знаний о механизме сложного процесса окисления воды и создании новых стабильных эффективных катализаторов фотохимического окисления воды при облучении видимым светом в искусственном фотосинтезе.

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 окисления воды. Автор принимал активное участие в обсуждении и оформлении полученных результатов, подготовке научных статей к публикации и апробации научного исследования. Автором выполнены синтезы многоядерных комплексов рутения (IV) и лигандов, а также получены кинетические кривые образования кислорода в реакции окисления воды и ИФС.

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 (АЦКП ФИЦ ПХФ и МХ РАН). Исследование электрохимических свойств полученных комплексов проведено совместно с к.х.н. Д. В. Новиковым (ФИЦ ПХФ и МХ РАН) и к.х.н. Л. И. Ткаченко (ФИЦ ПХФ и МХ РАН), электрохимические результаты обсуждались с к.х.н. Бабенко С.Д. (филиал ФИЦ ХФ РАН). Регистрация ИК-спектров проведена совместно с к.х.н. А. И. Карелиным (АЦКП ФИЦ ПХФ и МХ РАН) и к.х.н. Ю. М. Шульгой (ФИЦ ПХФ и МХ РАН). Спектрофотометрическое исследование выполнено совместно с к.х.н. Л. В. Авдеевой (ФИЦ ПХФ и МХ РАН). Публикации по материалам, изложенным в диссертации, выполнены в соавторстве.

В работах [1]-[8] соискателем проведены синтезы, получены и выделены кристаллы литиевых солей многоядерных комплексов рутения (IV), сняты и изучены ИК- и электронные спектры синтезированных соединений, обработаны данные ЯМР-спектроскопии, выполнены снятие кинетических кривых образования кислорода в

реакции окисления воды и ИФС. Совместно с научным руководителем написаны первичные версии статей и выполнено их редактирование.

Соответствие диссертации научным специальностям, отрасли науки

Диссертация Ильященко В.Ю. на тему «Биомиметическое окисление воды в присутствии многоядерных комплексов рутения» является завершенной научно-квалификационной работой, в которой был дан ответ на некоторые важные вопросы механизма реакции окисления воды в искусственном фотосинтезе и одновременно решены задачи п созданию новых более стабильных и эффективных катализаторов последнего поколения.

Работа соответствует паспорту специальности 1.4.4. Физическая химия, химические науки, п. 1 (Экспериментально-теоретическое определение энергетических и структурно-динамических параметров строения молекул и молекулярных соединений, а также их спектральных характеристик), п. 7 (Макрокинетика, механизмы сложных химических процессов, физико-химическая гидродинамика, растворение и кристаллизация.), п. 8 (Динамика элементарного акта химических реакций. Механизмы реакции с участием активных частиц), п. 9 (Связь реакционной способности реагентов с их строением и условиями протекания химической реакции), п. 12 (Физико-химические основы процессов химической технологии и синтеза новых материалов).

Решение о рекомендации работы к защите

Диссертация Ильященко Виринеи Юрьевны «Биомиметическое окисление воды в присутствии многоядерных комплексов рутения» соответствует всем критериям Положения о присуждении ученых степеней, утвержденного постановлением Правительства РФ № 842 от 24.04.2013 г. с учетом всех последующих изменений, применительно к диссертациям на соискание ученой степени кандидата наук, и рекомендуется к защите на соискание ученой степени кандидата наук по специальности 1.4.4. Физическая химия (химические науки).

Заключение принято на заседании секции №2 Ученого совета ФИЦ ПХФ и МХ РАН (протокол №12 от 1 декабря 2025 года.). Присутствовало на заседании 13 членов совета из 15. Результаты голосования: «за» – 13, «против» – 0, «воздержались» – 0. Всего присутствовало - 17 человек, из них - 4 доктора химических наук, 2 доктора физ.-мат наук, 1 доктор биологических наук, 7 кандидатов хим. наук

Председатель секции №2
Ученого Совета ФИЦ ПХФ и МХ РАН
доктор химических наук А.Ф. Шестаков

Секретарь секции №2
Ученого Совета ФИЦ ПХФ и МХ РАН
кандидат химических наук Л.В. Авдеева