

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки  
Федеральный исследовательский центр проблем химической физики и  
медицинской химии Российской академии наук

*На правах рукописи*

Ильященко Виринея Юрьевна

БИОМИМЕТИЧЕСКОЕ ОКИСЛЕНИЕ ВОДЫ В ПРИСУТСТВИИ  
МНОГОЯДЕРНЫХ КОМПЛЕКСОВ РУТЕНИЯ

1.4.4 Физическая химия

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание учёной степени  
кандидата химических наук

Научный руководитель:  
доктор химических наук  
Джабиев Таймураз Савельевич

Черноголовка – 2026

## Оглавление

Введение .....	6
Глава 1. Литературный обзор .....	16
1.1 Окисление воды в природном фотосинтезе .....	16
1.2 Термодинамика окисления воды .....	28
1.3 Окисление воды кластерами переходных металлов.....	31
1.3.1 Окисление воды соединениями марганца .....	32
1.3.2 Окисление воды соединениями железа .....	35
1.3.3 Окисление воды кластерами кобальта .....	39
1.3.4 Окисление воды соединениями на основе иридия .....	42
1.3.5 Окисление воды соединениями меди.....	46
1.3.6 Окисление воды кластерами рутения .....	50
1.3.7 Заключение .....	57
Глава 2. Экспериментальная часть .....	59
2.1 Разработка подходов для повышения эффективности и стабильности комплексов рутения .....	59
2.2 Реактивы .....	59
2.3 Синтез комплекса $\text{Li}_4[\text{Ru}_2(\mu\text{-SO}_4)_2(\mu\text{-O})_2(\text{SO}_4)_2]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .....	61
2.3.1 Синтез бисульфата лития $\text{LiHSO}_4$ .....	61
2.3.2 Синтез оксосульфатного биядерного комплекса рутения .....	62
2.4 Синтез биядерного оксохлоридного кластера рутения $\text{Li}_8\text{Ru}_2\text{OCl}_{14}$ ..	63
2.5 Синтез биядерного нитридного комплекса рутения $\text{Li}_3[\text{Ru}_2(\mu\text{-N})\text{Cl}_8\cdot 2\text{H}_2\text{O}]$ .....	64
2.5.1 Получение пентахлоронитрозилрутената $\text{Li}_2[\text{RuNOCl}_5]\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ....	64
2.5.2 Синтез биядерного нитридного комплекса рутения .....	65

2.6	Синтез четырехядерного комплекса рутения с полиоксовольфрамосиликатными лигандами и литиевыми противокатионами $\text{Li}_{10}[\{\text{Ru}_4(\mu\text{-O})_4(\mu\text{-OH})_2(\text{H}_2\text{O})_4\} \cdot (\gamma\text{-SiW}_{10}\text{O}_{36})_2] \cdot 10\text{H}_2\text{O} \dots$	66
2.7	Физико-химические методы исследования .....	69
2.7.1	Элементный анализ.....	69
2.7.2	ИК-спектроскопия.....	69
2.7.3	Спектрофотометрический метод исследования.....	69
2.7.4	Рентгеноструктурный анализ (РСА) .....	70
2.7.5	Термогравиметрический анализ (ТГА).....	70
2.7.6	Масс-спектрометрический метод исследования газообразных продуктов.....	70
2.7.7	Хромато-масс-спектрометрический метод.....	71
2.7.8	Волюмометрический метод .....	71
2.7.9	Фотокаталитический метод исследования .....	71
2.7.10	Циклическая вольтамперометрия.....	73
2.7.11	Потенциометрическое титрование .....	74
2.7.12	Спектрофотометрическое титрование .....	74
3.1	Биядерный оксосульфатный комплекс рутения .....	75
	$\text{Li}_4[\text{Ru}_2(\mu\text{-SO}_4)_2(\mu\text{-O})_2(\text{SO}_4)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O} \dots$	75
3.1.1	Изучение механизма окисления воды комплексом $\text{Li}_4[\text{Ru}_2(\mu\text{-SO}_4)_2(\mu\text{-O})_2(\text{SO}_4)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O} \dots$	75
3.1.2	Заключение .....	82
3.2	Биядерный оксохлоридный кластер рутения $\text{Li}_8\text{Ru}_2\text{OCl}_{14} \dots$	82
3.2.1	Рентгеноструктурный анализ.....	82
3.2.2	Термогравиметрический анализ .....	86

3.2.3	ИК-спектроскопия.....	86
3.2.4	Электронная спектроскопия .....	86
3.2.5	Изучение реакции восстановления димерного кластера $\text{Li}_8\text{Ru}_2\text{OCl}_{14}$ в растворах $\text{HCl}$ электрохимическим методом .....	87
3.2.6	Влияние концентрации $\text{HCl}$ на устойчивость промежуточного соединения.....	89
3.2.7	Кинетика самовосстановления $\text{Li}_4\text{Ru}_2\text{OCl}_{10}$ в 3М $\text{HCl}$ .....	93
3.2.8	Кинетика окисления воды соединениями $\text{Ce(IV)}$ в присутствии литиевой соли биядерного оксохлоридного кластера рутения $\text{Li}_8\text{Ru}_2\text{OCl}_{14}$ и сравнение его с другими противокатионами .....	95
3.2.9	Заключение .....	97
3.3	Биядерный комплекс рутения с азотным мостиком и литиевым противокатионами $\text{Li}_4[\text{Ru}_2(\mu\text{-O})\text{Cl}_{10}]$ .....	98
3.3.1	Рентгеноструктурный анализ.....	98
3.3.2	Поведение комплекса в кислых растворах .....	100
3.3.3	Восстановление комплекса координированными молекулами воды	101
3.3.4	Изучение реакции окисления воды соединениями $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$ , катализированной кластерами рутения $\text{Ru}_4\text{N}_2\text{O}_5^+$ .....	104
3.3.5	Влияние противокатионов $\text{K}^+$ и $\text{Li}^+$ на реакцию окисления воды соединениями $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$ , катализированную кластерами рутения $\text{Ru}_4\text{N}_2\text{O}_5^+$ .....	109
3.3.6	Влияние мостиков O и N между ядрами рутения на реакцию окисления воды .....	110
3.3.7	Фотокаталитическое окисление воды персульфатом калия $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ в присутствии фотосенсибилизатора $\text{bvru}_3\text{RuCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и нитридного комплекса рутения $\text{Li}_3[\text{Ru}_2(\mu\text{-N})\text{Cl}_8 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$ .....	111

3.3.8	Заключение .....	116
3.4	Литиевая соль четырехъядерного рутениевого комплекса $\text{Li}_{10}[\{\text{Ru}_4(\mu\text{-O})_4(\mu\text{-OH})_2(\text{H}_2\text{O})_4\} \cdot (\gamma\text{-SiW}_{10}\text{O}_{36})_2] \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ( $\text{Li}_{10}\text{Ru}_4$ ) .....	116
3.4.1	Электро-спрей-масс-спектрометрия комплекса $\text{Li}_{10}[\{\text{Ru}_4(\mu\text{-O})_4(\mu\text{-OH})_2(\text{H}_2\text{O})_4\} \cdot (\gamma\text{-SiW}_{10}\text{O}_{36})_2] \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ .....	118
3.4.2	Кинетическое исследование фотоиндуцированного окисления воды в системе $\text{bpy}_3\text{RuCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} - \text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8 - \text{Li}_{10}[\{\text{Ru}_4(\mu\text{-O})_4(\mu\text{-OH})_2(\text{H}_2\text{O})_4\} \cdot (\gamma\text{-SiW}_{10}\text{O}_{36})_2] \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ .....	120
3.4.3	Цикловольтамперометрия комплексов с разными противокатионами ( $\text{Rb}^+$ и $\text{Li}^+$ ).....	127
3.4.4	Заключение.....	129
	Выводы .....	130
	Список сокращений.....	132
	Список литературы.....	134
	Приложение.....	153
	Благодарности .....	155

## **Введение**

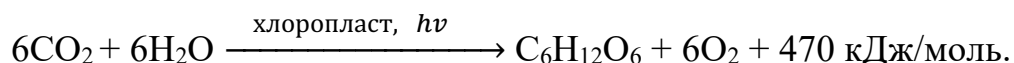
### **Актуальность избранной темы исследования**

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.

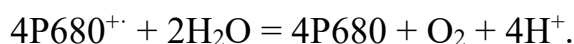
Один из многообещающих путей преобразования солнечной энергии – биомиметическая утилизация, основанная на возможности фотоиндуцированного разложения воды на кислород и водород, т.е. так называемый «искусственный фотосинтез» (ИФС). В отличие от быстро развивающегося фотоэлектрического направления (солнечные 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 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  $\text{CO}_2$  в углеводы:



В природном фотосинтезе окислителями являются катион-радикалы  $\text{P680}^{+}$ , а катализатором реакции окисления воды служит марганцовый кофактор ( $\text{Mn}_4\text{CaO}_5$ ), в координационной сфере которого образуется молекула  $\text{O}_2$  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  $\text{Mn}_4\text{CaO}_5$ .

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 эффективных каталитических систем, используемых в реакции фотокаталитического окисления воды.

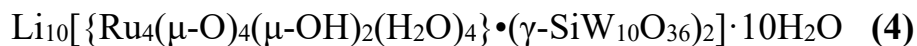
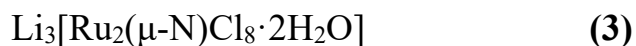
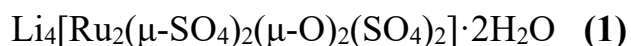
### Цели и задачи работы

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  $\text{O}_2$  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  $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$  -  $\text{Ce}(\text{IV})$ , катализированной этими комплексами;

5. Фотокаталитическое окисление воды персульфатом калия  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$  в присутствии фотосенсибилизатора  $(\text{bpy})_3\text{RuCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  и катализатора - четырёхъядерного комплекса рутения  $\text{Li}_{10}[\{\text{Ru}_4(\mu\text{-O})_4(\mu\text{-OH})_2(\text{H}_2\text{O})_4\} \cdot (\gamma\text{-SiW}_{10}\text{O}_{36})_2] \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  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  $Q_{\text{O}_2}$  и квантового выхода фотогенерированного кислорода  $\Phi_{\text{O}_2}$ ).

#### **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 биядерные комплексы рутения с O- и N-мостиками между ядрами рутения и  $\text{Li}^+$  противокатионами.

- Спектрофотометрическим методом установлено, что кинетика восстановления рутениевых комплексов координированными молекулами воды с образованием  $\text{O}_2$  в отсутствие экзогенного окислителя при  $[\text{Ru}] = 1 \cdot 10^{-4}$  М и комнатной температуре описывается законом бимолекулярной реакции, с повышением  $[\text{Ru}] \geq 4.4 \cdot 10^{-4}$  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 ещё большей активности и стабильности катализатора (TON = 360) по сравнению с комплексами **1** и **2** (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  $Li_{10}[\{Ru_4(\mu-O)_4(\mu-OH)_2(H_2O)_4\} \cdot (\gamma-SiW_{10}O_{36})_2] \cdot 10H_2O$  восьмизлектронный, 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 исследования**

Значимость данной работы состоит в синтезе ряда новых неорганических комплексов рутения с O-, 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 диссертационного исследования

Основные этапы работы состоят в синтезе и исследовании новых неорганических комплексов рутения с  $\mu$ -O и  $\mu$ -N мостиками между ядрами рутения и  $\text{Li}^+$  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  $\text{bpy}_3\text{Ru}^{3+}$ .

### 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 наноаноды, осуществляют четырех- и восьмиэлектронные процессы окисления воды экзогенными окислителями.

3. Четырехъядерный 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 многэлектронные процессы с образованием короткоживущего  $\text{O}_4$ , 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  $\text{Li}^+$  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  $\text{Rb}^+$  катионами, что также подтверждает повышенные 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 ( $TON = 180$ , выход кислорода  $Q_{O_2} = 38\%$ , квантовый выход  $\Phi_{O_2} = 9\%$ ).

#### **Соответствие паспорту научной специальности.**

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).

#### **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, входящих в перечень Высшей аттестационной комиссии Министерства образования и науки РФ и в библиографические и реферативные базы данных Scopus и Web of Science, а также 14 тезисов докладов на международных и всероссийских научных 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.

### **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).

## Глава 1. Литературный обзор

### 1.1 Окисление воды в природном фотосинтезе

Фотокаталитическое разложение воды на молекулярный кислород и водород, осуществляемое в природе, связанное с подходящими молекулами-акцепторами и донорами, является ключевым процессом утилизации солнечной энергии биосферой. Раскрытие «секретов» молекулярного механизма, обеспечивающего эффективное выполнение этой реакции является задачей фундаментальных исследований, так как именно оно лежит в основе создания биомиметических устройств, которые в конечном итоге позволят эффективно использовать солнечную энергию для удовлетворения растущих потребностей человечества в энергии. Полное понимание механизма окислительного фотосинтеза, происходящего у цианобактерий, некоторых водорослей и зеленых растений, позволит управлять этим процессом, эффективно модифицировать его с целью улучшения стабильности и устойчивости к действию разрушительных факторов и создавать на его основе эффективные катализаторы. Все это позволит перейти к промышленному воспроизведению моделей природного фотосинтеза, что даст возможность использовать солнечную энергию и воду – экологически чистое и доступное сырье – в качестве возобновляемого источника энергии, а также позволит обеспечить запасы молекулярного кислорода длительные космические исследовательские экспедиции.

Научное исследование фотосинтеза начинается в 1771 году с работ Дж. Пристли, обнаружившего, что «испорченный» горением или дыханием мыши воздух можно регенерировать с помощью зеленых растений [1]. Еще во времена античных натурфилософов высказывались идеи о том, что растения черпают питательные вещества из почвы. Это отражено в произведениях Аристотеля и его ученика Теофраста (IV в. до н.э.). Первое серьезное исследование провел голландский ученый Я. Ван Гельмонт в 1600-1605 г.,

поставив эксперимент с выращиванием ивы и сделав на основании полученных результатов неверный вывод, что растения получают питательные вещества только из воды.

Около 1675 года М. Мальпиги, наблюдая за развитием семян тыквы, рассматривает растение как живой организм и выдвигает гипотезу, что именно в зеленых листьях под действием солнечного света происходит синтез «питательного сока» из полученного из почвы и доставленного корнями «сырого сока». Это были первые попытки научного объяснения участия зеленых листьев и солнечной энергии в системе питания растений, которая, однако, не привлекла должного внимания современников М. Мальпиги.

Французский физик Э. Мариотт в 1679 г. предположил, что растения вырабатывают питательные вещества сами в ходе химических реакций.

В первой половине XVIII английским химиком С. Гейлсом была выдвинута теория, что из воздуха происходит большая часть растительных веществ, которую поддержал М.В. Ломоносов спустя тридцать лет.

Первый экспериментатор, обнаруживший, что растения на свету выделяют кислород – британский натурфилософ Дж. Пристли – показал, что в замкнутом пространстве горящая свеча «портит» воздух, делая его непригодным для дальнейшего горения или дыхания мыши, но зеленое растение «очищает» его. Этот классический, легко воспроизводимый опыт дал толчок для дальнейших исследований в этом направлении.

Нидерландский врач Я. Ингенхаус в 1779 году экспериментально подтвердил, что основное условие выделения кислорода состоит в обязательном наличии освещения, однако в отсутствии света он поглощается.

Через несколько лет швейцарский теолог Ж. Сенебье установил, что растения регенерируют воздух не только выделяя кислород, но и поглощают при этом углекислый газ.

Именно в совокупности три исследования Пристли, Ингенхауса и Сенебье позволяли изучить процесс фотосинтеза с разных сторон, что позволило приблизиться к раскрытию сущности фотосинтеза.

В 1817 французские химики Ж.Б. Каванту и П.Ж. Пеллетье выделили из листьев зеленый порошок и назвали его хлорофилл, спустя практически пятьдесят лет после открытия Пристли. А через следующие пятьдесят лет русский естествоиспытатель К.А. Тимирязев получил экспериментальное доказательство, что зеленое начало растений – хлорофилл – играет важнейшую роль в поглощении света в процессе фотосинтеза.

У высших растений поглощение света и дальнейшие фотосинтетические процессы протекают в хлоропластах – органеллах растительных клеток, которые играют роль специализированных энергопреобразователей. Схематическое изображение хлоропласта приведено на Рисунке 1.

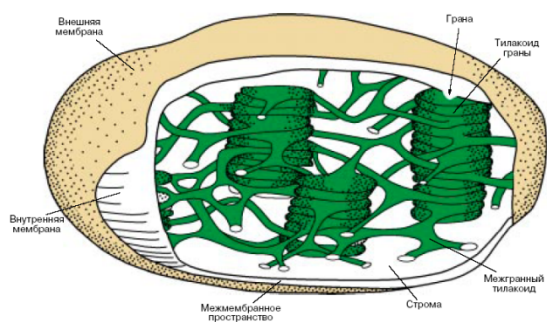


Рисунок 1. Строение хлоропласта [2]

Хлоропласт ограничен двойной оболочкой, состоящей из наружной мембраны – играющей роль защитного барьера – и внутренней, которая во время развития органоида выпячивается внутрь. Из нее вырастают протяженные мембранные структур, образующие замкнутые пузырьки и называющиеся тилакоидами. Фотосинтетические белковые комплексы включены в два слоя молекул липидов, составляющих мембраны тилакоидов. Тилакоидные мембраны сплюсциваются и тесно прижимаются друг к другу, формируя стопку – грану. Существуют также межграные тилакоиды,

являющиеся продолжениями отдельных тилакоидов и выступающие за пределы грани. Внутри оболочки хлоропласта, но вне тилакоида находится плотная жидкость – строма. Именно в ней происходит конверсия углекислого газа в углеводы, содержатся рибосомы, крахмальные зерна, хлоропластные молекулы РНК и ДНК, многочисленные ферменты.

Выделяют два мембранных белковых комплекса, которые осуществляют реакции у растений в световой фазе фотосинтеза – фотосистему I (ФС I) и фотосистему II (ФС II) (рисунок 2). Именно они и составляют основу фотосинтетического аппарата зеленых растений.

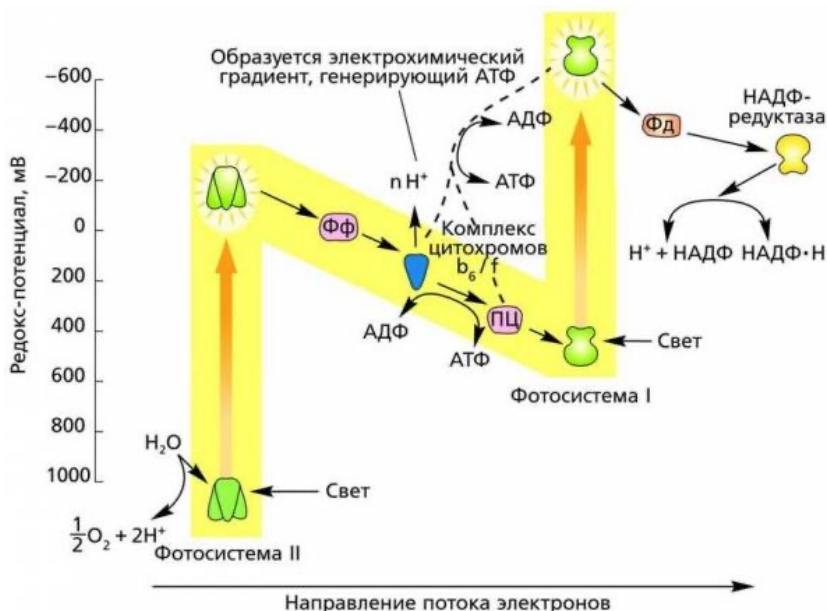


Рисунок 2. Z-схема природного фотосинтеза

В ФС I возбужденный пигмент, поглотивший фотон, передает энергию соседнему пигменту посредством прямого электромагнитного взаимодействия, далее процесс многократно повторяется. Пигменты светособирающего комплекса поглощают энергию и передают её центральной части фотосистемы - реакционному центру P700. После окисления и передачи электрона высокой энергии к первичному акцептору электронов от пары хлорофиллов центра отсутствующие электроны заменяются на те, что

движутся из ФС II. Двигаясь от ФС II к ФС I электроны проходят путь, состоящий из молекулы-носителя пластохинона, цитохромного комплекса и пластоцианина.

Возбужденный в реакционном центре ФС I электрон переходит в белковый комплекс ферредоксин, который представляет собой вторую электронную транспортную цепь. Два электрона и протон восстанавливают  $\text{NADP}^+$  в  $\text{NADPH}$ . Таким образом, ФС I отвечает за накопление органической биомассы, а также ассимиляцию  $\text{CO}_2$ .

В свою очередь ФС II отвечает за окисление воды с выделением молекулярного кислорода и за производство АТФ, за счет другого реакционного центра – P680. В нем один квант света приводит к переносу от донора P680 только одного электрона на акцептор – пластохинон [3].

Два независимых способа исследования указывают, что для образования молекулы кислорода требуется сумма нескольких элементарных фотоактов. Для начала в эксперименте с водорослями было установлено, что зависимость скорости кислорода от интенсивности падающего света описывается кривой второго или более высокого порядка, но никак не линейной зависимостью. Дальнейшие более аккуратные измерения продемонстрировали, что скорость образования кислорода от интенсивности падающего света на слабом свету имеет четвертый порядок, такие данные согласуются с четырехквантовым последовательным механизмом окисления воды, так называемым S-циклом Кока (рисунок 3) [4].

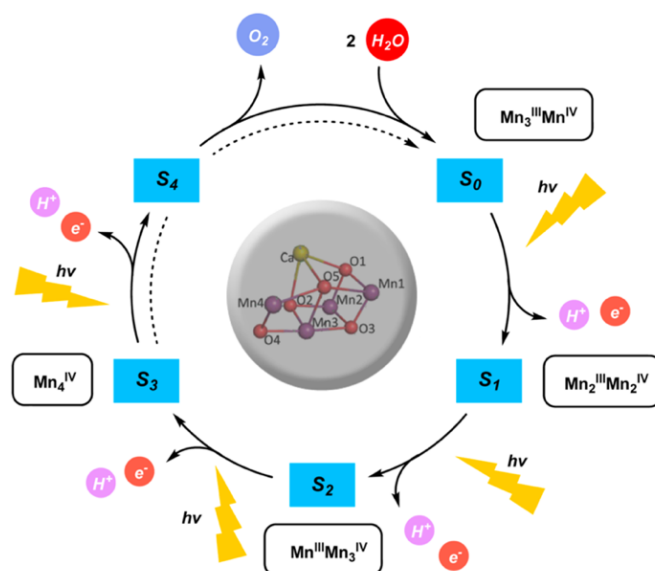


Рисунок 3. Цикл Кока, в котором кислородобразующий комплекс проходит через пять окислительно-восстановительных состояний, S<sub>0</sub>-S<sub>4</sub>, посредством последовательного фотоокисления Mn-co [4]

На этой схеме состояние S<sub>0</sub> соответствует наиболее восстановленному и стабильному состоянию Mn-co, четырехэлектронно фотоокисленное состояние S<sub>4</sub> представляет наиболее окисленное состояние, состояния S<sub>1</sub>-S<sub>3</sub> являются промежуточными все более высокоокисленными состояниями марганцевого кофактора, окисляющего воду фермента в ФС II, называемого вода:пластохинон - оксидоредуктаза.

Состояние S<sub>0</sub> переходит в состояние S<sub>1</sub> в результате удаления электрона под действием кванта света электрон-транспортной цепью ФС II. Последующее удаление электрона переводит состояние S<sub>1</sub> в состояние S<sub>2</sub>. Четыре таких последовательных фотоакта обращают состояние S<sub>0</sub> в нестабильное состояние S<sub>4</sub>, самопроизвольно релаксирующее в первоначальное стабильное состояние S<sub>0</sub>. Именно в акте перехода от S<sub>4</sub> к S<sub>0</sub> высвобождается молекула кислорода.

Полный процесс окисления, включающий четыре фотоакта, описывается следующим образом: четыре электрона от двух окисленных молекул H<sub>2</sub>O доставляются последовательно в ФС I для восстановления

молекулы  $\text{CO}_2$ , а в ФС II образуется одна молекула  $\text{O}_2$  и четыре  $\text{H}^+$ , которые остаются внутри тилакоида [5, 6].

Центральное звено ФС II – кислородвыделяющий комплекс (КОК) – было изучено XAFS-спектроскопией и другими методами. Они показали, что КОК состоит из четырех ионов марганца и одного иона кальция, которые удерживаются вместе окружающими  $\mu$ -оксо- и  $\mu$ -гидроксо лигандами в кубаноподобной структуре, где 3 иона марганца соединены кислородными мостиками с ионом кальция, а четвертый ион марганца располагается сбоку от этого искаженного кубана (рисунок 4). Структурный мотив КОК сохраняется практически у всех видов фотосинтезирующих организмов, и отсутствие в природе вариаций этого каталитически активного и эффективного кубанового ядра указывает на его фундаментальное значение.

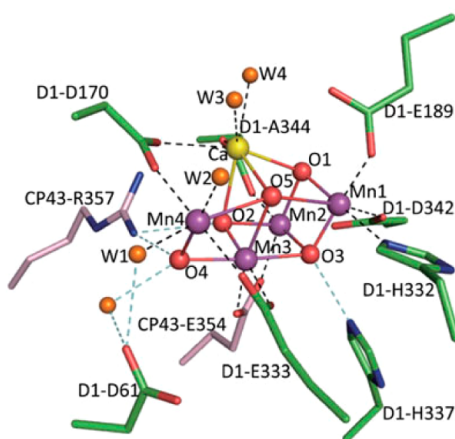


Рисунок 4. Структура тетраядерного марганцевого кофактора Mn-со оксидазы ФС II [7]

В ряде более ранних работ были предложены различные циклы каталитического окисления воды. В механизме, предложенном Дж. Яно и В. Ячандра (рисунок 5) [8], связь O-O, предположительно, формируется после состояния  $S_3$ , которое является последним стабильным. При переходе  $S_3$  в  $S_0$  через наиболее окисленное состояние  $S_4$ , структура которого не установлена, расстояние Mn-Mn укорачивается, что противоречит изменению степени

окисления Mn с наиболее окисленной формы ( $S_3$ ) на наиболее восстановленное состояние ( $S_0$ ). Однако такие изменения можно объяснить, если изменить геометрию  $Mn_4CaO_5$  в состоянии  $S_0$  на аналогичную состояниям  $S_1$  и  $S_2$ , где фрагмент  $Mn_3Ca$  принимает кубаноподобную структуру (рисунок 5д).

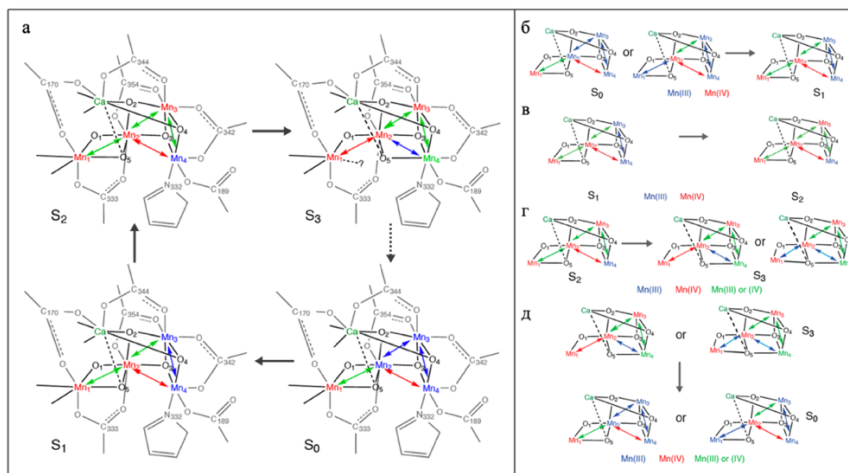


Рисунок 5. Полный цикл S-состояний (а) и возможные структуры модели кластера  $Mn_4CaO_5$  (б-д) [8]

Молекула кислорода формируется из двух неэквивалентных атомов кислорода состояния  $S_3$ , что показывает распределение  $^{16}O/^{18}O$  в кислороде при проведении процесса в смеси легкой воды и тяжелой воды, в которой изотоп  $^{16}O$  заменен на изотоп  $^{18}O$  [9, 10]. Помимо этого, в состояниях  $S_1$  и  $S_2$  присутствуют способные к обмену ди- $\mu$ -оксо-мостиговые атомы кислорода, это следует из данных для смесей  $H_2^{16}O/ H_2^{18}O$  [11]. В механизме предотвращается повреждение полипептидных связей в белках ФС II так как исключено образование перекиси водорода, а также выделение других промежуточных продуктов каталитического окисления воды при низких значениях  $S_i$  на начальных стадиях цикла [8, 12-17].

Гарри В. Брудвиг предложил механизм окисления воды, в котором окислительное состояние ионов марганца и их строение в ФС II не согласуется с данными, представленными в работах. Ввиду значительно изменяющейся степени окисления марганца механизм (рисунок 6) осуществляется через

существенные изменения в комплексе марганца. Так как состояние  $S_4$  – наиболее окисленное состояние, а степени окисления Mn в  $S_3$  равны (IV, IV, IV, IV), Брудвиг и сотрудники [18-27] предполагают присутствие Mn(V) в марганцевом кластере в состоянии  $S_4$ , поскольку высокоспиновая Mn(V)-оксогруппа, как предсказывают, служит электрофилом в механизме водно-нуклеофильной атаки. Однако, такое состояние не получило прямого экспериментального подтверждения.

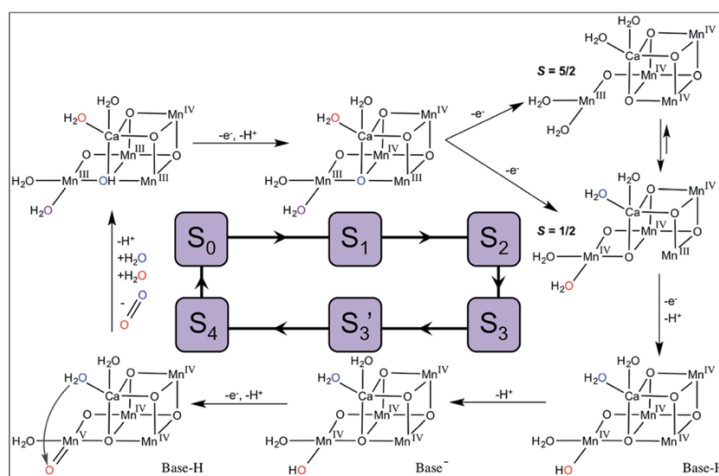


Рисунок 6. Предлагаемый механизм превращений КОК центра ФС-II [18]

И. Мессингер с сотрудниками, основываясь на кристаллографических данных, предложили подробный цикл S-состояний (рисунок 7а), где молекула кислорода формируется радикалом, связывающим  $\mu$ -оксолиганд кубано-подобного кластера с терминальным атомом кислорода [28, 29]. Несмотря на то, что авторы предлагают различные варианты формирования связи O — O (рисунок 7б), вычисления показывают, что оксо-оксильное радикальное соединение (варианты 1 и 2) обеспечивает реакционный путь с минимальной энергией. Причина в том, что эти структуры обеспечивают оптимальное расстояние между двумя атомами кислорода и что электроны с противоположными спинами обеспечивают спин-орбитальное взаимодействие для образования связи O — O [30, 31].

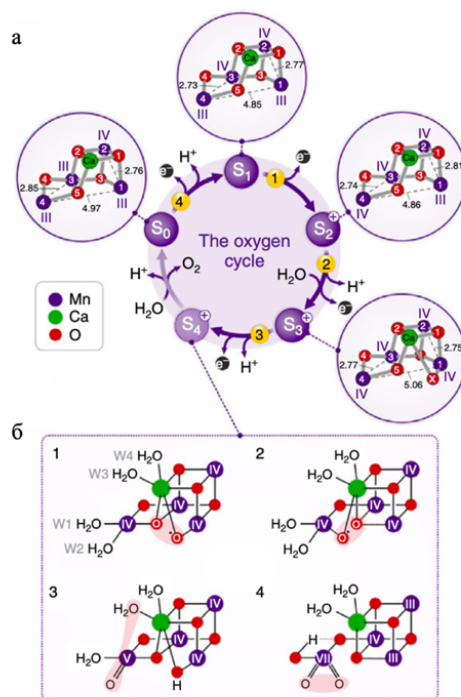


Рисунок 7. Кислородный цикл кластера  $\text{Mn}_4\text{CaO}_5$  и структуры его промежуточных редокс состояний (а) и упрощенные структуры для четырех предполагаемых путей образования связи  $\text{O—O}$  в состоянии  $\text{S}_4$  кластера  $\text{Mn}_4\text{CaO}_{5/6}$  в ФС II [29]

Зигбан с сотрудниками на основе рассчитанных методом функционала плотностей структур кислородобразующего комплекса (КОК) также предложили виды оксо-оксильных радикальных соединений  $\text{Mn(IV)}$  [32, 33]. Новая экспериментальная структура КОК, полученная методом рентгеноструктурного анализа [30, 31, 34, 35], очень похожа на предложенную ранее при расчетах функционала плотности, этап образования связи  $\text{O—O}$  остается практически таким же. Результаты показывают, что формирование молекулы кислорода требует существенных изменений структуры марганцевого кластера.

Результаты Зигбана хорошо согласуются с экспериментальными данными Дао и его коллег. Они предположили, что формирование связи  $\text{O—O}$

О включает нуклеофильную атаку воды и облегчается переносом протона из внешней среды к мостиковому кислороду (рисунок 8) [36-38].

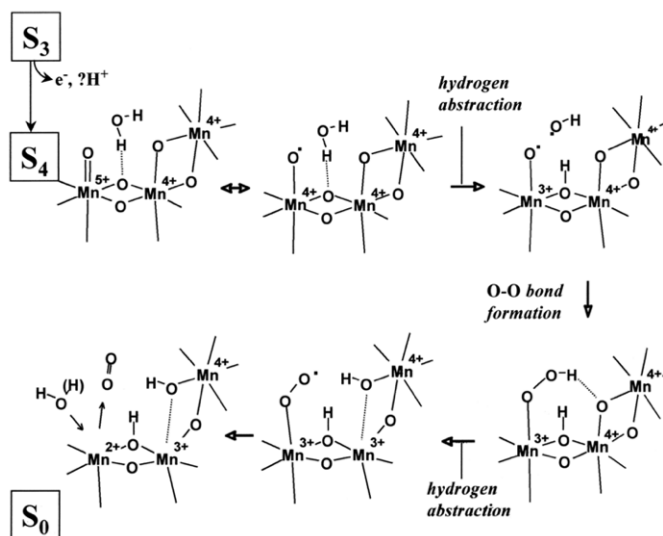


Рисунок 8. Гипотетическая схема механизма окисления воды и образования молекулы кислорода при переходе  $S_3 \rightarrow S_0$ . Изображены только три иона марганца, поскольку предлагаемый механизм не требует активного участия четвертого иона марганца [36]

Б. Чжан и Л. Сан предложили новый механизм (рисунок 9), в котором первые три шага, то есть  $S_0 \rightarrow S_3$ , являются этапами накопления заряда. Они полагают, что накопление заряда на кластере  $Mn_4CaO_5$  является движущей силой для окисления  $H_2O$ , потому что введение молекулы воды и последующее депротонирование помогают сбалансировать положительные заряды, накопленные после первых трех стадий окисления Mn-со. Далее происходит переход из состояния  $S_3$  в состояние  $S_0$  через четыре промежуточные стадии ( $S_3 \rightarrow YZ^* \rightarrow S_4 \rightarrow S'_4 \rightarrow S''_4$ ), сопровождающийся образованием связи O—O на диоксо-Mn(VII) фрагменте [39].

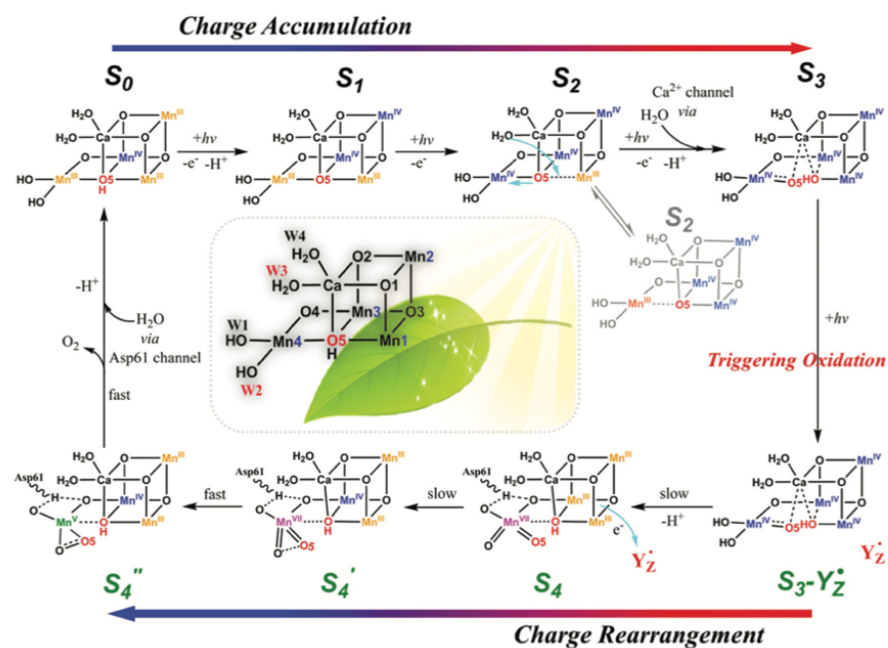


Рисунок 9. Каталитический механизм окисления воды кластером  $Mn_4CaO_5$  в ФС II с участием диоксо-Mn(VII) [39]

Д. Пантацис и Н. Кокс с сотрудниками считают, что в состояниях покоя ( $S_0$ ,  $S_1$ ,  $S_{A2}$ ) кофактор представляет собой «открытую» кубановую структуру со свободным координационным местом для связывания субстрата. В активированных состояниях ( $S_3$  и, возможно,  $S_4$ ) структура также напоминает «открытый» кубан (рисунок 10), но теперь свободное координационное место занято гидроксильным лигандом. Предполагается, что структурная гибкость в  $S_2$  ( $S_{A2}$ ,  $S_{B2}$ ) имеет решающее значение для акцептирования лиганда (вода) и образования активированного состояния  $S_3$ . Связь O–O, предположительно, образуются между гибким  $\mu$ -оксомостиком и водой [40-43].

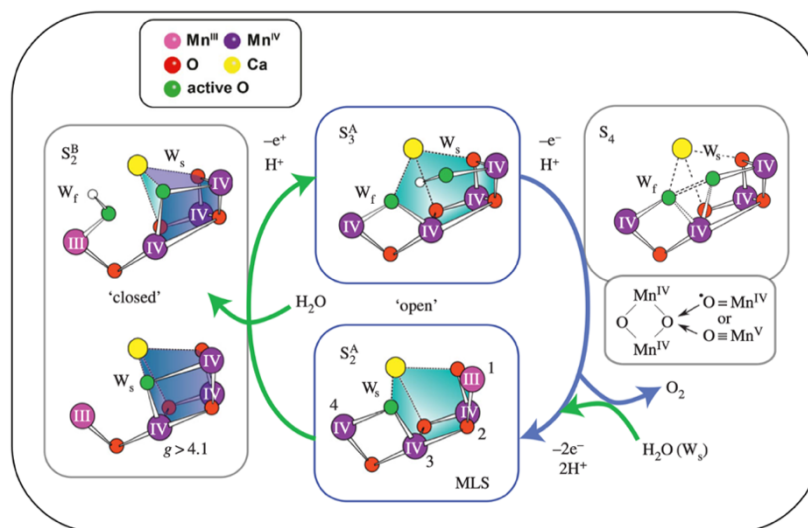


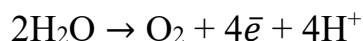
Рисунок 10. Реакционный цикл ко-фактора Mn<sub>4</sub>CaO<sub>5</sub>, включающий «открытые» и «закрытые» структуры состояний S<sub>i</sub> [43]

Понимание структуры и каталитического механизма КОК имеет важное значение для разработки катализаторов окисления воды в искусственном фотосинтезе, однако, согласованного механизма окисления воды на молекулярном уровне и структур промежуточных окислительно-восстановительных состояний марганцевого кофактора на данный момент нет, несмотря на множество исследований.

## 1.2 Термодинамика окисления воды

Для катализированного окисления воды до кислорода кислородобразующий комплекс должен обеспечить необходимую свободную энергию [44]. Исследователи должны понять, доставляется ли эта энергия единовременно, при переходе S<sub>4</sub>→S<sub>0</sub>, или же она доставляется серией актов в течение цикла S-состояний. Анализ этой проблемы позволил Кришталлику оценить окислительно-восстановительные потенциалы воды КОК ФС II [45], а также прийти к выводу, что четырехэлектронный процесс наиболее выгоден

с энергетической точки зрения. Тогда реакцию образования кислорода можно представить в виде уравнения:



В соответствии с уравнением реакции условием для образования одной молекулы  $\text{O}_2$  необходимо отщепить от двух молекул воды четыре протона и четыре электрона. Двухэлектронное окисление воды приводит к образованию молекулы пероксида водорода, в этом случае от двух молекул воды отрывают два протона и два электрона. Окислить воду можно также одноэлектронным или трехэлектронным переносом. Окислительно-восстановительный потенциал будет различаться в зависимости от продуктов реакции. Диаграмма ОВП реакции окисления воды в случае различных путей протекания реакции при  $\text{pH} = 0$  приведена на Рисунке 11.

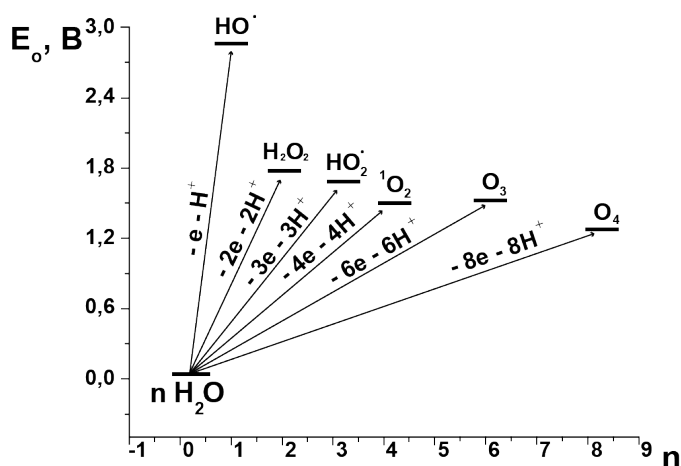


Рисунок 11. Стандартные окислительно-восстановительные потенциалы для реакций окисления воды при  $\text{pH} = 0$

В случае одноэлектронного окисления воды до  $\text{OH} \cdot$  – радикала необходимы очень сильные окислители с  $E^h(\text{H}_2\text{O}/\text{OH} \cdot) = 2,85 \text{ В}$  при  $\text{pH} = 0$ . Из рисунка 11 также следует, что при сохранении  $\text{pH} = 0$  для двух- и трехэлектронного процесса потребуются значительно меньшие

энергетические затраты:  $E^h(\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2\text{O}_2) = 1,76$  В для образования перекиси и  $E^h(\text{H}_2\text{O}/\cdot\text{O}_2\text{H}) = 1,67$  для  $\text{O}_2\text{H}$  – радикала соответственно.

Четырехэлектронное окисление воды с выделением молекулы  $\text{O}_2$  можно осуществить, задействовав в нейтральной среде ( $\text{pH} = 7$ ) еще более слабый одноэлектронный окислитель с  $E^h(\text{H}_2\text{O}/\text{O}_2) = 0.815$  В. Причем, вышесказанное верно для четырехэлектронного переноса при любых значениях водородного показателя растворов [46, 47].

В случае окисления воды в нейтральной среде ( $\text{pH} = 7$ ) до озона потребуется осуществить шестиэлектронный перенос. С точки зрения термодинамики процесса это возможно, при условии наличия окислителя с ОП большим, чем 1.51 В.

Проанализировав диаграмму на рисунке 11, можно сделать следующий вывод - наиболее разумный вариант — это окисление до оксоозона, однако в этом механизме происходит восьмиэлектронный перенос, требующий катализатора, способного одновременно скоординировать четыре рядом расположенные молекулы  $\text{H}_2\text{O}$ .

Если же говорить о фотохимическом процессе, а природный фотосинтез является таковым, то необходимо учесть, что в первичном фотохимическом акте под действием кванта света можно возбудить только одноэлектронный окислитель. Это приводит к необходимости введения многоядерных кластеров, аналогов марганцевого кофактора, в систему при использовании сравнительно слабых одноэлектронных окислителей ( $E = 1$  В,  $\text{pH} = 7$ ). Такие кластеры способны накапливать окислительный потенциал ряда одноэлектронных окислителей. Затем в один элементарный акт кластерное соединение, ранее подвергшееся многократному окислению, может окислить несколько молекул воды до оксоозона, озона или кислорода – необходимого нам продукта, в один элементарный акт, минуя стадию образования промежуточных продуктов реакций одно-, двух- и трехэлектронного окисления ( $\text{OH}\cdot$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$  и  $\text{HO}_2\cdot$ ).

В качестве таких кластеров могут быть использованы комплексы многоядерных переходных металлов, потому что они могут аккумулировать необходимое число «дырок» - одноэлектронных окислителей [48].

### 1.3 Окисление воды кластерами переходных металлов

За прошедшие годы было синтезировано и исследовано множество катализаторов для реакции окисления воды. Глубокое понимание механизма процесса, осуществляемого в хлоропластах зеленых растений, позволит создать на его основе эффективный преобразователь солнечной энергии в энергию химического топлива (искусственный фотосинтез). Принципиальная схема искусственного фотосинтеза представлена на Рисунке 12.

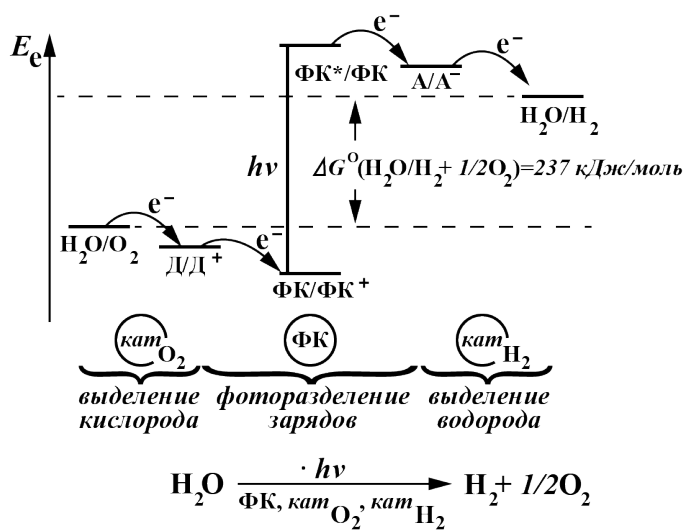


Рисунок 12. Принципиальная схема «искусственного фотосинтеза» [49]

Он включает несколько стадий:

1. фотостимулированное разделение и стабилизация зарядов;
2. каталитическое формирование молекулярного водорода из протонов среды и фотогенерированных электронов;

3. образование кислорода при окислении воды одноэлектронными окислителями (дырками), образующимися в фотохимической стадии разделения зарядов на элементарные восстановители (электроны) и акцепторы электронов (дырки).

Стадия образования молекулы кислорода, обозначенная на схеме как  $\text{catO}_2$  – является основной как в природном фотосинтезе, с катализатором – тетраядерным кластером марганца ( $\text{Mn-co}$ ), так и в искусственном фотосинтезе. Чтобы иметь возможность участвовать в сложном процессе многоэлектронного окисления воды КОК должен образовывать стабильные высокоокисленные формы металла при относительно низких окислительно-восстановительных потенциалах. Аналогом натурального катализатора могут быть катализаторы как на основе марганца, так и на основе других переходных металлов: кобальта, никеля, железа, рутения и т.д. Некоторые соединения перечисленных металлов в высоких степенях окисления проявляют сильные окислительные свойства и способны окислить воду при определенных условиях.

В течение трех десятилетий исследований было изучено множество стратегий синтеза КОК, начиная от молекулярных комплексов и заканчивая различными видами кластеров металлов. Преимущество молекулярных катализаторов в том, что они предлагают простой дизайн и синтез. Лигандный каркас молекулярных катализаторов делает их пригодными для изучения взаимосвязи структура-активность благодаря простоте их модификации.

### 1.3.1 Окисление воды соединениями марганца

Вдохновленные существованием кластера  $\text{Mn}_4\text{O}_5\text{Ca}$  в оксигенном ФС, ученые приложили значительные усилия к синтезу КОК на основе марганца. Такой недорогой катализатор имеет широкий диапазон степеней окисления, от  $\text{Mn(II)}$  до  $\text{Mn(VII)}$ .

Первые шаги к образованию молекулярного кислорода в присутствии комплексов марганца были предприняты группой Нарута [50]. Они получили три биядерных комплекса марганца с трифенилпорфирином, где ионы Mn находятся близко друг к другу и катализируют электрохимическое окисление воды. В водных растворах ацетонитрила, содержащих  $n\text{Bu}_4\text{NOH}$ , все три комплекса демонстрировали одинаковое увеличение тока при  $\geq 1,40 \text{ В}$  - явный признак окислительной активности. Напротив, аналогичные исследования анодного окисления водно-ацетонитрильных растворов, проведенные в отсутствие комплексов марганца, не выявили образования кислорода в диапазоне потенциалов до  $+2.50 \text{ В}$ . При переходе к моноядерным марганцево-порфириновые комплексам выделение кислорода прекращалось, что подчеркивало необходимость наличия двух марганцевых ионов в непосредственной близости. Кроме того, было обнаружено, что выделение молекулярного кислорода пропорционально концентрации используемого комплекса марганца, что указывает на его участие в скорости определяющей стадии процесса. Контрольные эксперименты для всех комплексов с изотопной меткой  $^{18}\text{O}$  установили, что оба атома кислорода в выделенном  $\text{O}_2$  происходят из растворителя  $\text{H}_2\text{O}$ .

В более позднем исследовании с использованием метаклорпероксибензойной кислоты в качестве экзогенного окислителя, авторам удалось детально охарактеризовать биядерные комплексы  $\text{Mn(V)}\text{-O}$  и подтвердить их ключевую роль в процессе выделения  $\text{O}_2$  [51].

В работах [52-56] была исследована простейшая химическая модель  $\text{Mn-co}$  – сернокислый раствор  $\text{Mn(IV)}$ . Авторы работы [56] предложили схему (рисунок 13), согласно которой формирование молекулы кислорода происходит в координационной сфере биядерного кластера  $\text{Mn(IV)}$ :

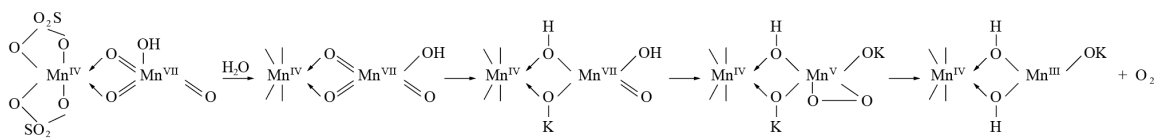
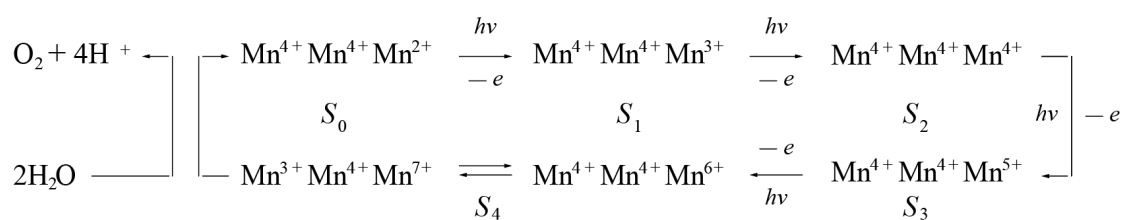


Рисунок 13. Схема формирования кислорода на биядерном комплексе Mn [56]

При увеличении концентрации Mn(IV) в реакционной смеси наряду с Mn(III) наблюдается появление Mn(VII), который в присутствии серной кислоты сам вступает в реакцию окисления воды с образованием кислорода. Предполагается, что происходит частичное диспропорционирование ионов Mn(IV) на ионы Mn(III) и Mn(VII). При этом авторы работы показали, что образование молекулы кислорода происходит сравнительно легко в координационной сфере биядерного активированного смешанно-валентного комплекса Mn(IV)-Mn(VII).

Полученные данные позволили предложить определенные степени окисления марганца, входящего в состав ионов, в последовательных состояниях  $S_i$  цикла Кока фотоокисления активного центра ФС II в темновой фазе реакции окисления воды с формированием молекулы кислорода (правда, теперь уже в координационной сфере трехъядерного комплекса марганца):



Предполагаемая структура трехъядерного марганцевого комплекса противоречит современным представлениям о строении марганцевого кофактора. В более поздней работе [47] было показано, что образование молекулы  $\text{O}_2$  происходит при мономолекулярном распаде би- и тетраядерных комплексов Mn(IV), при этом не наблюдается выхода промежуточных продуктов окисления воды в раствор. Окисление воды наблюдается и в координационной сфере более крупного комплекса Mn(IV), если повысить

концентрацию Mn(IV) в растворе [57]. В работе [58] было обнаружено, что в этой гексаядерной функциональной модели происходит шестиэлектронное окисление воды, приводящее к формированию молекулы озона из 3 молекул воды.

К сожалению, разнообразная окислительно-восстановительная химия марганца приводит к нестабильности этих высоко-валентных частиц, поэтому требуется стабилизация лигандами, чтобы предотвратить их разложение. Эта проблема привела к рассмотрению комплексов других переходных металлов.

### 1.3.2 Окисление воды соединениями железа

Такой альтернативой стало железо, представляющее собой идеальный элемент для включения в каталитические системы из-за его низкой стоимости, малой токсичности и высокой распространённости в природе.

Доступ к высоким степеням окисления Fe способствовал изучению комплексов на основе железа в различных окислительно-восстановительных реакциях [59-63]. Следовательно, железо также рассматривается как многообещающий металл для создания искусственных КОК. Однако, чтобы осуществить разработку эффективных комплексов на основе железа, необходимо подобрать специальные лиганды, которые позволяли бы стабилизировать частицы высоко-валентного железа.

Возможно, это главная причина, почему только в 2010 году было сообщено о первом примере искусственного КОК на основе железа. Группа Бернхарда и Коллинза продемонстрировала, что тетра-амидо-макроциклические лиганды (TAML) могут быть использованы для получения комплексов высоко-валентного железа [64]. На основе этого лиганда были изготовлены и охарактеризованы несколько комплексов Fe(III) [63] (рисунок 14).

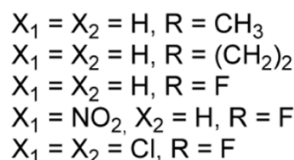
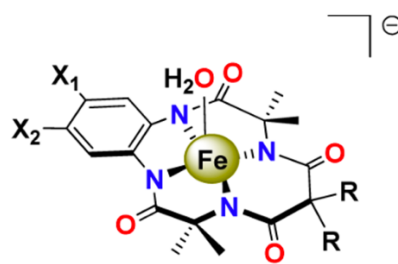


Рисунок 14. Структура комплексов Fe-TAML [63]

Активность этих комплексов в реакции окисления воды была изучена под действием экзогенного акцептора электронов Ce(IV) при pH = 0,7. Было обнаружено, что все комплексы, кроме первого, вызывают выделение молекулярного кислорода с различной скоростью, возможно, из-за его малой стабильности в кислой среде. Авторы также обнаружили, что скорость образования O<sub>2</sub> хорошо коррелирует с электронными свойствами лигандов и что электроноакцепторные заместители увеличивают скорость процесса. Последний комплекс показал наибольшую активность с TOF > 1,3 с<sup>-1</sup> и с экспоненциальной кинетикой выделения кислорода.

Контрольные эксперименты, проведенные с более простыми прекурсорами, такими как Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, [Fe(bpy)<sub>3</sub>](NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> и Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> как с TAML, так и без него, не дали значительного результата в реакции выделения O<sub>2</sub>, что подтверждает уникальную реакционную способность комплексов Fe-TAML. Другим интересным открытием в этом исследовании стал факт, что можно заменить экзогенный окислитель Ce(IV) на NaIO<sub>4</sub>, хотя это приводит к снижению скорости реакции, но позволяет использовать менее кислую среду, что, в свою очередь, позволило проводить прямые исследования с помощью УФ-видимой спектроскопии в более мягких условиях реакции. Квантово-химические расчеты подтверждают механизм образования связи O-O, в котором участвует TAML, также были обнаружены три конкурирующих пути

протекания реакции, в которых участвует катализатор, включая атаку  $\text{H}_2\text{O}$  или нитратом на каркас лиганда, а также окисление амидных звеньев внутри лиганда. Эти непродуктивные реакции, возможно, могли бы объяснить быструю дезактивацию катализатора в гомогенных условиях [64]. Последующие исследования показали, что комплексы Fe-TAML могут быть иммобилизованы на носителях на основе углерода с получением стабильных каталитических материалов для окисления воды с высокой эффективностью образования кислорода по сравнению с их гомогенными аналогами [65].

Вскоре после этого в работе [66] была оценена каталитическая эффективность ряда структурно различных тетрадентатных и пентадентатных комплексов железа для окисления  $\text{H}_2\text{O}$  (рисунок 15).

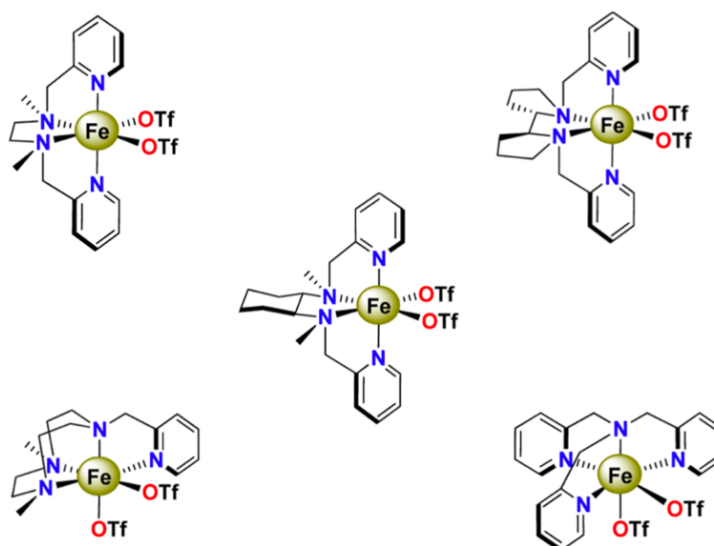


Рисунок 15. Активные комплексы железа, содержащие тетра- или пентадентатные лиганды азота [66]

Для изучения этих комплексов также использовался  $\text{Ce(IV)}$  в качестве химического окислителя при  $\text{pH} = 1,396$ . Представленные на Рисунке 15 комплексы содержат различные лиганды, но все они были идентифицированы как кислородобразующие комплексы. Все они имеют схожую структуру, отличающуюся наличием двух доступных координационных мест в *цис*-

конфигурации, тогда как другие неактивные комплексы имеют либо *транс*-ориентацию (рисунок 16а), либо только одно доступное координационное место (рисунок 16б).

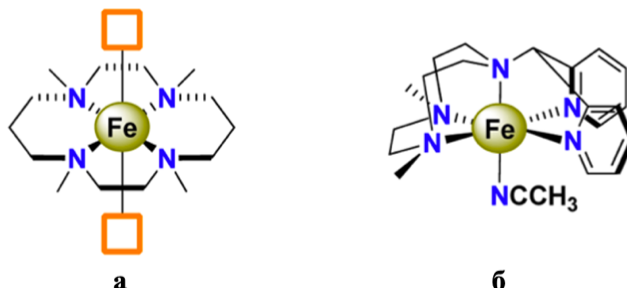


Рисунок 16. Неактивные комплексы железа, содержащие тетра- или пентадентатные лиганды азота [67]

Было показано, что из разработанных активных комплексов (рисунок 15), центральный является одним из наиболее эффективных гомогенных КОК на основе переходных металлов первого ряда на сегодняшний день, и было обнаружено, что он функционирует как при использовании  $\text{Ce(IV)}$ , так и  $\text{NaIO}_4$  в качестве экзогенного окислителя, что приводит к увеличению TON и TOF, более того, в отличие от ранее описанных комплексов  $\text{Fe(III)-TAML}$ , у которых реакция заканчивалась через несколько секунд, новый комплекс оставался активным в течение нескольких часов.

Анализы с помощью ГХ и МС подтвердили, что при проведении окисления  $\text{H}_2\text{O}$  с использованием изотопной метки  $\text{H}_2^{18}\text{O}$ , соотношение изотопомеров выделяющегося  $\text{O}_2$  отражало ожидаемые теоретические значения для полного образования  $\text{O}_2$  из растворителя. В дополнение к этому было обнаружено, что кислород является единственным газообразным продуктом реакции, а также было полностью исключено образование наночастиц железа *in situ*, которые могли бы быть потенциальным сторонним источником каталитической активности [68].

Однако, как и в случае марганца железные комплексы требуют специальных лигандов, позволяющих стабилизировать высоко-валентное железо, приводя к образованию устойчивого кластера, позволяющего провести окисление молекулы  $\text{H}_2\text{O}$ .

### 1.3.3 Окисление воды кластерами кобальта

Ещё с 1980-х годов известно, что простые соли кобальта катализируют окисление воды [69-73], но интерес к молекулярным КОК на основе кобальта был незначительным до тех пор, пока Носера и его коллеги не продемонстрировали [74], что комплексы на основе  $\text{Co(II)}$  в фосфатном буферном растворе способны работать в нейтральной среде ( $\text{pH} \sim 7$ ).

С тех пор исследования молекулярных комплексов на основе кобальта быстро развивались наряду с другими переходными металлами первого ряда, такими как марганец и железо.

В 2011 году группа Берлингетта сообщила о первом четко охарактеризованном и стабильном координационном соединении на основе кобальта с использованием стабильного пентадентатного лиганда 2,6-бис(бис-2-пиридил)метоксиметан-пиридина ( $\text{Py}_5$ ) [75]. Полученный комплекс  $[\text{Co}(\text{Py}_5)(\text{OH}_2)]^{2+}$  (рисунок 17), способный к электрохимическому окислению воды, продемонстрировал образование окислительно-восстановительной пары, соответствующей  $[\text{Co(III)-OH}]^{3+}/[\text{Co(II)-OH}]^{2+}$  и связанной с удалением протона.

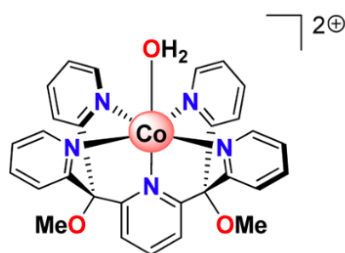


Рисунок 17. Молекулярная структура комплекса  $[\text{Co}(\text{Py}_5)(\text{OH}_2)]^{2+}$  [75]

На основании электрохимического исследования комплекса в реакции окисления воды, катализированной комплексом  $[\text{Co}(\text{Py}_5)(\text{OH}_2)]^{2+}$ , было высказано предположение, что образование связи О-О является результатом нуклеофильной атаки пары  $\text{H}_2\text{O}/\text{OH}^-$  на соответствующие промежуточные соединения  $\text{Co}(\text{IV})$ -гидроксид/оксо. Контрольные эксперименты также исключили, что каталитический ток при  $\text{pH} = 7,6\text{--}10,3$  возникает из-за образовавшихся *in situ* пленок Со-фосфат ( $\text{Co-Pi}$ ) [75].

В связи с этой работой группа Чанг сообщила о структурном аналоге комплекса  $[\text{Co}(\text{Py}_5)(\text{OH}_2)]^{2+}$ , способном стимулировать электрокаталитическое образование водорода [76].

Опасения по поводу однородности комплекса  $[\text{Co}(\text{Py}_5)(\text{OH}_2)]^{2+}$  возникли, когда последующие исследования катализатора на основе кобальта показали, что низкие концентрации гомогенного  $\text{Co}(\text{II})$  могут порождать наночастицы  $\text{CoOx}$ , которые демонстрируют аналогичную каталитическую активность. Проведенные исследования позволили показать различные электрохимические свойства гомогенных и гетерогенных частиц. Для комплекса  $[\text{Co}(\text{Py}_5)(\text{OH}_2)]^{2+}$  были обнаружены аргументы в поддержку молекулярного пути каталитической активности, что обеспечило его использование в качестве гомогенного КОК. Однако полностью исключить участие гетерогенных наночастиц  $\text{CoOx}$  в окислении воды нельзя.

Это исследование ясно продемонстрировало проблемы и потенциальные ловушки, которые существуют при оценке молекулярных систем на основе кобальта, где всего 1-2% свободного  $\text{Co}(\text{II})$  из диссоциированных комплексов могут вызывать наблюдаемый каталитический эффект, ошибочно приписываемый исходному гомогенному молекулярному комплексу  $[\text{Co}(\text{Py}_5)(\text{OH}_2)]^{2+}$  [77].

Вслед за этим в работе [78] сообщили, что семейство комплексов, содержащих мезопентафторфенильные заместители (рисунок 18а  $\text{R} = \text{H}$ ) и его

$\beta$ -октафторированный аналог (рисунок 19а: R = F), способны катализировать окисление  $H_2O$ . Считается, что довольно уникальная структура этих комплексов играет важную роль в их наблюдаемой каталитической активности, поскольку это позволяет молекулам воды располагаться в непосредственной близости от оксогруппы кобальта, что способствует реакции образования связи O-O (рисунок 18б) [79].

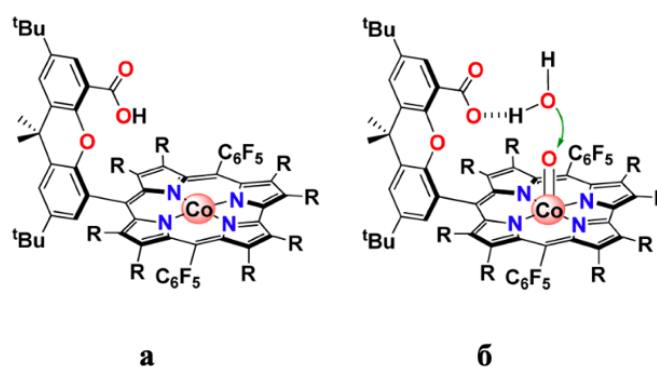


Рисунок 18. Структуры двух мезо-пентафторфенилзамещенных кобальтовых комплексов (а: R = H или F) и предварительная ориентация  $H_2O$  карбоксилем (б) [78]

Квантовые химические расчеты [80] продемонстрировали, почему кобальт является более идеальным металлом для КОК нежели железо, марганец, иридий или другие. Расчеты показали существование двух предкаталитических оксо-интермедиатов, которые могут быть подвергнуты нуклеофильной атаке  $H_2O$  или  $OH^-$ . Первый промежуточный продукт обладает двумя неспаренными металл-оксоцентрированными электронами без радикального характера, в то время как другой вид интермедиата был предложен как  $Co(V)$  с радикальным характером катионного кольца. Было показано, что из этих двух предложенных промежуточных продуктов именно  $Co(V)$  является переходным состоянием со значительно более низкой энергией, что выгоднее для образования связи O-O. Поэтому был сделан

вывод, что он является наиболее вероятным кандидатом на нуклеофильную атаку  $\text{H}_2\text{O}$ , что согласуется с предположением, сделанным в работе [78].

Основная причина того, почему кобальт является наиболее подходящим металлом для КОК является его относительная легкость к двухэлектронному восстановлению и высокое сродство кобальт-оксо-частиц к  $\text{OH}^\bullet$ , что обеспечивает благоприятную термодинамику для всего процесса окисления воды [80]. Однако, к сожалению, исследования каталитической активности комплексов на основе кобальта, а также механизмов окисления воды, катализированной этими комплексами, затруднено присущей нестабильностью металлического центра  $\text{Co(II)}$ . Это затрудняет получение структур, аналогичных структурам комплексов на основе рутения и иридия, и требует особой осторожности при конструировании лигандных каркасов.

#### **1.3.4 Окисление воды соединениями на основе иридия**

Важное открытие, оказавшее большое влияние на область каталитического окисления воды, было опубликовано в 2008 г. Бернхардом и его коллегами [81]. В этой статье подчеркивается, что фенилпиридиновые комплексы иридия с одним центральным атомом (рисунок 19) могут окислить  $\text{H}_2\text{O}$ . Относительная простота, с которой эти комплексы могли быть синтезированы и модифицированы, делала их очень привлекательными с практической точки зрения. Фенилпиридин (ppu) был использован в качестве бидентатного лиганда, который использует сильную связь углерод-иридий в комплексах иридия и обеспечивает устойчивость, необходимую для окисления воды.

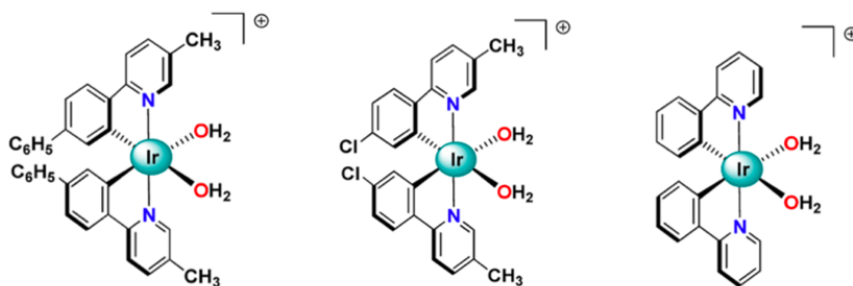


Рисунок 19. Молекулярные структуры комплексов иридия [81]

Каталитическую активность синтезированных комплексов иридия оценивали с помощью окисления воды под действием  $\text{Ce(IV)}$ , и во всех случаях происходило выделение молекулярного кислорода. Комплексы иридия проявляли каталитическую активность в течение нескольких дней, демонстрируя стабильность каталитической системы. В дополнение к выделенному  $\text{O}_2$  наблюдались следы  $\text{CO}_2$ , указывающие, по крайней мере, на частичное окисление самого лиганда. Чтобы гарантировать, что генерируемый кислород происходит из воды, а не из нитрат-аниона, были проведены контрольные эксперименты с использованием церийоктотетратрансферрин ( $\text{Ce(OTf)}_4$ ) в качестве химического окислителя. Эти эксперименты подтвердили, что  $\text{H}_2\text{O}$  была единственным источником образования  $\text{O}_2$ . Однако в этом эксперименте наблюдалось снижение скорости образования кислорода, что свидетельствует о негативном влиянии иона  $\text{OTf}^-$  на процесс выделения  $\text{O}_2$ .

Электрохимические измерения и расчеты с помощью теории функционала плотности для фенилпиридиновых комплексов иридия подтвердили, что высшие занятые молекулярные орбитали (ВЗМО) демонстрируют смешанный характер металл-лиганд, то есть что лиганд взаимодействует с металлическим центром иридия посредством  $d-\pi$ -взаимодействий. Это подтверждает высокую степень гибкости этой системы, где добавление электроноакцепторных и электронодонорных заместителей будет оказывать прямое влияние на свойства металлического центра.

Для выявления механизма нуклеофильной атаки воды на образующиеся оксо-иридиевые частицы с образованием связи O-O были проведены расчетные исследования [82]. Авторы проанализировали взаимодействие между кислотностью по Льюису и основностью по Бренстеду при каталитическом окислении  $\text{H}_2\text{O}$ , в связи с чем были изучены различные виды лигандов, различающиеся только степенью протонирования.

В отсутствие основного вспомогательного лиганда было высказано предположение о переносе протона с атакующей молекулы  $\text{H}_2\text{O}$  на оксо-фрагмент в иридиевом КОК. Однако расчеты показали, что протон предпочтительно акцептируется вспомогательным лигандом, что позволяет предположить, что окислению воды способствует основность комплекса (рисунок 20). Депротонирование реагирующей воды повышает ее нуклеофильность, что способствует образованию связи O-O. Исследование показало корреляцию между основностью вспомогательного лиганда и низким энергетическим барьером образования связи O-O.

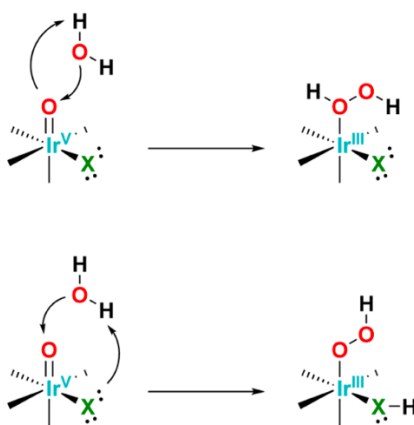


Рисунок 20. Предлагаемый механизм образования связи O–O для соединений  $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{O})(\text{X})]^n$  (где  $\text{X} = \text{H}_2\text{O}$  ( $n = +1$ ),  $\text{OH}$  ( $n = 0$ ) или  $\text{O}$  ( $n = -1$ )) [82]

Вслед за работой [82] был разработан новый класс иридиевых КОК с более электронодонорным пентаметилциклопентадиеновым лигандом [83],

что привело к более активным каталитическим свойствам. Было показано, что образование кислорода на этих катализаторах происходит на порядок быстрее, чем на ранее разработанных иридиевых катализаторах. Авторы предположили, что это различие, а также более высокая скорость, наблюдаемая для новых комплексов, связаны с окислением хлоридов.

Кинетические исследования при низких концентрациях катализаторов показали наличие первого порядка реакции по иридию, что указывает на то, что каталитическое окисление  $H_2O$  происходит на одном иридиевом центре. Однако было обнаружено, что при высоких концентрациях катализатора некоторые комплексы демонстрируют нулевой порядок реакции из-за возможного, по мнению авторов, процесса дезактивации катализатора [84].

Из-за неоднозначных результатов в отношении некоторых разработанных иридиевых КОК возник вопрос об их однородности. В сильных окислительных средах, необходимых для окисления воды, существует вероятность того, что комплексы разлагаются и образуют активные гетерогенные материалы. С другой стороны известно, что наночастицы иридия,  $IrO_x$ , являются высокоактивными КОК, для которых размеры и способ приготовления влияют на общую каталитическую активность. Это могло бы объяснить, почему в процессе проведения реакции одно характерное поведение меняется на другое. Следует отметить, что отличить гомогенный катализ от гетерогенного в присутствии этих катализаторов, является достаточно сложной задачей [85-91].

В работах [92-95] изучили разложение нескольких иридиевых КОК и показали, что наночастицы иридия образуются уже после добавления нескольких эквивалентов окислителя  $Ce(IV)$ . Было замечено, что при выделении  $O_2$  реакционная смесь быстро меняла цвет на фиолетовый, синий или оливково-зеленый в зависимости от конкретного используемого комплекса. Поскольку  $Ce(III)$  бесцветен, авторы предположили, что разные цвета связаны с различными комплексами иридия [96], а вот добавки, размер

или агрегация наночастиц иридия не приводят к изменению цвета [97, 98]. Образование наночастиц впоследствии было подтверждено с помощью сканирующей туннельной электронной микроскопии и порошковой рентгеновской дифракции [96].

Вопрос стабильности разработанных комплексов на основе иридия имеет принципиальное значение, их обширные исследования, в том числе и каркасов лигандов циклопентадиенового типа, показали, что эти типы комплексов имеют тенденцию превращаться в каталитически активную гетерогенную фазу. Это создает серьезные проблемы при изучении этих КОК в гомогенных системах и поднимает вопросы относительно их актуальности, когда необходимо учитывать конкретный лиганд, условия реакции или временной масштаб.

### 1.3.5 Окисление воды соединениями меди

Изучение комплексов на основе меди в процессах окисления воды также является относительно новой областью исследований. Десять лет тому назад группа Мейера сообщила о первом примере гомогенного медного катализатора (рисунок 21) для электрохимического окисления воды [99]. Было установлено, что бипиридилный комплекс меди может довольно легко самоорганизовываться в водных растворах, что приводит к формированию активного КОК. Генерация катализатора *in situ* дала результаты, аналогичные результатам, полученным при добавлении синтезированного катализатора к растворам, что указывает на то, что катализатор самоорганизуется из недорогих и распространенных материалов при соответствующем рН. Такое поведение является важной особенностью и может быть использовано для объяснения устойчивости каталитической системы.

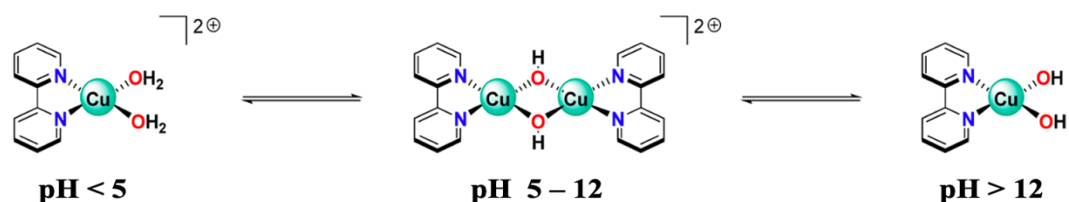


Рисунок 21. Предполагаемое равновесие раствора комплекса  $[(bpy)Cu(\mu-OH)]_2^{2+}$  при различных значениях pH [99]

Позднее Чен и Мейер сообщили, что простые соли Cu были электрохимически активны в катализе окисления воды [100]. Добавление солей Cu(II) к водным буферным растворам резко увеличило ток, что было приписано каталитическому окислению воды. Отличительной особенностью является то, что при проведении электрокаталитических экспериментов в растворах  $\text{NaHCO}_3$  при  $\text{pH} = 6.7$  каталитический ток линейно изменяется с изменением концентрации Cu(II), что указывает на моноцентровый механизм катализа. Исследования, проводимые в растворах  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  при  $\text{pH} = 10.8$ , продемонстрировали зависимость реакции второго порядка по концентрации меди. Эти два исследования подчеркивают двойственную природу медного катализатора в процессе окисления  $\text{H}_2\text{O}$ , где второго порядка по концентрации меди при высоких pH говорит о лимитирующей стадии, которая включает связывание двух фрагментов оксо-медь с образованием  $\mu$ -пероксо-мостиковой меди. Однако при изменении условий реакции изменяется механизм, предполагающий нуклеофильную атаку  $\text{H}_2\text{O}$  на высоковалентные металл-оксо-частицы и демонстрирующий первый порядок реакции по концентрации меди.

В последующем исследовании [101] реакции окисления воды, катализируемой комплексом меди, макроциклический лиганд триглицилглицин (TGG) самоорганизуется в растворе с  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  при  $\text{pH} = 11$ , что было обнаружено по его характерному d-d-переходу при  $\lambda = 530$  нм.

Было показано, что каталитическая активность стабильна в течение не менее 5 часов, после чего активность немного снижается в результате понижения рН, число оборотов катализатора (TON) равно 13 с эффективностью заряда 99%. Многочисленные исследования показали, что во время длительного процесса электролиза не наблюдалось никаких спектроскопических изменений. При многократном сканировании на циклических вольтамперограммах наблюдались незначительные изменения пикового тока или формы волны. Электрод, подвергнутый электролизу в течение двух часов с комплексом меди, содержащим триглицилглицин, не давал каталитического тока при переносе в свежий раствор в отсутствие исследуемого комплекса. Все это подтверждает, что катализатор был гомогенным по своей природе. Дополнительный контрольный эксперимент, в котором  $\text{CuSO}_4$  добавляли к 0.25 М фосфатному буферному раствору, приводил к немедленному осаждению  $\text{Cu}_3(\text{PO}_4)_2$ , подтверждая, что электрокатализ происходит под действием комплекса меди, а не просто незакомплексованным  $\text{Cu}(\text{II})$ , присутствующим в растворе.

Каталитический ток реакции окисления воды показывает линейную зависимость от концентрации медного катализатора, что свидетельствует об одноэлектронном механизме реакции.

На основании этих наблюдений был намечен механизм окисления  $\text{H}_2\text{O}$  комплексом меди, содержащим макроциклический лиганд триглицилглицин (рисунок 22).

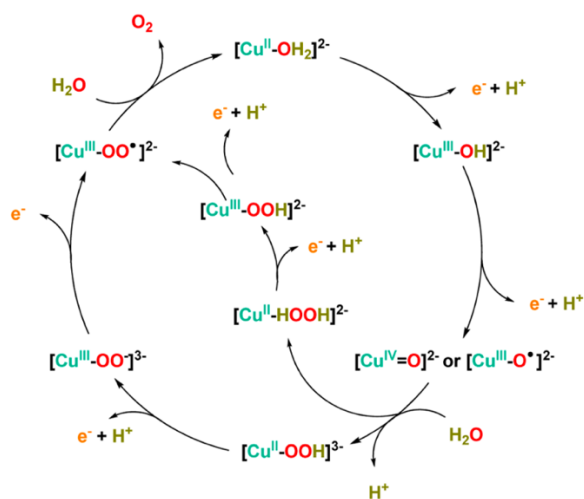


Рисунок 22. Предлагаемый механизм окисления воды комплексом меди  
 $[(TGG)Cu^{II}-OH_2]^{2-}$  [101]

Механизм начинается с окисления водного комплекса Cu(II) с образованием соответствующего гидроксокомплекса Cu(III). Дальнейшее окисление приводит к высоковалентным формам  $[(TGG)Cu^{IV}(O)]^{2-}$ , которые аналогичны высокореакционноспособным Ru(V) или Ru(IV) интермедиатам. Эта высоковалентная медь подвергается нуклеофильной атаке молекулой H<sub>2</sub>O с образованием гидропероксо-промежуточного соединения Cu(II). Последующие окисления этого гидропероксоинтермедиата приводят к формированию  $[(TGG)Cu^{III}-OO\cdot]^{2-}$ , из сферы которого высвобождается молекула O<sub>2</sub>, тем самым замыкая каталитический цикл, регенерируя исходный комплекс  $[(TGG)Cu^{II}-OH_2]^{2-}$  [101]. Этот механизм аналогичен хорошо известному каталитическому механизму для одноцентровых рутениевых КОК.

Однако, зависимость структуры соединений на основе меди от pH приводит к серьезным затруднениям при изучении механизма окисления воды, катализируемого медными комплексами.

### 1.3.6 Окисление воды кластерами рутения

Среди молекулярных КОК одними из перспективных комплексы на основе рутения. Они демонстрируют высокую каталитическую эффективность в присутствии окислителя  $\text{BrO}_3\text{Ru}^{3+}$ , при облучении квантами видимого света.

Поэтому дальнейшим шагом к моделированию ФС II стали молекулярные системы, в которых фотохимическое разделение зарядов сочеталось с переносом электрона от металлического комплекса к внешнему акцептору электронов. Они были основаны на сопряжении каталитических структур на основе марганца с фотоактивными хромофорами рутения [102-106].

После переноса от фотовозбужденного комплекса Ru(II) на внешний акцептор электронов - метилвиологен ( $\text{MV}^{2+}$ ) - происходит внутримолекулярный перенос от Mn(II) на фотогенерированный Ru(III), который связан с тирозильной частью (рисунок 23). Далее тирозил-радикал формируется за счет переноса электрона от тирозильного остатка к Ru(III) в присутствии акцептора электронов  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ . При помощи дипиколиламина, связанного с тирозильным остатком, константа скорости внутримолекулярного переноса электрона увеличивается на два порядка [107].

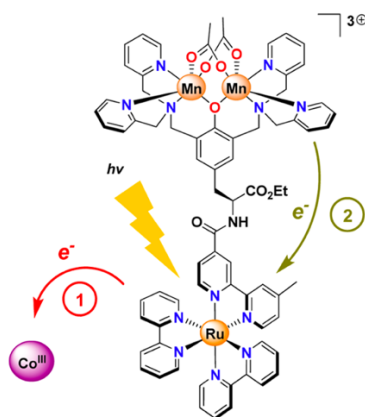


Рисунок 23. Фотоиндуцированный перенос электронов в биядерном комплексе Ru-Mn [108]

Исследования, начатые с 1990-х годов, были сосредоточены на повышении стабильности марганцевого фрагмента в комплексах, который способен доставлять три электрона к фотогенерированному центру Ru(III) [108]. Четвертый перенос электрона, скорее всего, давали частицы, способные окислять H<sub>2</sub>O до O<sub>2</sub>, но вместо этого, как предлагали авторы, происходило разложение лиганда.

В последствие были получены гетеробиметаллические комплексы, в которых окислитель ([Ru(bpy)<sub>3</sub>]<sup>2+</sup>) ковалентно связан с различными активными комплексами марганца (рисунок 24) [109]. Эта стратегия позволила построить более точные модели кофактора в ФС II, в которых процесс поглощения света и последующие акты переноса электронов происходит аналогично природному фотосинтезу.

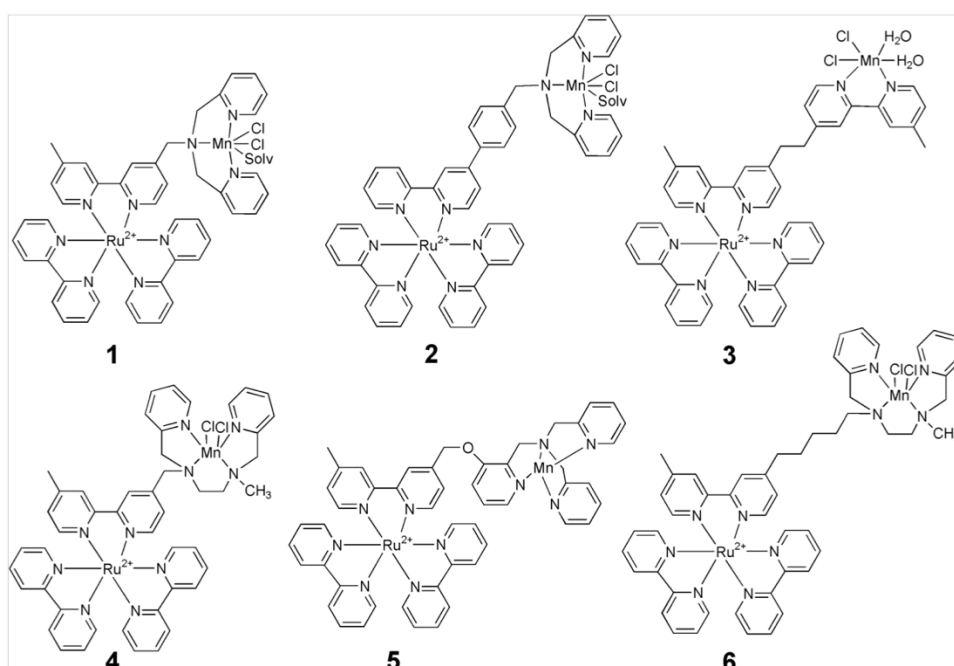


Рисунок 24. Структуры комплексов Ru(II)-Mn(II). Связь между металлическими фрагментами различна для всех комплексов, что приводит к изменению расстояния Me-Me от 9 до 14 Å (см. табл. 1) [109]

Таблица 1. Данные для комплексов Ru(II)-Mn(II)

	d, Å	$\Delta G^0$ , эВ	$k_3$ , с <sup>-1</sup>	$\Delta G^\ddagger$ , эВ	$\lambda$ , эВ
<b>1</b>	9	-0.38	$1.1 \cdot 10^6$	-	-
<b>2</b>	14	-0.39	$1.7 \cdot 10^6$	0.33	2.0
<b>3</b>	13	-0.43	$1.8 \cdot 10^5$	0.29	1.8
<b>4</b>	9	-0.45	$> 2 \cdot 10^7$	-	-
<b>5</b>	13	-0.49	$1.4 \cdot 10^5$	0.24	1.5
<b>6</b>	14	-0.45	$1 \cdot 10^5$	-	-

$k_3$  - константы скорости переноса электрона

$\lambda$  - энергия ядерной реорганизации

Константы скорости переноса электрона ( $k_3$ ), полученные для 1 – 6, варьируют от  $1 \cdot 10^5$  до  $2 \cdot 10^7$  с<sup>-1</sup>. Чтобы объяснить изменение  $k_3$ , для некоторых комплексов были определены  $\lambda$  и  $-\Delta G^0$ . Полученные значения  $\lambda$  превышали 1.0 эВ, что ожидается для преимущественно внешней реорганизации. Предполагалось, что дополнительный вклад в  $\lambda$  обусловлен перегруппировками, происходящими в марганцевой части при окислении. Согласно теории Маркуса, большое значение  $\lambda$  будет давать небольшую константу скорости переноса электрона, что может означать, что марганец всегда может быть донором в процессе медленного электронов.

Несмотря на то, что внутримолекулярный перенос электрона был успешным во всех комплексах Ru(II)-Mn(II), показанных на Рисунке 24, имелись некоторые осложняющие факторы. В присутствии Mn(II) как интенсивность эмиссии, так и время жизни эмиссии уменьшались по сравнению с эталонными комплексами. Таким образом, было установлено, что координированный Mn(II) гасит возбужденное состояние рутения, предположительно за счет передачи энергии возбужденному состоянию марганца [104]. Эта реакция будет конкурировать с желаемой реакцией бимолекулярного тушения с участием  $MV^{2+}$ .

Подвергая различные комплексы импульсному фотолизу, оказалось возможным инициировать перенос электрона от возбужденного центра Ru(II) к жертвенному акцептору электронов. Образовавшаяся дырка на месте рутения затем быстро заполнялась за счет внутримолекулярного переноса электрона от соседних комплексов марганца. Четкие доказательства того, что перенос электрона действительно был внутримолекулярным, были получены при сравнении скоростей регенерации центра Ru(II) в отсутствие и в присутствии ковалентно связанных комплексов марганца. Во всех случаях скорости в связанных ансамблях оказались на несколько порядков выше скоростей в межмолекулярных системах. Дальнейшее подтверждение внутримолекулярного переноса электрона было получено методом ЭПР, который подтвердил, что окисление Mn(II) в Mn(III) происходит в присутствии звена Ru(II) [110]. Комплексы **1–6** и аналогичные позволили понять параметры, влияющие на скорость и эффективность тушения возбужденного состояния и внутримолекулярного переноса электрона. Например, было продемонстрировано, что константа скорости тушения экспоненциально уменьшается с расстоянием от металла до металла и что возможно модулировать время жизни возбужденного состояния путем соответствующей конфигурации лигандного каркаса [110].

Однако в большинстве случаев такие сопряженные рутениево-марганцевые ансамбли были способны образовывать только моноокисленные каталитические центры, и дальнейшие процессы переноса электрона приводили к разложению катализатора, а не к окислению H<sub>2</sub>O [108].

В данной работе исследуются многоядерные комплексы рутения как катализаторы окисления воды в искусственном фотосинтезе; рассмотрим некоторые из них подробнее.

Первые комплексы рутения *cis,cis*-[(bpy)<sub>2</sub>Ru(OH<sub>2</sub>)]<sub>2</sub>O<sup>4+</sup> и *cis,cis*-[(phen)<sub>2</sub>Ru(OH<sub>2</sub>)]<sub>2</sub>O<sup>4+</sup> [111] и их многочисленные аналоги (рисунок 25) появились в работах Мейера и др. в восьмидесятые годы [112-118].

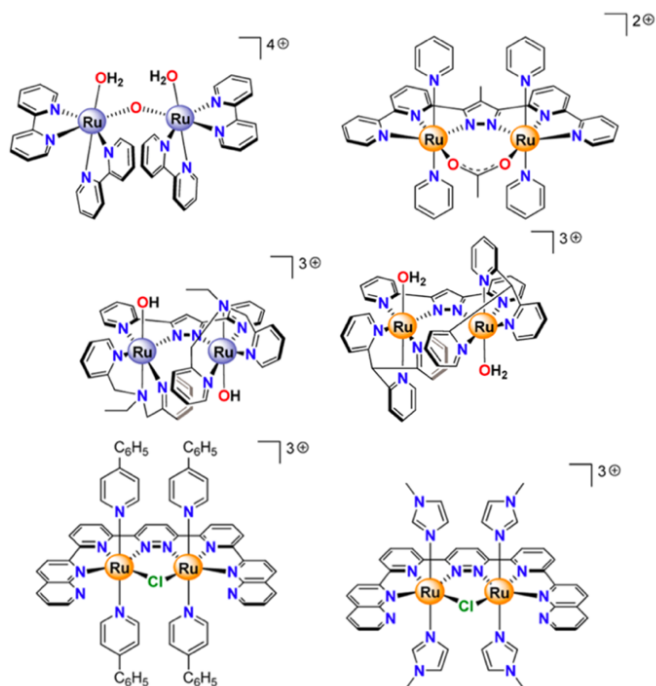


Рисунок 25. Комплексы рутения с органическими лигандами [112-118]

Ключевой акт процесса - перевод Ru(III)-O-Ru(III) в состояние Ru(V)-O-Ru(V), после этого происходит четырехэлектронное окисление двух молекул воды до молекулы кислорода в один концертный акт. Причем переход Ru(III)-O-Ru(III) в Ru(V)-O-Ru(V) может быть совершен и электрохимически, и под действием одноэлектронного химического окислителя, например, иона Ce(IV) (рисунок 26).

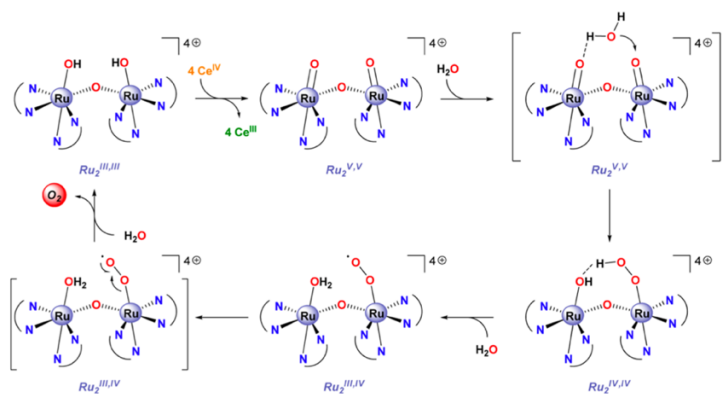


Рисунок 26. Предлагаемый механизм образования O<sub>2</sub> для «голубого димера», *cis,cis*-[(bpy)<sub>2</sub>Ru(OH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>O]<sup>4+</sup> [113]

После выделения молекулы  $O_2$  вновь образуется исходный комплекс  $cis,cis-[(bpy)_2Ru(OH_2)]_2O^{4+}$  и цикл повторяется.

Мейер и сотрудники провели исследование механизма окисления воды в присутствии «голубого димера», используя изотопную метку  $^{18}O$ . Этот эксперимент позволил предложить два противоположных механизма реакции окисления воды: внутримолекулярное (рисунок 27а) или бимолекулярное (рисунок 27б) взаимодействие  $Ru-O\cdots O-Ru$ .

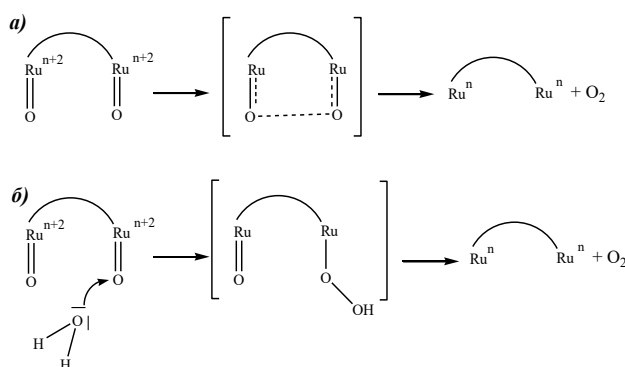


Рисунок 27. Механизмы образования  $O_2$  в присутствии  $cis,cis-[(bpy)_2Ru(OH_2)]_2O^{4+}$  [119]

В продуктах реакции наблюдается отсутствие кислорода  $^{18}O^{18}O$ , что говорит о невозможности как внутримолекулярного, так и бимолекулярного протекания реакции. Присутствие  $^{18}O^{16}O$  в обоих экспериментах, в свою очередь, свидетельствует об образовании промежуточного соединения – пероксида водорода, что термодинамически запрещено, если посмотреть на стандартные окислительно-восстановительные потенциалы для реакций окисления воды (рисунок 11).

В предшествующих комплексах рутения только металлические центры составляли редокс-активную часть. Однако Танака и его сотрудники использовали комплекс рутения, содержащий окислительно-восстановительный лиганд. Диоксолены, координированные с

металлическими центрами, могут существовать в трех различных окислительно-восстановительных состояниях: хинон (Q), семихинон (SQ) или катехол (cat). Авторами были синтезированы и исследованы комплексы  $[\text{Ru}_2(\text{OH})_2(3,6\text{-tBu}_2\text{qui})_2(\text{btpryan})]^{2+}$  (**1**) и  $[\text{Ru}_2(\text{OH})_2(\text{bpy})_2(\text{btpryan})]^{2+}$  (**2**) (рисунок 28). Было обнаружено, что в присутствии **2**  $\text{O}_2$  образуется меньше, чем в присутствии комплекса **1**. Это позволило предположить, что наличие окислительно-восстановительных хиноновых звеньев в **1** является фундаментальным для проявления каталитической активности. Окислительно-восстановительная способность хинонового лиганда в комплексе **1** также была подтверждена квантово-химическими расчетами. Было высказано предположение, что лиганд способствует катализу за счет снижения энергетических барьеров на пути реакции окисления  $\text{H}_2\text{O}$ , достигаемого сближением двух рутениевых центров для внутримолекулярного связывания с образованием связи O-O. Лиганд btpryan обеспечивает расстояние между центрами рутения, необходимое для образования связи O-O [120-123].

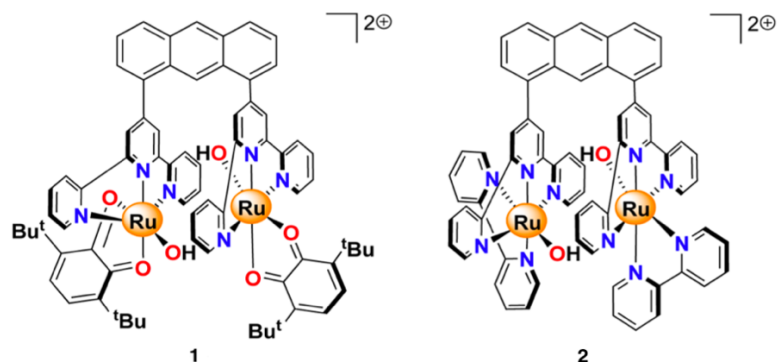


Рисунок 28. Структура комплекса  $[\text{Ru}_2(\text{OH})_2(3,6\text{-tBu}_2\text{qui})_2(\text{btpryan})]^{2+}$  **1**, содержащего окислительно-активный хиноновый лиганд, и аналогичного комплекса  $[\text{Ru}_2(\text{OH})_2(\text{bpy})_2(\text{btpryan})]^{2+}$  **2** [120-123]

### 1.3.7 Заключение

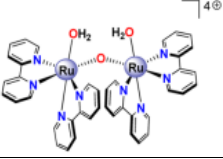


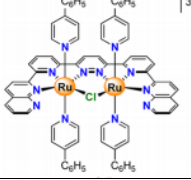
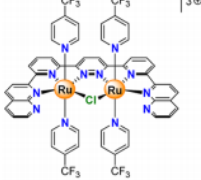
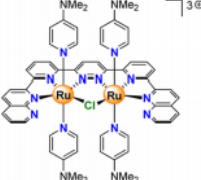
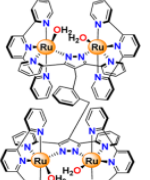

Большинство разработанных комплексов имеют серьезный недостаток: чтобы окисление было термодинамически благоприятным, оно должно осуществляться сильным окислителем, таким как Ce(IV). Поскольку Ce(III) имеет низкое поглощение в видимой области, Ce(IV) не может быть получен фотохимически из Ce(III), что затрудняет его использование в промышленном масштабе. Таким образом, при фотохимическом окислении воды перспективным окислителем являются  $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{3+}$ , которые могут быть фотогенерированы из соответствующих  $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ . Однако для этого необходимо снизить окислительно-восстановительный потенциал КОК.

Анализ литературы показал, что комплексы с органическими лигандами проявляют невысокую активность (таблица 2), это связано с тем, что органические лиганды окисляются быстрее, чем вода. Наличие лабильной связи Ru-O-Ru также приводит к снижению стабильности катализатора. Для повышения стабильности и активности биядерных рутениевых комплексов могут быть использованы разные подходы:

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

Вышеперечисленные пути усовершенствования катализаторов и подробное изучение механизма реакции многоэлектронного окисления воды до молекулы кислорода открывают новые горизонты для создания в будущем эффективных преобразователей солнечной энергии в энергию химического топлива.

Таблица 2. Эффективность рутениевых комплексов с органическими лигандами в реакции окисления воды

Комплекс	TOF, $10^{-3} \text{ с}^{-1}$	TON	Ссылка
	4.2	13	111, 124
	3.3	11	125
	31	10	126
	1.5	80	127
	5.2	116	127
	27	112	127
	-	18	128
	-	16	128

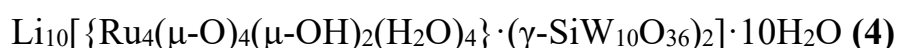
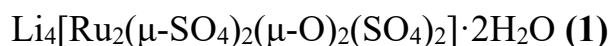
TOF - максимальная скорость образования кислорода в секунду.

$\text{TON} = n_{\text{O}_2} / n_{\text{кат}}$  - число молей выделившегося  $\text{O}_2$ , отнесенное к числу молей взятого катализатора.

## Глава 2. Экспериментальная часть

### 2.1 Разработка подходов для повышения эффективности и стабильности комплексов рутения

Для реализации подходов повышения эффективности и стабильности комплексов рутения, приведенных выше, был синтезирован ряд неорганических комплексов рутения:



### 2.2 Реактивы

Для синтеза литиевой соли биядерного комплекса рутения  $\text{Li}_4[\text{Ru}_2(\mu\text{-SO}_4)_2(\mu\text{-O})_2(\text{SO}_4)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  использовали:

1. Аквахлорид рутения -  $\text{RuCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (41%, Fluka);
2. Кислый сернокислый литий -  $\text{LiHSO}_4$ ;
3. Диэтиловый эфир -  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$  и метиловый спирт -  $\text{CH}_3\text{OH}$  - для промывания комплекса в конце синтеза;
4. Сульфат лития -  $\text{Li}_2\text{SO}_4$  - для перекристаллизации из  $\text{H}_2\text{O}$  (во избежание гидролиза).

Для синтеза литиевой соли биядерного рутениевого кластера  $\text{Li}_8\text{Ru}_2\text{OCl}_{14}$  использовали:

1. Гидроксид лития -  $\text{LiOH}$  коммерческий (Aldrich);
2. Металлический рутений -  $\text{Ru}$  коммерческий (Aldrich);
3. Пероксид лития -  $\text{Li}_2\text{O}_2$  коммерческий (Aldrich);

4. Соляная кислота - HCl (36,2%,  $\rho=1,18 \text{ г/см}^3$  11, 73М «О.С.Ч» 5М HCl);
5. Хлорид лития - LiCl - для осаждения комплекса;
6. Насыщенный раствор хлорида лития в 2.5М растворе соляной кислоты - LiCl в 2.5М HCl - для перекристаллизации;
7. Этиловый спирт - C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH и метиловый спирт - CH<sub>3</sub>OH - для осушки комплекса.

Для синтеза  $\text{Li}_3[\text{Ru}_2(\mu\text{-N})\text{Cl}_8 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$  использовались следующие реактивы:

1. Хлорид рутения – RuCl<sub>3</sub>
2. Нитрит калия – LiNO<sub>2</sub>
3. Хлорид олова (II) – SnCl<sub>2</sub>
4. Соляная кислота – HCl (6М)
5. Этиловый спирт - C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH (для промывания  $\text{Li}_3[\text{Ru}_2(\mu\text{-N})\text{Cl}_8 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$ )
6. Жидкий азот (для охлаждения полученного  $\text{Li}_3[\text{Ru}_2(\mu\text{-N})\text{Cl}_8]$  )
7. Ацетон (для промывания полученных комплексов)
8. Для приготовления растворов использовали бидистиллированную воду.

Для синтеза литиевой соли четырехъядерного рутениевого комплекса  $\text{Li}_{10}[\{\text{Ru}_4(\mu\text{-O})_4(\mu\text{-OH})_2(\text{H}_2\text{O})_4\} \cdot (\gamma\text{-SiW}_{10}\text{O}_{36})_2] \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  использовали:

1. Кремневокислый литий (метасиликат лития) – Li<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> (99,7%, Flucka).
2. Вольфрамат лития дигидрат – Li<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O (99,9%, Flucka).
3. Аквахлорид рутения - RuCl<sub>3</sub>·nH<sub>2</sub>O (41% Flucka).
4. Хлорид лития – LiCl (Aldrich).

5. Соляная кислота - HCl (36,2%,  $\rho=1,18 \text{ г/см}^3$  11, 73М «О.С.Ч» 4М HCl и 6М HCl для поддержания определенного pH раствора).

6. Углекислый литий -  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  водный раствор для поддержания определенного pH раствора.

При химическом окислении воды использовали окислители:  $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$ ,  $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$ (Aldrich).

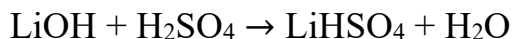
Для фотоиндуцированного окисления воды в качестве фотосенсибилизатора  $\text{RuCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Aldrich), а в качестве акцептора электронов - персульфат калия  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$  (Aldrich).

Растворители, используемые в работе: диметиловый эфир, диэтиловый эфир, этиловый спирт и ацетон, которые очищали по методикам [129, 130].

## 2.3 Синтез комплекса $\text{Li}_4[\text{Ru}_2(\mu\text{-SO}_4)_2(\mu\text{-O})_2(\text{SO}_4)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

### 2.3.1 Синтез бисульфата лития $\text{LiHSO}_4$

Синтез бисульфата лития  $\text{LiHSO}_4$  осуществляли по реакции:



К  $\text{LiHSO}_4$  (11.97 г) растворенному в 50 мл  $\text{H}_2\text{O}$  медленно по каплям добавляем из капельной воронки 2.4 мл  $\text{H}_2\text{SO}_4$ (конц). Реакция экзотермическая, поэтому использовали охлаждающую баню (спирт + жидкий азот). После добавления всего количества  $\text{H}_2\text{SO}_4$  температуру медленно поднимали до комнатной и оставляли перемешиваться еще 20 часов. Затем с помощью роторного испарителя отгоняем воду и дополнительно сушим в вакууме до полного освобождения от воды. Получается белый воскообразный продукт  $\text{LiHSO}_4$ .

Выход: 52 г (75%)

### 2.3.2 Синтез оксосульфатного биядерного комплекса рутения

Синтез оксосульфатного биядерного комплекса рутения осуществляли по реакции:

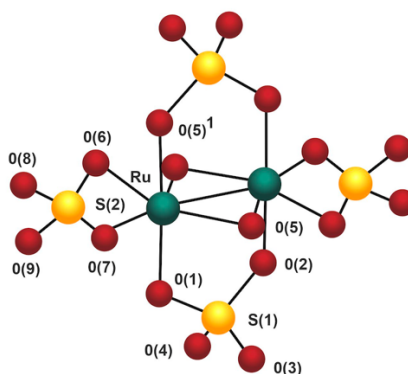
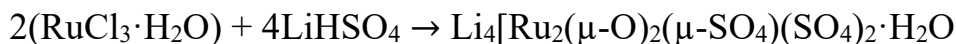
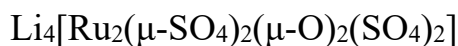


Рисунок 29. Структура биядерного оксосульфатного комплекса



Синтез биядерного комплекса рутения (рисунок 29) осуществляется с использованием методики, описанной в работе [131]. 1 г  $\text{RuCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (41%, Fluka) растерли в ступке с 25 г  $\text{LiHSO}_4$ . Смесь перенесли в кварцевый тигель и нагревали при температуре  $400^\circ\text{C}$  в течение 30 минут. Спек охладили на воздухе до комнатной температуры, затем измельчили и перенесли в стакан емкостью 200 мл, добавили 100 мл  $\text{H}_2\text{O}$  и перемешивали на магнитной мешалке в течение часа. Происходило постепенное растворение избытка  $\text{LiHSO}_4$ . Изумрудно-зеленый мелкокристаллический осадок отфильтровали, промыли минимумом воды (~ 2-3 мл), спиртом, эфиром. Перекристаллизовывали из воды при быстром добавлении  $\text{Li}_2\text{SO}_4$ , кристаллы были отданы на РСА.

Выход: 0.45 г (45%).

Элементный анализ:

Найдено, % Ru – 29.21; S – 18.24; Li – 4.61.

Вычислено, % Ru – 29.63; S – 18.80; Li – 4.07.

ИК, см<sup>-1</sup>:

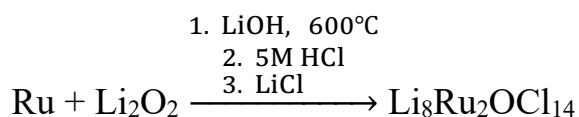
$\nu(\text{SO}_4)^-$  - 1244, 1160, 1124, 1030, 950, 920,

$\nu(\text{OSO})$  - 676, 648, 632, 610.

В ИК-спектре комплекса в области валентных и деформационных колебаний  $\text{SO}_4$  группы наблюдается большое количество полос, что говорит о различных функциях сульфатогрупп. Короткое расстояние связи Ru-Ru, равное 2.4 Å, указывает на наличие связи рутений-рутений. Зеленый сульфат рутения представляет собой димер, в котором два иона рутения Ru(IV) связаны между собой двойной связью, двумя оксогруппами, а также двумя мостиковыми группами  $\text{SO}_4$  к каждому иону рутения бидентатно присоединено по одной  $(\text{SO}_4)^{2-}$  группе.

#### 2.4 Синтез биядерного оксохлоридного кластера рутения $\text{Li}_8\text{Ru}_2\text{OCl}_{14}$

Все операции по синтезу комплекса проводили на воздухе.



К расплавленному в серебряном тигле LiOH (2.2 г, 0.09 моль) добавляли маленькими порциями смесь Ru (1.5 г, 0.015 моль) и  $\text{Li}_2\text{O}_2$  (4.14 г, 0.09 моль) в течение 40 мин, поднимая температуру до 400°C. После смешивания компонентов реакцию проводили еще в течение 30 мин, увеличив температуру до 600°C. Охлажденный на воздухе рутенат лития растворяли в 5M HCl (100 мл). Раствор красно-коричневого цвета кипятили с обратным холодильником в течение некоторого времени и насыщали  $\text{LiCl}_{\text{тв}}$  при слабом перемешивании. Далее фильтрат испаряли на водяной бане. При выпаривании выпадали мелкие кристаллы бурого цвета с фиолетовым оттенком. Продукт промывали минимальным количеством воды, спиртом, ацетоном, перекристаллизовывали из насыщенного раствора LiCl в 2.5M HCl.

Выход: 4.4 г (60%).

Элементный анализ:

Найдено, %: Cl - 64.35; Ru - 25.09; O - 2.62; Li - 7.15.

Вычислено, %: Cl - 64.23; Ru - 26.02; O - 2.64; Li - 7.11.

Биядерная структура сохраняется и в кислых растворах, именно ее наличием и объясняется устойчивость комплекса. Для подтверждения этого предположения мы сравнили ИК-спектры исходного комплекса и вещества, полученного выпариванием при комнатной температуре в роторном испарителе его раствора, выдержанного в течение 2 сут. Сравнение показало, что колебания полос  $\nu_{as}(\text{Ru-O-Ru}) = 888 \text{ см}^{-1}$ ,  $\nu_s(\text{Ru-O-Ru}) = 240 \text{ см}^{-1}$  и  $\nu(\text{Ru-O}_{(\text{конц})}) = 1063 \text{ см}^{-1}$  присутствует в ИК-спектрах обоих веществ.

Кристаллическая структура приведена в осуждении результатов.

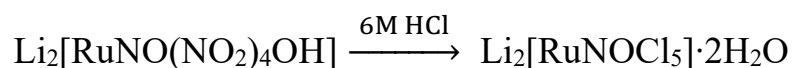
## 2.5 Синтез биядерного нитридного комплекса рутения



Синтез комплекса проводился по методике [132] в две стадии:

### 2.5.1 Получение пентахлоронитрозилрутената $\text{Li}_2[\text{RuNOCl}_5] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

Ниже приведены реакции:



К тёплому раствору  $\text{RuCl}_3$  (2.4 г, 0.01157 моль, растворённые в 11 мл воды) добавляем  $\text{LiNO}_2$  (3 г, 0.03471 моль, растворённые в 5 мл воды). Помещаем раствор в колбу с магнитной мешалкой, приливаем  $\text{HCl}$  – 12.9М.

(16 мл, 0.03461 моль; берем такое количество HCl, т.к. надо чтобы рабочая HCl была 6M, т.е. разбавленная водой в 2 раза), ставим перемешиваться. Ждем пока полностью выделятся NO и NO<sub>2</sub>. Затем добавляем ещё LiNO<sub>2</sub> (2.5 г, 0.02892 моль, растворённые в 3 мл воды) и добавляем 3 мл HCl (12.9M) – таким образом реакция протекает в 6.45M HCl. Оставляем перемешиваться на 3 часа при t = 50°C. Раствор из коричневого становится малиновым.

После завершения реакции оставляем раствор испаряться при комнатной температуре до малого объёма. Затем кристаллы отфильтровываем и перекристаллизовываем из 6M HCl.

Выход: 1.7 г. (70%)

Комплекс охарактеризован с помощью элементного анализа:

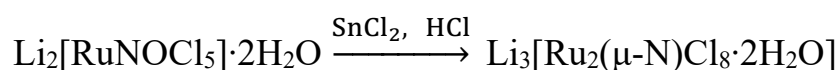
Вычислено,%: Cl – 41.9; N – 3.31; Ru – 23.91;

Найдено,%: Cl – 41.0; N – 2.95; Ru – 23.68;

ИК-спектр, ν в см<sup>-1</sup>: Ru-Cl 189, 285, 328; Ru-N-O 340; Ru-N 583; N-O 900.

## 2.5.2 Синтез биядерного нитридного комплекса рутения

Ниже представлена реакция:



К свежеприготовленному раствору Li<sub>2</sub>[RuNOCl<sub>5</sub>] (3.64 г, 0.00826 моль, в 20 мл) добавляем раствор SnCl<sub>2</sub> (5 г, 0.0219 моль SnCl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O в 40 мл 20% HCl).

Смесь нагреваем при перемешивании в течение 3 часов t = 80 - 90°C. Раствор из малинового становится красно-коричневым.

Раствор быстро охлаждаем на бане (спирт, смешанный с жидким азотом). Выпавшие кристаллы отфильтровываем. Полученное вещество промываем минимальным количеством холодной воды, а затем раствором ацетона (35%).

Выход: 1.8 г, (50%).

Комплекс охарактеризован с помощью элементного анализа:

Вычислено, %: Cl – 43.40; N – 2.14; Ru – 30.9;

Найдено, %: Cl – 42.84; N – 2.31; Ru – 30.70;

ИК-спектр,  $\nu$  в  $\text{см}^{-1}$ : Cl-Ru-Cl 220; Ru-Cl 301; Ru-N-Ru 329; Ru-N 1050.

Кристаллическая структура приведена в осуждении результатов.

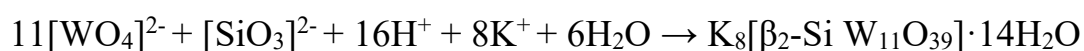
## **2.6 Синтез четырехядерного комплекса рутения с полиоксвольфрамоселикатными лигандами и литиевыми противокатионами $\text{Li}_{10}\{\text{Ru}_4(\mu\text{-O})_4(\mu\text{-OH})_2(\text{H}_2\text{O})_4\}\cdot(\gamma\text{-SiW}_{10}\text{O}_{36})_2\cdot 10\text{H}_2\text{O}$**

Реакция осуществлялась в 2 стадии: синтез лиганда и синтез катализатора. Синтез лиганда проводили по методике [102].

Реакция получения лиганда осуществляется в 2 стадии:

1. Получение  $\beta$ -модификации полиоксометаллата  $\text{K}_8[\beta_2\text{-SiW}_{11}\text{O}_{39}]\cdot 14\text{H}_2\text{O}$

Ниже приведена схема реакции в ионном виде:



В литровую колбу с магнитной мешалкой загружается (182 г, 0.55M)  $\text{Na}_2\text{WO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  и растворяется в 300 мл воды. К этому раствору медленно добавляли из капельной воронки 165 мл 4M HCl (порциями по 1 мл каждые 10 минут). Содержимое энергично перемешивается. Идет побочное образование гидратированной  $\text{H}_2\text{WO}_4$  в течение 5 часов, которое затем медленно прекращается. В реакционную смесь добавляется свежеприготовленный раствор  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  (11 г, 50 ммоль) в 100 мл воды. При этом pH реакционной среды поддерживается между 5 и 6, добавляем по каплям 4M HCl (~ 40 мл). Этот pH необходимо поддерживать в течение 100 минут добавлением маленьких порций 4M HCl. При слабом перемешивании вносится KCl (90 г) в раствор. Спустя 15 минут содержимое фильтруется, и твердый

промежуточный продукт снова растворяется в 850 мл воды. Нерастворимая часть быстро удаляется, а в фильтрат добавляется KCl (80 г). После последующего фильтрования продукт промывается раствором 2М KCl (2 порции по 50 мл) и сушится на воздухе.

Выход: 40 г (25%).

Комплекс охарактеризован с помощью элементного анализа.

Вычислено, %: К – 9.65; Si – 0.87; W – 60.24;

Найдено, %: К – 9.43; Si – 0.83; W – 60, 52.

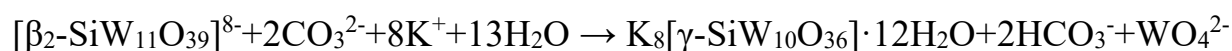
W и Si определялся спектрофотометрическим методом.

К определялся атомно-адсорбционным методом.

Анализ на содержание кристаллизационной воды в комплексе проводился термогравиметрическим методом (TGA).

## 2. Синтез $\gamma$ -модификации $K_8[\gamma-SiW_{10}O_{36}] \cdot 12H_2O$

Ниже приведена схема реакции в ионном виде:



(15 г, 5 ммоль)  $K_8[\beta_2-SiW_{11}O_{39}] \cdot 14H_2O$  растворяется в 150 мл  $H_2O$  при  $t = 25^\circ C$ . Нерастворимая часть в соли – это в основном чистый вольфрам – удаляется быстрым фильтрованием. pH этого раствора доводится до 9.1 добавлением по каплям 2М  $K_2CO_3$ . Этот pH поддерживается в течение 16 минут, также добавляем маленькими порциями водный раствор 2М  $K_2CO_3$ . Осаждается  $K_8[\gamma-SiW_{10}O_{36}] \cdot 12H_2O$  с помощью KCl (40 г). В течение 10 минут при слабом перемешивании поддерживается pH = 9.1 с помощью 2М  $K_2CO_3$ . Далее продукт необходимо отфильтровать, промыть 1М KCl и высушить на воздухе.

Выход: 5.4 г (40%).

Комплекс охарактеризован с помощью элементного анализа.

Найдено %, К – 10, 40, Si – 0, 90, W – 62, 09.

Вычислено %, К – 10,52, Si – 0, 94, W – 61, 87.

W определялся спектрофотометрически с роданидом.

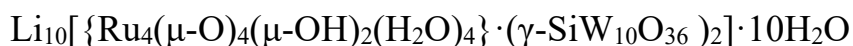
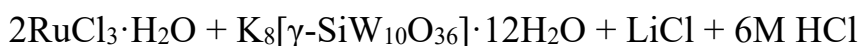
Si определялся также спектрофотометрически с тиомочевинной.

Анализ на содержание кристаллизационной воды в комплексе проводился термогравиметрическим методом (TGA).

ИК – спектр, термогравиметрический анализ, элементный анализ проводились в Аналитическом центре ФИЦ ПХФ и МХ РАН.

### 3. Синтез $\text{Li}_{10}[\{\text{Ru}_4(\mu\text{-O})_4(\mu\text{-OH})_2(\text{H}_2\text{O})_4\} \cdot (\gamma\text{-SiW}_{10}\text{O}_{36})_2\} \cdot 10\text{H}_2\text{O}$

Схема реакции приведена ниже:



Твердую соль  $\text{RuCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (0.6 г, 2.67 мМ) быстро добавили к свежеприготовленному раствору  $\text{K}_8[\gamma\text{-SiW}_{10}\text{O}_{36}] \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  (4 г, 1.33 мМ) в 65 мл воды. Раствор приобрел коричневую окраску и pH его снизился до 3.6. Опустили pH до 1.6 добавлением по каплям 6М HCl в воде. После установления pH = 1.6 дополнительно перемешивали еще в течение 5 минут. Затем к смеси добавляли маленькими порциями раствор LiCl (2.4 г, 20 мМ) в 10 мл воды. Далее смесь отфильтровали, оставили фильтрат при комнатной температуре. На следующий день образовалось плато кристалла. Оставили его до полного испарения воды при комнатной температуре. Через две недели кристаллы были отданы на РСА

Выход: 0.5 г, 83%.

Элементный анализ:

Найдено, %: Ru - 7.34; Li - 1.31; Si - 0.98; W - 66.28.

Вычислено, %: Ru - 7.31; Li - 1.25; Si - 1.01; W - 66.52.

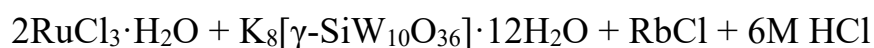
Комплекс охарактеризован с помощью ИК- и КР-спектроскопии.

ИК, (KBr, 2000-400 $\text{cm}^{-1}$ ): 1616(m), 999(m), 947(s), 914(s), 874(s), 802(vs), 765(vs), 690(sh), 630(sh), 572(m-s), 542(ms).

КР-спектр (H<sub>2</sub>O, C = 0,153ММ, λ<sub>e</sub> = 1064 нм): 1066(w), 968(w), 871(w), 798(w, br), 604(w), 487(s), 427(s, br).

#### 4. Синтез Rb<sub>8</sub>K<sub>2</sub>[{Ru<sub>4</sub>(μ-O)<sub>4</sub>(μ-OH)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub>} · (γ-SiW<sub>10</sub>O<sub>36</sub>)<sub>2</sub>] · 25H<sub>2</sub>O]

Аналогично литиевой соли синтезировали рубидиевую соль:



## 2.7 Физико-химические методы исследования

### 2.7.1 Элементный анализ

Элементный анализ был провезен в Аналитическом центре ФИЦ ПХФ И МХ РАН.

### 2.7.2 ИК-спектроскопия

ИК-спектры снимали на приборе FTIR - 1720X (PerkinElmer, США), образец для анализа готовили в виде таблетки с KBr (200 мг) и 1 мг комплекса перетирали до гомогенного состояния, затем порошок спрессовывали.

### 2.7.3 Спектрофотометрический метод исследования

Исследуемые соединения в растворах, а также растворы индикаторов имеют характерную окраску. Таким образом для исследования комплексов возможно использовать спектрофотометрический метод.

Регистрацию спектра комплекса проводили на приборе "SpecordM-40" (CarlZeis, Германия) в диапазоне длин волны от 200 до 800 нм в кварцевых кюветах различной толщины.

#### **2.7.4 Рентгеноструктурный анализ (РСА)**

РСА проводили на CCD-дифрактометре (AgilentXCalibur) с детектором EOS (AgilentTechnologies UK Ltd, Yarnton, Oxfordshire, England) при 150 К. Сбор, обработку данных, определение и уточнение параметров элементарной ячейки выполняли в программе CrysAlis PRO [55]. В эксперименте использовали кристалл размером  $0.1 \times 0.15 \times 0.1$  мм.

Структура расшифрована прямым методом. Положения атомов лития выявлены из разностных синтезов Фурье. Положения и температурные параметры всех атомов, за исключением Li, уточнены в изотропном, а затем в анизотропном приближении полноматричным методом наименьших квадратов. Атомы Li не уточнены. Все расчеты выполнены по комплексу программ SHELXTL 6.14 [134].

#### **2.7.5 Термогравиметрический анализ (ТГА)**

ТГА проводили на приборе DERIVATOGRAPH Q-1500D (Венгрия). Скорость нагрева 5 град/мин, точность измерения температуры  $\pm 0.7^\circ\text{C}$ .

#### **2.7.6 Масс-спектрометрический метод исследования газообразных продуктов**

Газообразные продукты реакции окисления воды регистрировали на масс-спектрометре МИ-1201 (ООО "Селми", Россия).

### **2.7.7 Хромато-масс-спектрометрический метод**

Масс-спектры растворов комплекса рутения получены методом ESI на жидкостном хромато-масс-спектрометре LCMS - 2020 (Shimadzu Corporation, Япония), оснащённом автодозатором SIL-20 AC. Водные растворы вводили в электроспрей-источник ионизации с использованием автодозатора со скоростью потока 20 мкл/мин. Объём вводимой пробы варьировали от 0.1 до 3 мкл. При приложении к капилляру напряжения (от 0.5 до 4.5 кВ) происходит тонкодисперсное распыление анализируемого раствора, конечной стадией которого является полевое испарение ионов, содержащихся в пробе. Часть этих ионов через вакуумный интерфейс поступает в масс-анализатор (измеряются  $m/z$  от 10 до 2000). Как правило, температура блока испарителя равнялась 200°C, хотя её можно менять от 100 до 400°C.

### **2.7.8 Волюмометрический метод**

Кинетику образования кислорода снимали на вакуумной стеклянной установке. В реактор заливался раствор катализатора, а в боковое устройство – раствор соли церия. Далее растворы подвергали дегазации с тремя последовательными замораживанием и размораживаем и смешивали, начиналась реакция. Кинетику выделения кислорода отслеживали с помощью вакуумного манометра. Кинетика процесса снималась при разных температурах и концентрациях реагирующих веществ. При повышенных температурах реакционный сосуд термостатируется. Количество выделившегося кислорода рассчитывали по формуле для идеального газа  $\mu = PV/RT$  моль.

### **2.7.9 Фотокаталитический метод исследования**

Фотокаталитическое окисление воды проводили на установке, изображенной на Рисунке 30.

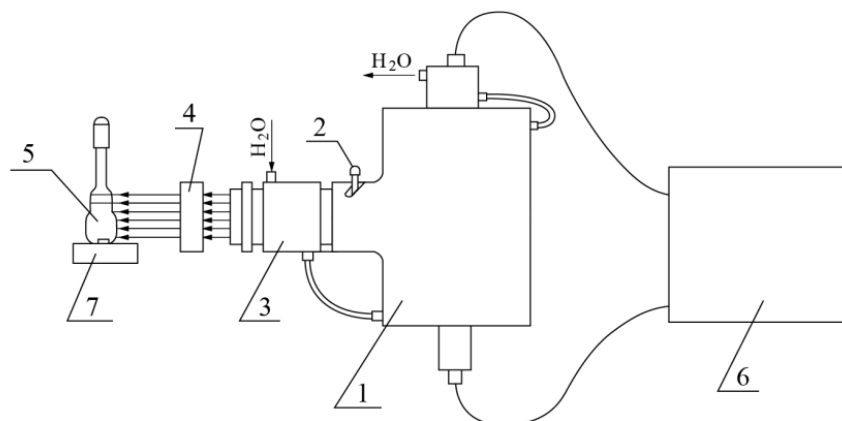


Рисунок 30. Схема установки для фотолиза.

*1- ртутная лампа ДРШ-1000;*

*2-кварцевая линза;*

*3-водяной фильтр;*

*4-интерференционный светофильтр,*

*5-кювета;*

*6-блок питания*

В качестве источник света брали лампу сверхвысокого давления ДРШ-1000 (рисунок 30), фокусировку света на образец проводили с помощью кварцевой линзы. Для выделения полосы с нужной длиной волны использовали интерференционные светофильтры. Для предотвращения разогрева образца под действием света применяли водяной фильтр толщиной 10 см. Для проведения фотолиза кювету с образцом закрепляли в строго фиксированном положении.

Для выделения нужной длины волны (рисунок 31) использовали интерференционный фильтр с  $\lambda > 400$  нм. Интенсивность света ( $I_0$ )

определяли с помощью ферриоксалатного актинометра [135] в тех же условиях, в которых проводили фотолиз исследуемых образцов ( $I_0(420 \text{ нм}) = 1.9 \cdot 10^{-7}$  Эйнштейн/с). Квантовый выход кислорода ( $\Phi_{O_2}$ ) определяли по формуле  $\Phi_{O_2} = W_0/I_0$ , где  $W_0$  - начальная скорость образования кислорода. Первоначально загружали растворы в кварцевый, защищенный от света алюминиевой фольгой, реактор  $\text{vpy}_3(\text{RuCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O})$ ,  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$  и раствор катализатора, быстро продували азотом особой чистоты, дегазировали в вакууме и облучали.

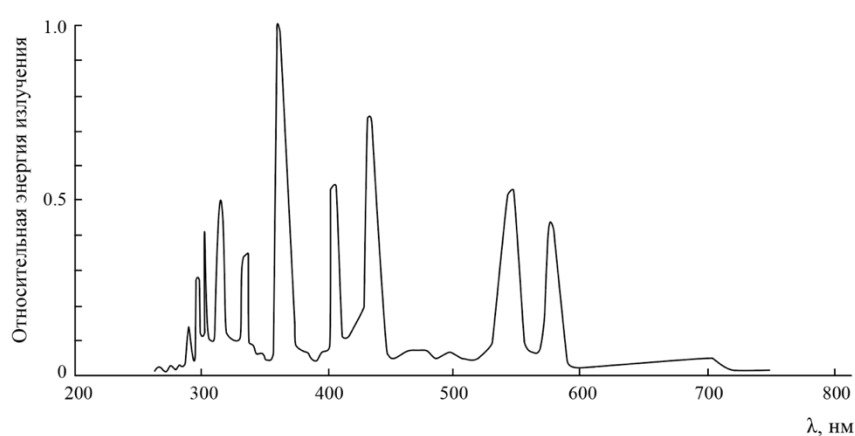


Рисунок 31. Спектр излучения ртутной лампы ДРШ-1000 [34]

### 2.7.10 Циклическая вольтамперометрия

Циклические вольтамперограммы (ЦВА) комплексов снимали на стеклоуглеродном электроде,  $d = 5 \text{ мм}$  в герметичной трехэлектродной ячейке в атмосфере азота. Вспомогательным электродом была Pt пластина ( $1 \text{ см}^2$ ). Все потенциалы, приведенные в работе, определены относительно хлорсеребряного электрода сравнения.

ЦВА снимали на компьютеризированном потенциостате IPC-CompactP-8 (ООО “Эллинс”, Россия).

### 2.7.11 Потенциометрическое титрование

Потенциометрическое титрование проводили при помощи компенсационной установки с потенциометром типа ППТВ и чувствительным нульгальванометром.

На первом этапе собирали цепь, состоящую из индикаторного электрода в анализируемом растворе и электрода сравнения. В роли электрода сравнения выбирали хлорсеребряный.

При потенциометрическом титровании определяли точку эквивалентности при добавлении разных количеств  $TiCl_3$  и измеряли ЭДС системы. Метод потенциометрического титрования заключается в определении точки эквивалентности на основании данных потенциометрических измерений. В координатах  $dE/dV - V$  строится дифференциальная кривая, по которой находится точка эквивалентности. Она определяется по максимуму полученной кривой. Координата оси абсцисс, соответствующая точке максимума, указывает на объем титранта ( $TiCl_3$ ), который был использован для титрования до точки эквивалентности.

### 2.7.12 Спектрофотометрическое титрование

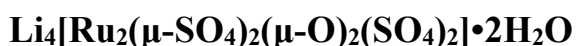
Спектрофотометрические измерения проводили на спектрофотометре СФ-4 (СССР) в кварцевых кюветах ( $l = 1$  см).

Аликвотную часть анализируемого раствора помещали в кювету, через которую проходил монохроматический поток света, попадающий затем на фотоэлемент, и затем приступали к титрованию. В процессе титрования отмечали значение оптической плотности. На основании результатов титрования строили кривую спектрофотометрического титрования, откладывая на оси ординат оптическую плотность (пропускание, %), а на оси абсцисс объем титранта ( $TiCl_3$ , мл). Проводили измерения в нескольких

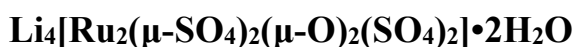
точках, достаточно удаленных от точки эквивалентности, где реакция проходила количественно, и проведя через них прямые, графически нашли точку эквивалентности. Поскольку реакция проходит количественно, кривая титрования имеет вид двух прямых, пересекающихся в точке эквивалентности.

### Глава 3. Результаты и их обсуждение

#### 3.1 Биядерный оксосульфатный комплекс рутения



##### 3.1.1 Изучение механизма окисления воды комплексом



В кислом растворе при комнатной температуре биядерный комплекс Ru(VI)-Ru(VI) в 3М H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> медленно восстанавливается в комплекс Ru(III)-Ru(III). На Рисунке 32 показан электронный спектр поглощения комплекса (кривая 1) и его изменение во времени.

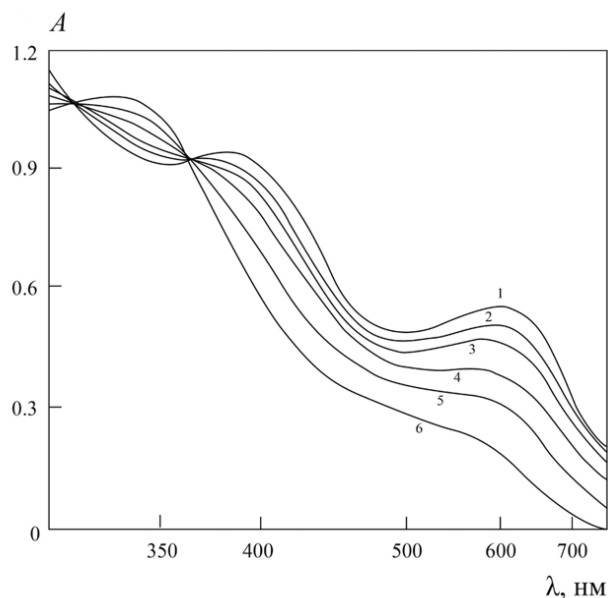
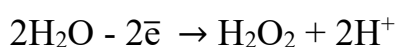


Рисунок 32. Спектрофотометрическая кинетика восстановления Ru(IV)-Ru(IV). Условия:  $[\text{Li}_4[\text{Ru}_2(\mu\text{-SO}_4)_2(\mu\text{-O})_2(\text{SO}_4)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}] = 4.43 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ , 325 К, 3М H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Числа на спектрах указывают продолжительность реакции:

1 - 0, 2 - 7, 3 - 20, 4 - 60, 5 - 120, 6 - 272 мин

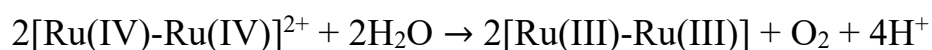
Видно, что в ходе восстановления биядерного комплекса Ru(IV)-Ru(IV) (убыль поглощения Ru(IV)-Ru(IV) на длинах волн 400 и 600 нм) появляются полосы поглощения комплекса Ru(III)-Ru(III) (длины волн 356 и 480 нм). Две изосбестические точки при  $\lambda = 335$  и  $370$  нм показывают, что в данном случае 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:



Однако, исходный биядерный комплекс, имеющий всего две "дырки" окислить воду двухэлектронно, до  $\text{H}_2\text{O}_2$  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.

Комплекс Ru(IV)-Ru(IV) является двухэлектронным окислителем, следовательно, для четырехэлектронного окисления двух молекул воды до молекулы кислорода ему необходимо димеризоваться в тетраядерный кластер, у которого имеются четыре "дырки".

При самовосстановлении комплекса  $\text{Li}_4[\text{Ru}_2(\mu\text{-SO}_4)_2(\mu\text{-O})_2(\text{SO}_4)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  кинетика (рисунок 33) исчезновения комплекса описывается законом бимолекулярной реакции. То есть для осуществления реакции самовосстановления необходимо участие двух исходных комплексов. Процесс может быть представлен следующим стехиометрическим уравнением [136]:



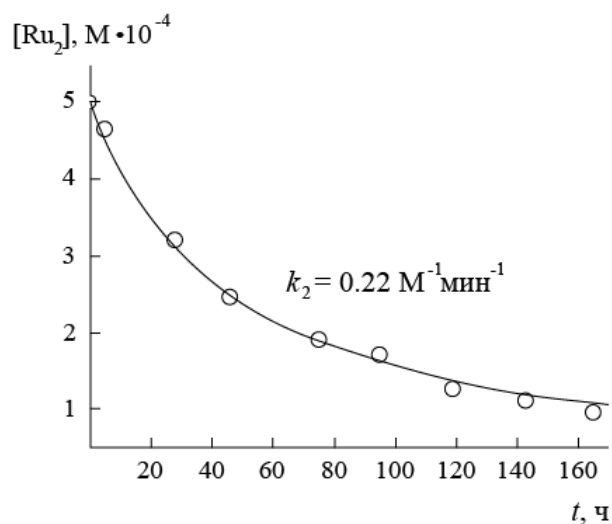


Рисунок 33. Бимолекулярная кинетика восстановления биядерного комплекса Ru(IV) при стехиометрическом окислении воды. Условия:  $[\text{Li}_4[\text{Ru}_2(\mu\text{-SO}_4)_2(\mu\text{-O})_2(\text{SO}_4)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}] = 5 \cdot 10^{-4}\text{M}$ , 298 К, 3М  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Кривая рассчитана для  $k_2 = 0.22 \text{ M}^{-1} \cdot \text{мин}^{-1}$

Прямое доказательство образования тетраядерных комплексов дает масс-спектр, приведенный на Рисунке 34.

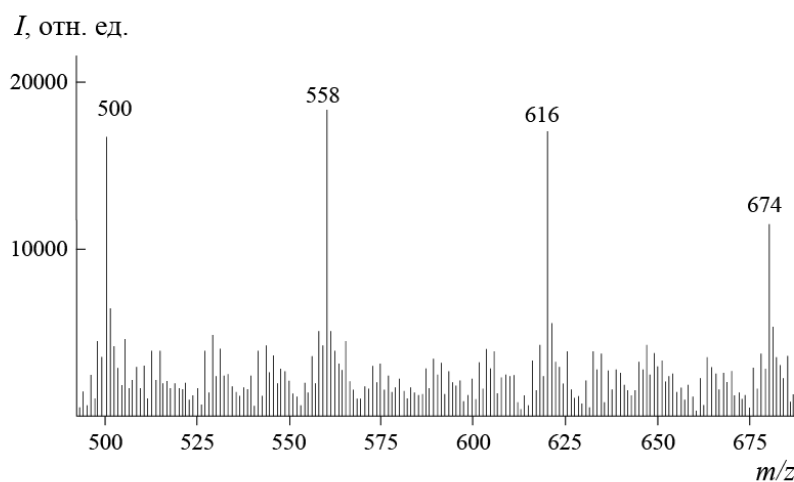


Рисунок 34. Масс-спектр водного раствора восстановленного биядерного комплекса  $\text{Li}_4[\text{Ru}_2(\mu\text{-SO}_4)_2(\mu\text{-O})_2(\text{SO}_4)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Он представляет собой 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 в этом случае весит 500 а.е.м, что указывает на тетраядерный комплекс  $\text{Ru}_4\text{O}_6$  (рисунок 35) [137]. Максимумы масс-спектров определяются по формуле  $m/z = 500 + 58n$  (где 58 - молекулярная масса ацетона, а  $n$  - их количество).

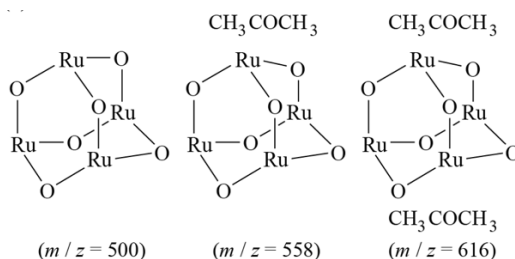


Рисунок 35. Структуры тетраядерных адамантано-подобных кластеров с разным числом координированных молекул ацетона (0, 1 и 2) [138]

Циклический комплекс  $\text{Ru}_4\text{O}_6$  представлен на Рисунке 35. Он представляет собой адамантано-подобный комплекс, в котором десять атомов углерода замещены на шесть атомов кислорода и четыре атома рутения. Методом EXAFS была доказана адамантано-подобная структура тетраядерного кластера  $\text{Ru(IV)}$  в кислых растворах [138].

По этой причине полученные нами ранее кинетические данные о четырехэлектронном окислении воды при низких концентрациях исходного комплекса ( $1 \cdot 10^{-5}\text{M}$ ) вполне удовлетворительно истолковываются адамантано-подобной структурой комплекса  $\text{Ru}_4\text{O}_6(\text{CH}_3\text{COCH}_3)_n$ .

Следовательно, процесс окисления двух молекул воды в молекулу кислорода осуществляется концентно в координационной сфере тетраядерного комплекса  $[\text{Ru(IV)-Ru(IV)}]_2$  по уравнению [136]:



При увеличении концентрации комплекса  $\text{Li}_4[\text{Ru}_2(\mu\text{-SO}_4)_2(\mu\text{-O})_2(\text{SO}_4)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  к наблюдаемому процессу окисления воды добавляется

второй канал, который при  $[\text{Ru(IV)-Ru(IV)}] > 4 \cdot 10^{-3} \text{M}$ , становится основным. В этом маршруте четыре молекулы воды окисляются восьмиэлектронно, предположительно до молекулы оксозона  $\text{O}_4$ , которая быстро ( $\sim$  за 1 микросекунду [139]) распадается на две молекулы кислорода.

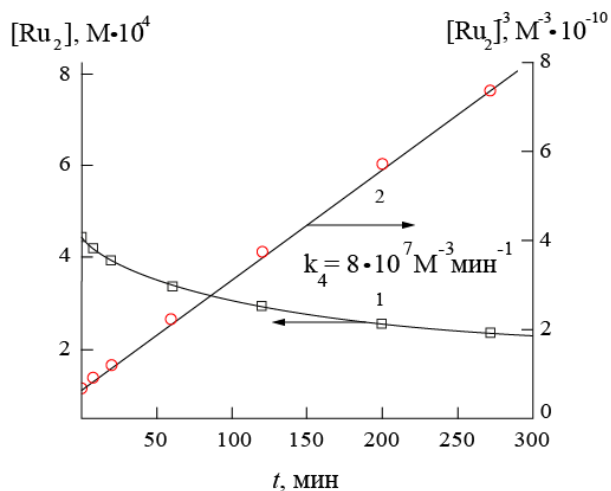
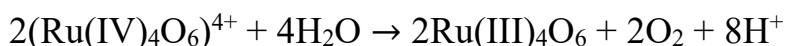


Рисунок 36. Восстановление комплекса Ru(IV)-Ru(IV) по реакции четвертого порядка. Из линейной анаморфозы 2 кинетической кривой 1 в координатах  $\{[\text{Ru}_2]^{-3}-t\}$  определена константа скорости реакции  $k_4 = 8 \cdot 10^7 \text{M}^{-3} \cdot \text{мин}^{-1}$ . Квадратики - экспериментальные точки, а сплошная - рассчитанная кривая. Условия:  $[\text{Li}_4[\text{Ru}_2(\mu\text{-SO}_4)_2(\mu\text{-O})_2(\text{SO}_4)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}] = 4.43 \cdot 10^{-4} \text{M}$ , 325 К, 3M  $\text{H}_2\text{SO}_4$

Видно, что восстановление комплекса  $\text{Li}_4[\text{Ru}_2(\mu\text{-SO}_4)_2(\mu\text{-O})_2(\text{SO}_4)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  хорошо описывается законом реакции четвертого порядка. Кривая 1 на Рисунке 36 построена для такой реакции с константой скорости  $k_4 = 8 \cdot 10^7 \text{M}^{-3} \cdot \text{мин}^{-1}$ , полученной из линейной анаморфозы кинетической кривой (прямая 2 на Рисунке 36):



Кинетика образования кислорода в 3M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (рисунок 37) описывается кинетическим законом реакции второго порядка. Это указывает на то, что

стехиометрический коэффициент  $O_2$  в элементарном внутрикластерном химическом акте равен двум.

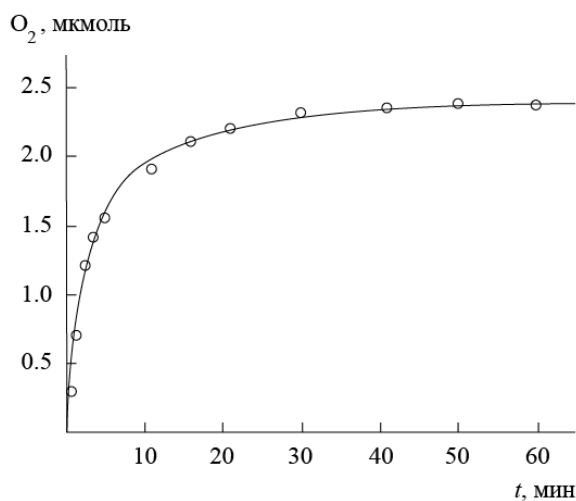


Рисунок 37. Образование кислорода при восьмиэлектронном окислении воды октаядерными кластерами  $Ru_8O_{12}$ . Условия:  $[Li_4[Ru_2(\mu-SO_4)_2(\mu-O)_2(SO_4)_2] \cdot 2H_2O] = 8 \cdot 10^{-3} M$ , 298 К, 50 мл 3М  $H_2SO_4$

Поскольку каждый ион рутения является одноэлектронным окислителем, для описанного процесса необходимо присутствие восьми ионов  $Ru(IV)$  в реакционно способном кластере. Для этого два тетраядерных комплекса должны самоорганизоваться в один октаядерный, структура которого показана на Рисунке 38.

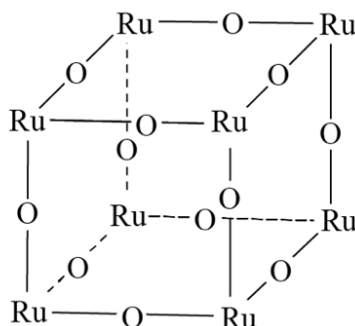


Рисунок 38. Структура октаядерного кластера без лигандов [138]

Подтверждением образования такого кластера служит вид масс-спектра (рисунок 39), характеризующий катион, молекулярная масса которого ( $m/z$ ) в два раза больше, чем у тетраядерного  $Ru_4O_6$ .

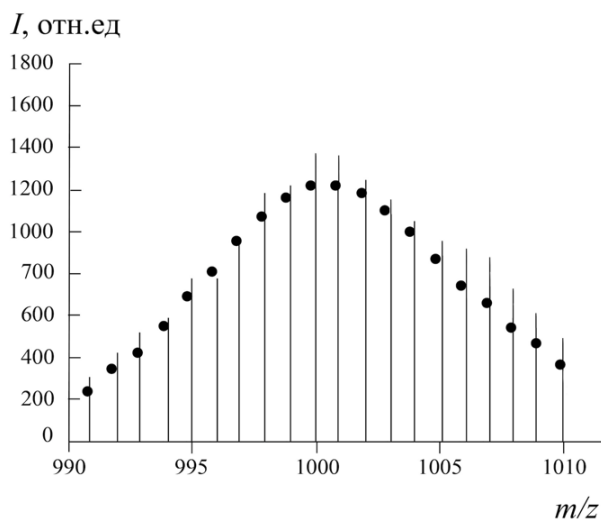


Рисунок 39. Масс-спектр октаядерного комплекса без координированных молекул лигандов. Круглые точки - рассчитанные интенсивности пиков

Самый легкий октаядерный комплекс  $Ru_8O_{12}$  с  $m/z = 1000$  по числу компонентов в масс-спектре и распределению интенсивности пиков имеет внешний вид, согласующийся с расчетным масс-спектром.

Эффективность каталитической системы (рисунок 40) достигает  $TON = 166$ ,  $TOF = 3.3$  мкмоль/мин.

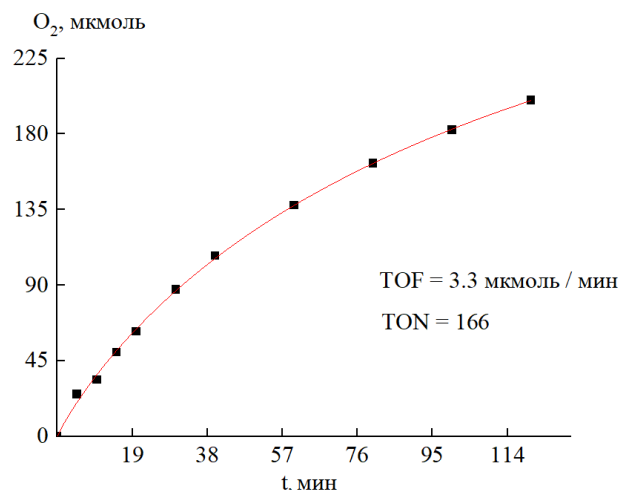
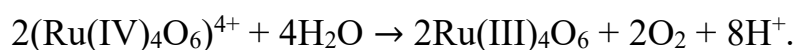


Рисунок 40. Каталитическое окисление воды  $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$  с образованием кислорода в присутствии комплекса [1]  
 $[\text{Li}_4[\text{Ru}_2(\mu\text{-SO}_4)_2(\mu\text{-O})_2(\text{SO}_4)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}] = 1.2$  мкмоль,  $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2/\text{Ru}=200$ ,  
 298.5 К, 45 мл, 1М  $\text{H}_2\text{SO}_4$

### 3.1.2 Заключение

Таким образом, октаядерные комплексы образуются при димеризации тетраядерных, которые в свою очередь получились из исходных биядерных *in situ*. Исследованный нами рутениевый кластер может осуществлять как хорошо известное четырехэлектронное окисление молекулы воды до молекулы кислорода в координационной сфере тетраядерного комплекса, так и ранее не наблюдавшееся восьмиэлектронное концертное окисление воды, осуществляемое в координационной сфере восьмиядерного кластера по уравнению реакции:



## 3.2 Биядерный оксохлоридный кластер рутения $\text{Li}_8\text{Ru}_2\text{OCl}_{14}$

### 3.2.1 Рентгеноструктурный анализ

Осуществлен синтез биядерного оксохлоридного кластера Ru(IV) и его взаимодействие с LiCl в 2.5M растворе HCl. Реакция связывания Ru(IV) из раствора приводит к образованию нового кластерного соединения  $\text{Li}_8\text{Ru}_2\text{OCl}_{14}$ , молекулярная структура которого установлена методом РСА. На Рисунке 41 представлен фрагмент кристаллической структуры, состоящей из параллельных плоскости ху слоев, образованных октаэдрами  $[\text{RuOCl}_5]^{3-}$  и  $[\text{LiCl}_6]^{5-}$ , связанными мостиковыми атомами O(1) и Cl(4). Атомы Li(1) и Li(2) находятся в октаэдрических пустотах образуемого каркаса.

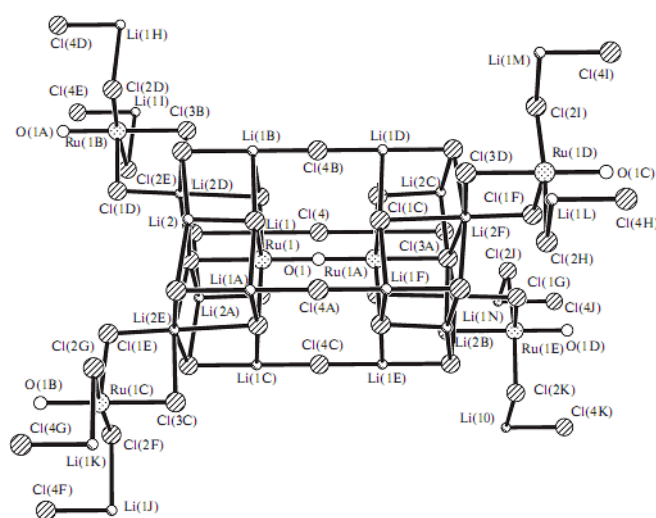


Рисунок 41. Фрагмент двух соседних слоев структуры  $\text{Li}_8\text{Ru}_2\text{OCl}_{14}$ , связанных мостиковыми атомами O(1) и Cl(4)

На Рисунке 42а представлен дваядерный комплекс  $[\text{Cl}_5\text{Ru}-\text{O}-\text{RuCl}_5]^{4-}$ , в котором два атома рутения связаны кислородным мостиком. Расстояние Ru(1)–O(1) 1.806 Å заметно короче суммы ионных радиусов Ru и O (1.98 Å), что указывает на ковалентность связи. Связь Ru–Cl 2.34 Å соответствует сумме ионных радиусов Ru и Cl 2.32 Å [140]. Расстояние Cl–Cl 3.76 Å согласуется со слабым отталкиванием атомов хлора (ван-дер-ваальсов радиус хлора равен 1.86 Å [141]). Расстояние между атомами хлора, принадлежащими разным анионам, составляет 3.62 Å. Дальнейшая структурная организация

комплекса на супрамолекулярном уровне происходит за счет образования вторичных относительно более слабых связей  $\text{Li}\dots\text{Cl}$  в анионе  $[\text{LiCl}_6]^{5-}$  с двумя соседними октаэдрами  $\text{RuOCl}_5$  с образованием хлорных мостиков  $\text{Li}(1)\text{--Cl}(4)\text{--Li}(1)$  (рисунок 41), что приводит к искажению октаэдра  $[\text{LiCl}_6]^{5-}$  [142].

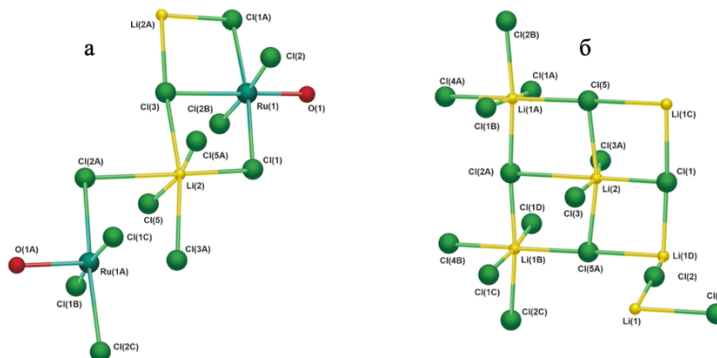


Рисунок 42. Фрагменты кристаллической структуры анионов  $[\text{Cl}_5\text{Ru--O--RuCl}_5]^{4-}$  (а) и  $[\text{LiCl}_6]^{5-}$  (б)

На Рисунке 42б показано ближайшее окружение атома  $\text{Li}(2)$  в анионе  $[\text{LiCl}_6]^{5-}$ . Длина неэквивалентных связей в  $\text{Li}\dots\text{Cl}$  лежит в интервале 2.04–2.61 Å, валентные углы  $\text{ClLiCl}$  77.86°–96.10°. Связь  $\text{Cl}(1)\text{--Li}(2)$  2.04 Å – наиболее короткая,  $\text{Li}(2)\text{--Cl}(2)$  2.61 Å – самая длинная. Атом  $\text{Cl}(1)$  находится в транс-положении к атому  $\text{Cl}(2)$ . Короткой является и связь  $\text{Cl}(4)\text{--Li}(1)$  в мостике  $\text{Li}(1)\text{--Cl}(4)\text{--Li}(1)$ , равная 2.03 Å. Наблюдаемое взаимное расположение слоев приводит к образованию в структуре парных полостей типа каналов (на Рисунке 42 располагаются справа и слева относительно аниона  $[\text{Cl}_5\text{Ru--O--RuCl}_5]^{4-}$ , заселенных полиэдрами  $[\text{LiCl}_6]^{5-}$ ). На Рисунке 43а показана проекция слоя на плоскость  $xy$ .

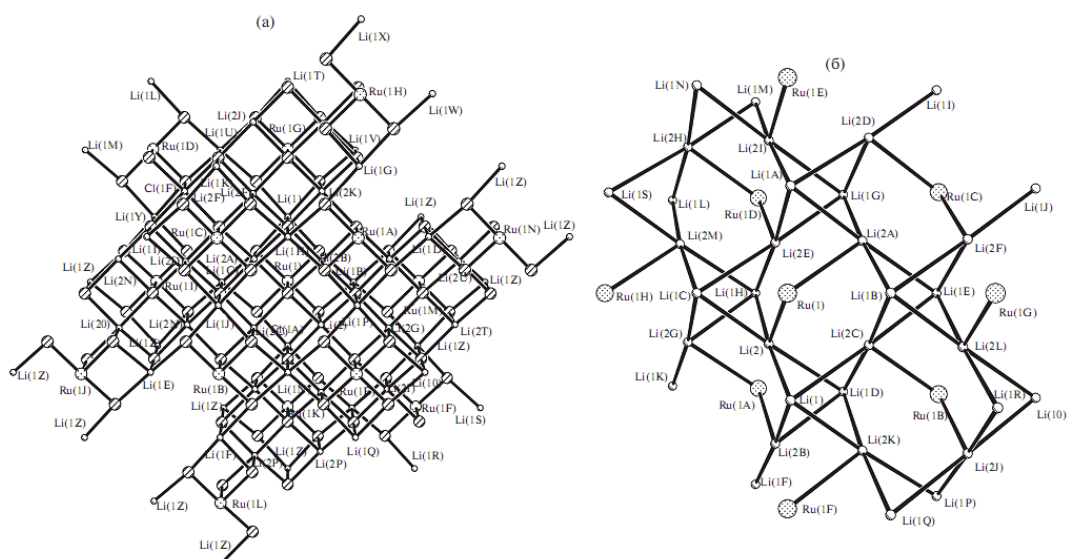


Рисунок 43. Проекция слоя структуры  $\text{Li}_8\text{Ru}_2\text{OCl}_{14}$  на плоскость  $xy$  (а), фрагмент каркаса Ru-Li (б)

Катионы  $\text{Li}(1)$  и  $\text{Li}(2)$  находятся в октаэдрических пустотах слоя с более рыхлой упаковкой и располагаются, по-видимому, так, что их неподеленные электронные пары направлены в каналы образующегося каркаса и обращены к атомам Ru (рисунок 43б). На Рисунке 44 показано окружение атома  $\text{Li}(2)$ , из которого следует, что  $\text{Cl}(1)$  и  $\text{Cl}(2)$  участвуют только в координации  $\text{Li}(2)$  и двух соседних атомов Ru.

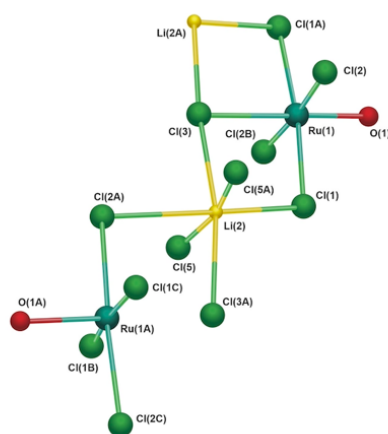


Рисунок 44. Окружение катиона  $\text{Li}(2)$

### 3.2.2 Термогравиметрический анализ

Термическая устойчивость кластера  $\text{Li}_8\text{Ru}_2\text{OCl}_{14}$  настолько велика, что отщепление  $\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{HCl}$  начинается только при  $275^\circ\text{C}$ . Комплекс распадается при  $500^\circ\text{C}$  с выделением хлора, о чем свидетельствует ТГА.

### 3.2.3 ИК-спектроскопия

Биядерная структура сохраняется и в кислых растворах, именно ее наличием и объясняется устойчивость комплекса. Для подтверждения этого предположения мы сравнили ИК-спектры исходного комплекса и вещества, полученного выпариванием при комнатной температуре в роторном испарителе его раствора, выдержанного в течение 2 суток. Сравнение показало, что колебания полос  $\nu_{\text{as}}(\text{Ru-O-Ru}) = 888 \text{ см}^{-1}$ ,  $\nu_{\text{s}}(\text{Ru-O-Ru}) = 240 \text{ см}^{-1}$  и  $\nu(\text{Ru-O}_{(\text{конц})}) = 1063 \text{ см}^{-1}$  присутствует в ИК-спектрах обоих веществ.

### 3.2.4 Электронная спектроскопия

Литиевая соль комплекса в кислом растворе более устойчива, чем соли с другими катионами ( $\text{Rb}$ ,  $\text{Cs}$ ,  $\text{NH}_4$ ). Как показывает электронный спектр (рисунок 45), интенсивность полосы поглощения раствора комплекса ( $\text{pH} = 2$ ) при  $\lambda = 400 \text{ нм}$  практически не изменяется в течение длительного времени, что указывает на сохранение биядерной структуры.

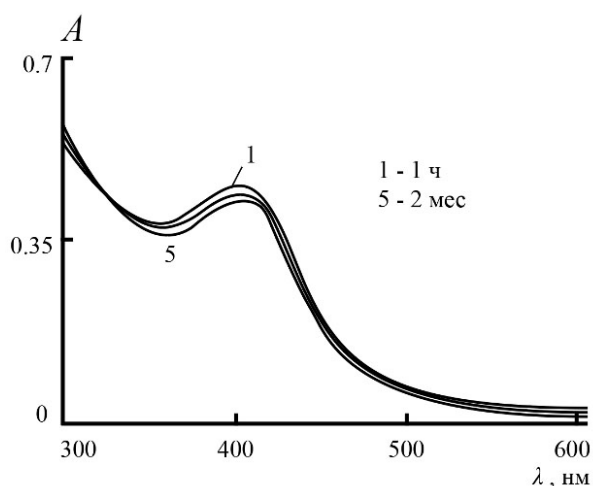


Рисунок 45. Изменение спектра поглощения комплекса  $\text{Li}_8\text{Ru}_2\text{OCl}_{14}$  в 2.5M HCl во времени

### 3.2.5 Изучение реакции восстановления димерного кластера $\text{Li}_8\text{Ru}_2\text{OCl}_{14}$ в растворах HCl электрохимическим методом

#### *Циклическая вольтамперометрия*

На Рисунке 46 представлена ЦВА для свежеприготовленной 0.52 мМ димерной соли в 0.5 М HCl при скорости развертки потенциала 20 мВ/с [143]. На 1-м цикле при развертке потенциала в катодную область наблюдается один пик восстановления  $E_{\text{K1}} = 170$  мВ (пик I). При обратном ходе в анодной области появляется только один пик реокисления (пик II) при  $E_{\text{aII}} = 756$  мВ. При дальнейшем циклировании в катодной области наряду с пиком I появляется широкий пик III в области 470 мВ, свидетельствующий, по-видимому, об образовании промежуточного смешанно-валентного интермедиата Ru(IV)–Ru(III). Пик III на катодной ветви растет со скоростью, сравнимой с ростом пика II. При этом потенциал пика II смещается на 24 мВ в анодную область. Это указывает, что окисляемые соединения претерпевают некоторые изменения, затрудняющие их реокисление. Ток пика I уменьшается в последующих циклах до достижения стационарного состояния. Заряд,

используемый при восстановлении соли практически равен заряду при реокислении.

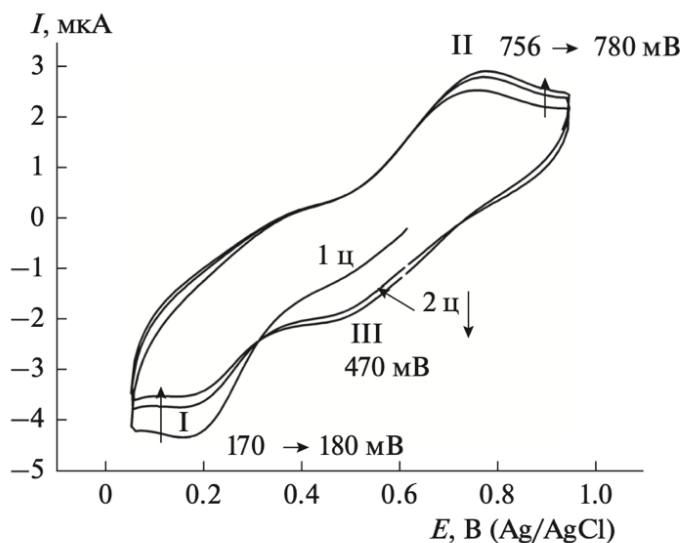


Рисунок 46. ЦВА 0.52 мМ комплекса  $\text{Li}_4\text{Ru}_2\text{OCl}_{10}$  в 0.5 М  $\text{HCl}$ , 2М  $\text{NaCl}$ ,  $\nu=20 \text{ мВс}^{-1}$

### *Спектрофотометрическое титрование*

При подробном исследовании реакции восстановления  $\text{Ru(IV)}\text{--Ru(IV)}$  методом спектрофотометрического титрования  $\text{SnCl}_2$  было установлено, что при концентрации 0.5 М  $\text{HCl}$  восстановление протекает, действительно, через довольно устойчивую промежуточную стадию – комплексное соединение, в состав которого входит  $\text{Ru(IV)}$  и  $\text{Ru(III)}$ . На кривых спектрофотометрического титрования (рисунок 47) наблюдалось резкое изменение характера светопоглощения в точке, соответствующей 1/2 эквивалента  $\text{SnCl}_2$ , что указывает также на образование промежуточного комплекса при этом соотношении  $\text{Ru(IV)} : \text{Ru(III)} = 1 : 1$ .

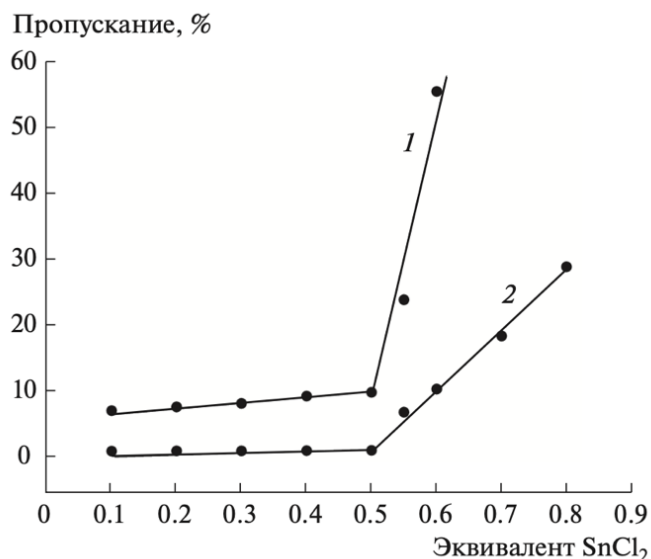


Рисунок 47. Спектрофотометрическое титрование раствора  $\text{Li}_4\text{Ru}_2\text{OCl}_{10}$   $\text{SnCl}_2$  в 0.5 М  $\text{HCl}$  на длине  $\lambda = 380$  нм: 1 –  $3.83 \cdot 10^{-5}$ , 2 –  $7.49 \cdot 10^{-5}$  М

### 3.2.6 Влияние концентрации $\text{HCl}$ на устойчивость промежуточного соединения

Концентрация водородных ионов существенно влияет на устойчивость промежуточного соединения  $\text{Ru(IV)}\text{--}\text{Ru(III)}$ . На Рисунке 48 показана зависимость оптической плотности раствора интермедиата от концентрации  $\text{HCl}$ . Измерение оптической плотности проводили на длинах волн, соответствующих двум максимумам на кривой поглощения ( $\lambda = 380$  и  $505$  нм). Наибольшая оптическая плотность наблюдается в 0.3М  $\text{HCl}$ .

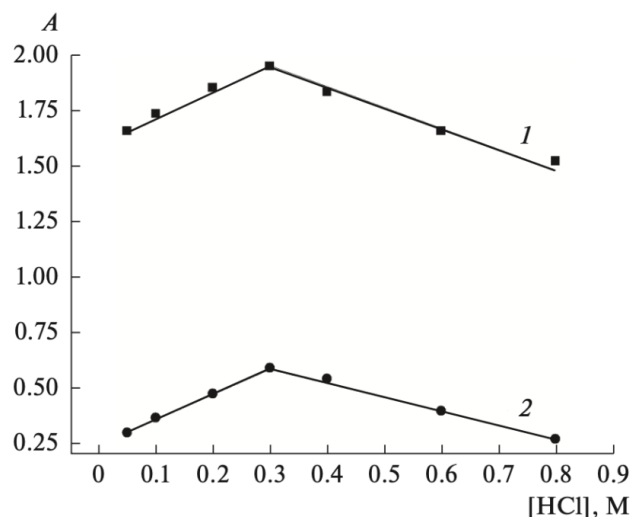
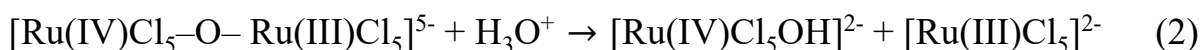
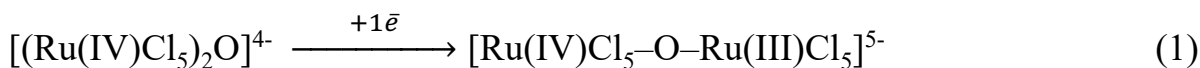


Рисунок 48. Зависимость оптической плотности промежуточного соединения Ru(IV)–Ru(III) ( $3.79 \cdot 10^{-5} \text{M}$ ) от концентрации HCl: 1 –  $\lambda = 380 \text{ nm}$ ,  
2 –  $\lambda = 505 \text{ nm}$

Сопоставление спектров поглощения комплекса в 0.3M и 2M растворах HCl показало, что в последнем случае характерный пик промежуточного соединения с максимумом при  $\lambda = 505 \text{ nm}$  исчезает.

Таким образом, на основании полученных экспериментальных данных методом ЦВА, спектрофотометрического титрования можно представить механизм восстановления  $\text{Li}_4\text{Ru}_2\text{OCl}_{10}$  в 0.5M HCl в виде следующей схемы:



Первый перенос электрона включает одноэлектронный процесс на димерную молекулу, и он необратим (1). Восстановленная частица – смешанновалентный интермедиат взаимодействует с протонами в слабокислом растворе HCl и распадается с образованием двух мономерных частиц, одна из которых Ru(III) – электронно неактивна, а другая, Ru(IV) – восстанавливается при всех потенциалах, при которых восстанавливается

исходный димерный комплекс (2). В разбавленных растворах HCl смешанновалентные частицы участвуют в быстрых обменах лигандов, что затрудняет их более обратимое реокисление (3). Ru(IV) мономер восстанавливается обратимо в Ru(III) мономер (4).

При повышении концентрации HCl до 2.0 М и выше картина меняется. Из ЦВА, снятых во времени (рисунок 49), видно, что при втором и третьем циклировании в катодную область пик III при  $E_k = 470$  мВ, характерный для промежуточного комплекса Ru(IV)–Ru(III) (см. Рисунок 46), исчезает, но спустя ~ 20 ч при следующем циклировании появляется более широкий пик восстановления, который смещается от 200 до 340 мВ в анодную область. По-видимому, это связано с обменом лигандов (замещение хлора в исходном комплексе Ru(IV)–Ru(IV) на H<sub>2</sub>O и OH<sup>-</sup>), что приводит к соединениям, которые более легко и обратимо восстанавливаются по сравнению с исходным комплексом.

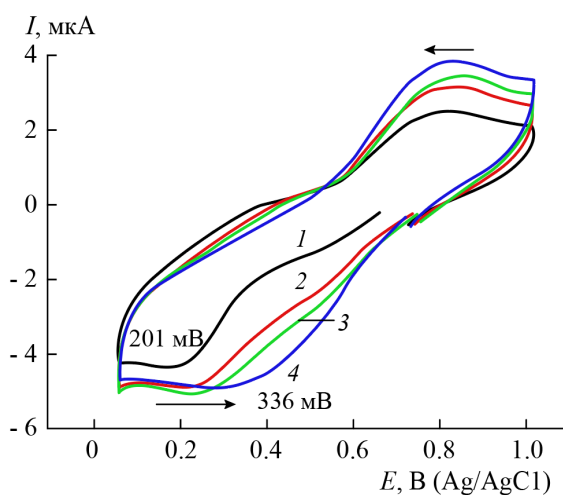


Рисунок 49. Изменения ЦВА 0.52мМ комплекса Li<sub>4</sub>Ru<sub>2</sub>OCl<sub>10</sub> в 2.0 М HCl в зависимости от времени: 1 –исходная, 2 – через 1 ч 40 мин, 3 – 2 ч 40 мин, 4 – 19 ч 40 мин,  $\nu = 20$  мВ/с.

На ЦВА для свежеприготовленной 0.55мМ димерной соли в 3М HCl при скорости развертки потенциала 167 мВ/с наблюдается пик в катодной области при  $E_k = 336$  мВ и в анодной один пик при 495 мВ (рисунок 50).

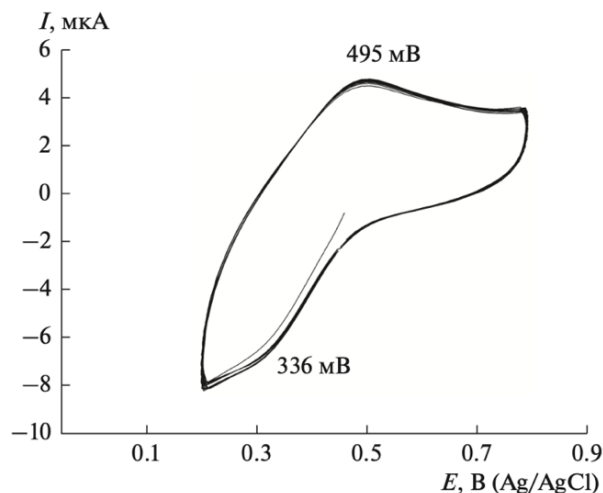


Рисунок 50. ЦВА 0.55мМ комплекса  $Li_4Ru_2OCl_{10}$  в 3М HCl, скорость сканирования потенциала  $\nu = 167$  мВ·с<sup>-1</sup>

При уменьшении скорости сканирования потенциала до 5 мВ/с (рисунок 51) наблюдается сдвиг потенциала восстановления в анодную область от 336 до 394 мВ, при этом реокисление происходит при меньшем потенциале: 495 мВ при  $\nu = 167$  мВ/с и 453 мВ при  $\nu = 5$  мВ/с. На ЦВА комплекса, снятого при  $\nu = 5$  мВ/с, разница в потенциалах окисления и восстановления ( $E_a - E_k = 59$  мВ) соответствует одноэлектронному обратимому процессу.

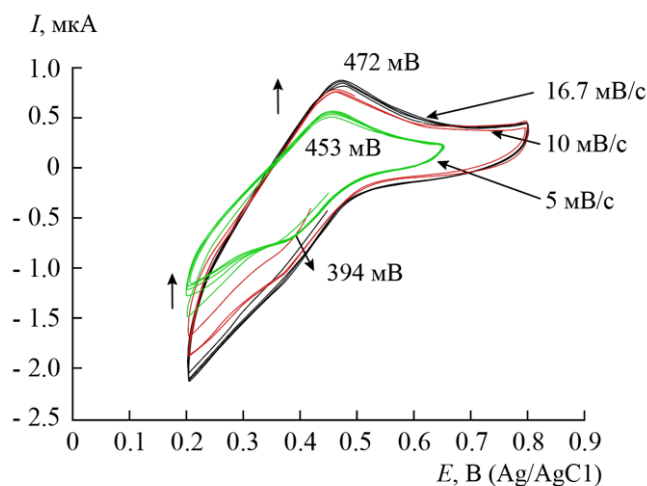


Рисунок 51. ЦВА 0.5мМ комплекса  $\text{Li}_4\text{Ru}_2\text{OCl}_{10}$  в 3М  $\text{HCl}$  при разных скоростях сканирования потенциала: 1 – 16.7, 2 – 10, 3 – 5 мВ  $\text{с}^{-1}$ .

### 3.2.7 Кинетика самовосстановления $\text{Li}_4\text{Ru}_2\text{OCl}_{10}$ в 3М $\text{HCl}$

Для лучшего понимания механизма каталитического окисления воды соединениями  $\text{Ce(IV)}$  или квантом света предварительно была изучена реакция восстановления комплекса координированной водой с образованием  $\text{O}_2$  в отсутствие экзогенного окислителя.

Кинетику восстановления  $\text{Ru(IV)}\text{--}\text{Ru(IV)}$  изучали спектрофотометрически. В кислом растворе при комнатной температуре комплекс  $\text{Ru(IV)}\text{--}\text{Ru(IV)}$  медленно восстанавливается в  $\text{Ru(III)}\text{--}\text{Ru(III)}$ . При повышении температуры скорость восстановления возрастает. На рисунке 52 приведена кинетика восстановления  $\text{Ru(IV)}\text{--}\text{Ru(IV)}$  в 3М растворе  $\text{HCl}$  при  $80^\circ\text{C}$ . Кинетика исчезновения  $\text{Ru(IV)}\text{--}\text{Ru(IV)}$  описывается законом бимолекулярной реакции (рисунок 52 – кривая 1, кружочки). Таким образом, для осуществления реакции восстановления необходимо участие двух комплексов  $\text{Ru(IV)}\text{--}\text{Ru(IV)}$ .

Из линейной анаморфозы 2 кинетической кривой 1 в соответствующих координатах определена константа скорости реакции второго порядка  $k_2 =$

$0.22 \text{ M}^{-1} \text{ мин}^{-1}$ . Подставив это значение в дифференциальное уравнение второго порядка (приложение 1), получаем рассчитанное кинетическое уравнение реакции (сплошная кривая 1 на Рисунке 52), которая хорошо согласуется с экспериментальной кривой 1 (кружочки). Из Рисунка 52 видно, что бимолекулярная реакция идет, как минимум, до 80% превращения.

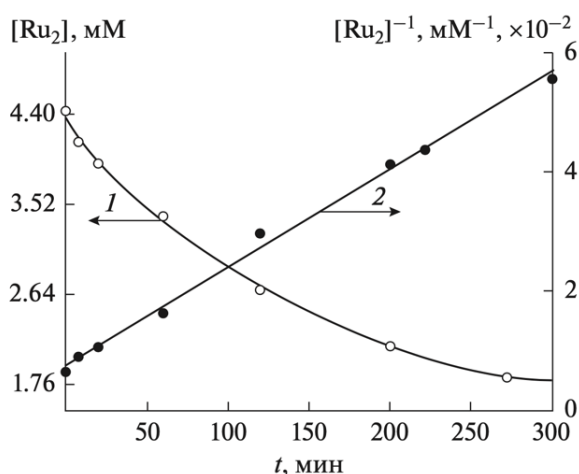


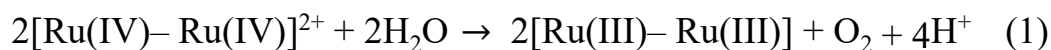
Рисунок 52. Самовосстановление  $\text{Li}_4\text{Ru}_2\text{OCl}_{10}$  водой в 3М  $\text{HCl}$  при  $80^\circ\text{C}$ .

Кривая 1:  $\circ$  - эксперимент, сплошная – расчет,

Прямая 2:  $\bullet$  – линейная анаморфоза экспериментальной кривой.

Условия:  $[\text{Li}_4\text{Ru}_2\text{OCl}_{10}] = 4.43 \cdot 10^{-4} \text{M}$ .

Биядерные комплексы  $\text{Ru(IV)}\text{--Ru(IV)}$  самоорганизуются *in situ* в тетраядерный катализатор, окисляющий воду четырехэлектронно до молекулы  $\text{O}_2$ . Процесс самовосстановления биядерного оксохлоридного комплекса в 3М  $\text{HCl}$  можно представить следующим уравнением:



Масс-спектрометрический анализ газовой фазы показывает, что единственным продуктом реакции является  $\text{O}_2$ . Образование тетраядерного рутениевого комплекса было подтверждено методом ESI-масс-спектрометрии (рисунок 53).

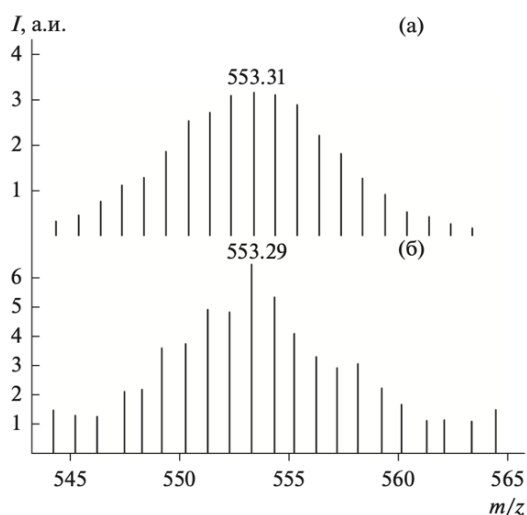
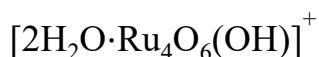


Рисунок 53. Масс-спектр тетраядерного комплекса рутения



Так в масс- спектре раствора в изотопном распределении присутствует максимальный пик  $m/z = 553.29$ , соответствующий тетрамерному комплексу рутения  $[2\text{H}_2\text{O}\cdot\text{Ru}_4\text{O}_6(\text{OH})]^+$  (рисунок 53б) который согласуется с рассчитанным масс-спектром ( $m/z = 553.31$ ) (рисунок 53а). В этом тетрамере степень окисления рутения меняется только на единицу. В соответствии с уравнением (1) в координационной сфере этого тетрамера из двух молекул воды образуется одна молекула кислорода.

### 3.2.8 Кинетика окисления воды соединениями Се(IV) в присутствии литиевой соли биядерного оксохлоридного кластера рутения $\text{Li}_8\text{Ru}_2\text{OCl}_{14}$ и сравнение его с другими противокатионами

Кластерное соединение  $\text{Li}_8\text{Ru}_2\text{OCl}_{14}$  оказалось активным и стабильным в катализе реакции окисления воды соединениями церия (IV). На Рисунке 54 приведены кинетические кривые образования  $\text{O}_2$ .

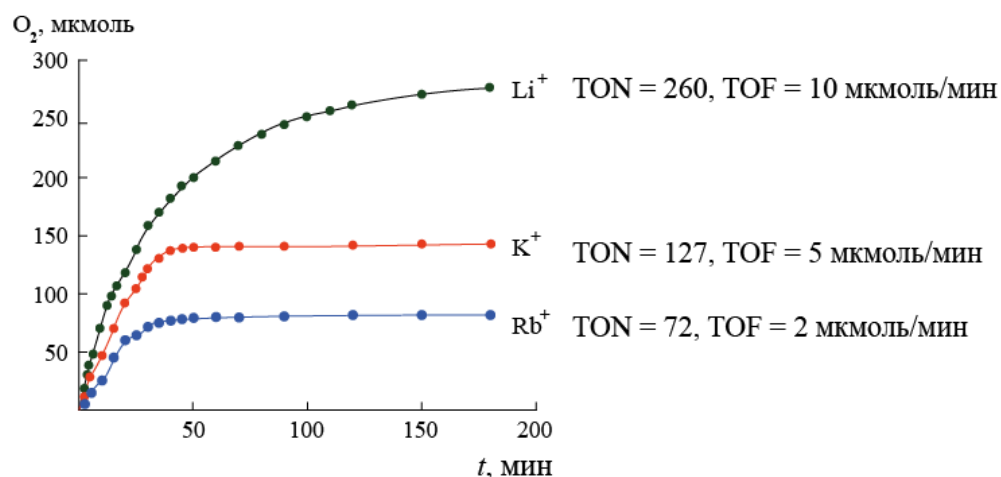


Рисунок 54. Выход кислорода при окислении воды соединениями Ce(IV) в присутствии катализатора с различными противокатионами. Условия:  $[\text{kat}] = 1.1 \cdot 10^{-4} \text{M}$ ,  $[\text{ЦАН}] = 1.09 \cdot 10^{-2} \text{M}$ ,  $22^\circ\text{C}$ , 10 мл 2.5M HCl

Скорость образования кислорода в присутствии  $\text{Li}_8\text{Ru}_2\text{OCl}_{14}$  высокая (TOF = 0.01 ммоль/мин), число оборотов катализатора за 3 ч реакции TON = 260 по сравнению с калиевой и рубидиевой солями биядерных катализаторов. Высокая активность катализатора указывает на его прочную структуру по сравнению с другими аналогичными рутениевыми системами. Масс-спектрометрический анализ газовой фазы показывает, что единственным продуктом реакции является  $\text{O}_2$  (рисунок 55).

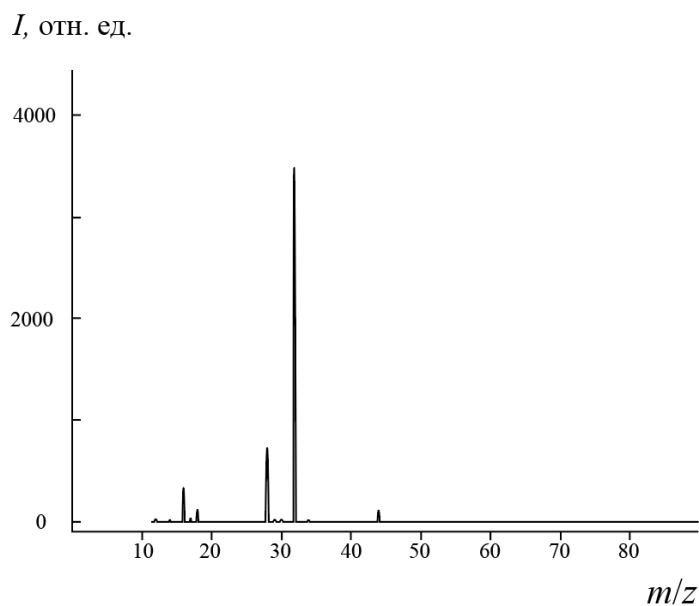


Рисунок 55. Масс-спектр газообразных продуктов реакции

### 3.2.9 Заключение

Таким образом, в результате проведенных исследований установлено, что электрохимическое восстановление/окисление, а также спектрофотометрическое титрование комплекса в слабо-кислых средах (0.2–0.8М HCl) приводит к образованию промежуточного смешанно-валентного интермедиата Ru(IV)–Ru(III) при этом соотношение Ru(IV) : Ru(III) = 1 : 1. Показано, что максимальная устойчивость промежуточного соединения наблюдается в 0.3М HCl. Повышение концентрации HCl до 2.0М и более исключает его образование. Восстановление комплекса координированными молекулами воды в 3М HCl приводит к образованию реакционноспособного тетраядерного катализатора, способного окислить воду четырехэлектронно с образованием молекулы O<sub>2</sub>.

Состав тетраядерного комплекса, определённый методом ESI, согласуется с кинетическими данными.

### 3.3 Биядерный комплекс рутения с азотным мостиком и литиевым противокатионами $\text{Li}_4[\text{Ru}_2(\mu\text{-O})\text{Cl}_{10}]$

#### 3.3.1 Рентгеноструктурный анализ

Он представляет собой кристаллы красного цвета, хорошо растворимые в воде. Согласно данным РСА, это биядерный centrosymmetric комплекс с линейным скелетом. В кристаллической структуре комплекса два атома рутения связаны азотным мостиком. Расстояние Ru–N в этом комплексе более короткое ( $1.72\text{Å}$ ), чем расстояние Ru–O ( $1.86\text{Å}$ ) в его кислородном аналоге  $\text{Li}_4[\text{Ru}_2(\mu\text{-O})\text{Cl}_{10}]$ , что свидетельствует о наличии двойной связи между атомами Ru и N. Кристаллы триклинные, пр. гр.  $\text{P}\bar{1}$ , параметры ячейки:  $a = 7.4044$ ,  $b = 8.1818$ ,  $c = 8.7123\text{Å}$ ;  $\alpha = 117.970^\circ$ ,  $\beta = 115.139^\circ$ ,  $\gamma = 90.014^\circ$ ,  $V = 408.65\text{Å}^3$ ,  $Z = 1$ ,  $\rho_{\text{выч}} = 2.654\text{ г/см}^3$ . В структуре, изображенной на Рисунке 56, два атома рутения, лежащие в зеркальной плоскости, имеют искаженную октаэдрическую координацию с молекулами воды, которые находятся в *транс*-положении к азоту. Атомы хлора затеняют друг друга вследствие жесткой мультиплетной связи Ru–N–Ru [144].

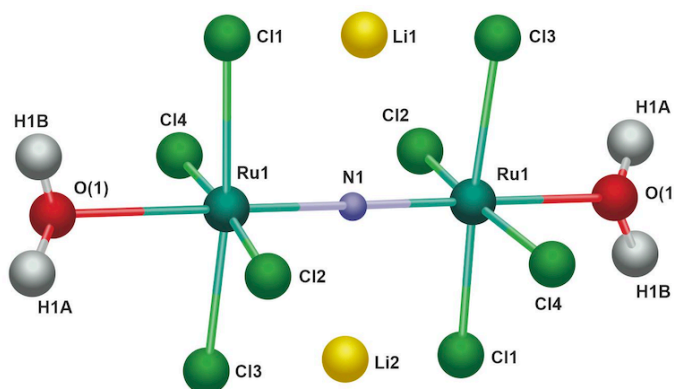


Рисунок 56. Молекулярная структура комплекса  $\text{Li}_3[\text{Ru}_2(\mu\text{-N})\text{Cl}_8 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$

В Таблице 3 приведены длины связей и валентные углы в структуре. Атомы хлора отклоняются от атома азота на  $\sim 95^\circ$ . Внутримолекулярное расстояние N...Cl в этом соединении равно  $3.06\text{Å}$ . Если бы угол NRuCl был

равен  $90^\circ$ , а не  $95^\circ$ , то расстояние N...Cl составило бы  $2.9\text{\AA}$ , т.е. было бы слишком коротким и атомы N...Cl сильнее отталкивались бы друг от друга.

Таблица 3. Основные длины связей ( $d$ ) и валентные углы ( $\omega$ ) в комплексе

Связь	$d, \text{\AA}$	Связь	$d, \text{\AA}$
N(1)–Ru(1)#1	1.7236(2)	Ru(1)–Cl(1)	2.3692(6)
N(1)–Ru(1)	1.7236(2)	Ru(1)–Cl(4)	2.3871(6)
Ru(1)–O(1)	2.1685(17)	Ru(1)–Cl(3)	2.3872(6)
Ru(1)–Cl(2)	2.3686(6)		
Угол	$\omega, \text{град}$	Угол	$\omega, \text{град}$
Ru(1)#1N(1)Ru(1)	180.0	O(1)Ru(1)Cl(4)	85.17(5)
N(1)Ru(1)O(1)	179.72(6)	Cl(2)Ru(1)Cl(4)	171.78(2)
N(1)Ru(1)Cl(2)	93.136(17)	Cl(1)Ru(1)Cl(4)	89.62(2)
O(1)Ru(1)Cl(2)	86.62(5)	N(1)Ru(1)Cl(3)	95.058(17)
N(1)Ru(1)Cl(1)	93.138(17)	O(1)Ru(1)Cl(3)	85.08(5)
O(1)Ru(1)Cl(1)	86.73(5)	Cl(2)Ru(1)Cl(3)	89.61(2)
Cl(2)Ru(1)Cl(1)	90.38(2)	Cl(1)Ru(1)Cl(3)	171.79(2)
N(1)Ru(1)Cl(4)	95.073(17)	Cl(4)Ru(1)Cl(3)	89.21(2)

Матрицы для генерации эквивалентных позиций: #1  $-x, -y, -z$ .

Расстояние между затененными атомами Cl  $> 3.6 \text{\AA}$ . В структуре имеются также два независимых иона лития. Оба иона  $\text{Li}^+$  координированы к 8 атомам хлора в пустотах искаженного куба с расстояниями Li–Cl  $3.15\text{--}3.34\text{\AA}$ . На Рисунке 57 представлена упаковка димеров в кристалле в виде искаженного куба, в углах которого расположены атомы азота.

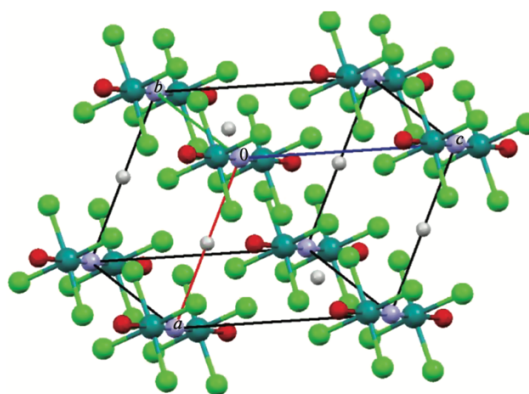


Рисунок 57. Упаковка димеров в кристалле (вид вдоль кристаллографической оси b).

### 3.3.2 Поведение комплекса в кислых растворах

Возможность распада комплекса в кислом растворе маловероятна. Для подтверждения этого предположения ранее мы сравнили ИК-спектры исходного твердого комплекса и вещества, полученного выпариванием при комнатной температуре на роторном испарителе его раствора, выдержанного в течение 2 сут (рисунок 58). Сравнение показало, что полоса при  $\nu_{ac} = 1075 \text{ см}^{-1}$ , характерная для валентных колебаний связи Ru–N–Ru, присутствует в ИК-спектрах обоих веществ, но в спектре вещества, полученного после выпаривания раствора, появляется вторая полоса при  $\nu_{ac} = 1049 \text{ см}^{-1}$ , что может быть вызвано замещением атомов хлора на молекулы воды.

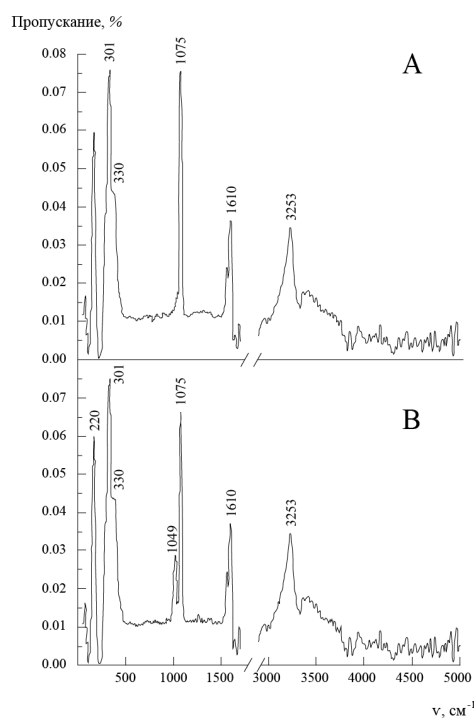


Рисунок 58. ИК-спектр твердого комплекса **3** (А) и вещества, полученного после выпаривания раствора комплекса **3** (В)

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

### 3.3.3 Восстановление комплекса координированными молекулами ВОДЫ

Перед исследованием механизма каталитического окисления воды соединениями  $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$  (Ce(IV)) предварительно была изучена реакция восстановления комплекса координированными молекулами воды в отсутствие экзогенного окислителя. На Рисунке 59 показан электронный спектр поглощения кислого раствора комплекса (кривая 1) и его изменение во времени [144].

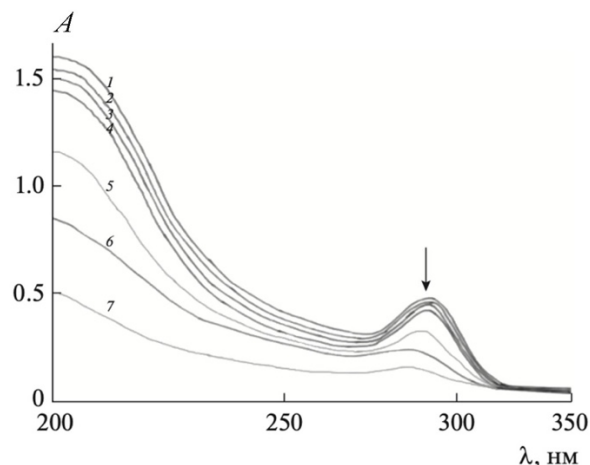


Рисунок 59. Электронный спектр поглощения раствора комплекса в 3М HCl при 65°C и его изменение во времени  $[\text{Ru(IV)-N-Ru(IV)}] = 1.0 \cdot 10^{-3}$  М, время, мин: 1 – 0, 2 – 10, 3 – 30, 4 – 60, 5 – 120, 6 – 200, 7 – 270

Видно, что в ходе восстановления комплекса  $\text{Ru(IV)-N-Ru(IV)}$  происходит убыль его концентрации. Кривая 1 на Рисунке 60 хорошо спрямляется в координатах  $\{[\text{Ru}_2]^{-1}, \tau\}$ , что свидетельствует о бимолекулярном механизме реакции восстановления. Из линейной анаморфозы 2 кинетической кривой 1 в соответствующих координатах определена константа скорости реакции  $k_2 = 0.22 \text{ M}^{-1} \text{ мин}^{-1}$ . Подставив это значение в дифференциальное уравнение второго порядка (приложение 1), получим расчетное кинетическое уравнение реакции (сплошная кривая 1 на Рисунке 60), которое хорошо согласуется с экспериментальной кривой 1 (кружочки). Из Рисунка 60 видно, что бимолекулярная реакция идет до 85%-ного превращения.

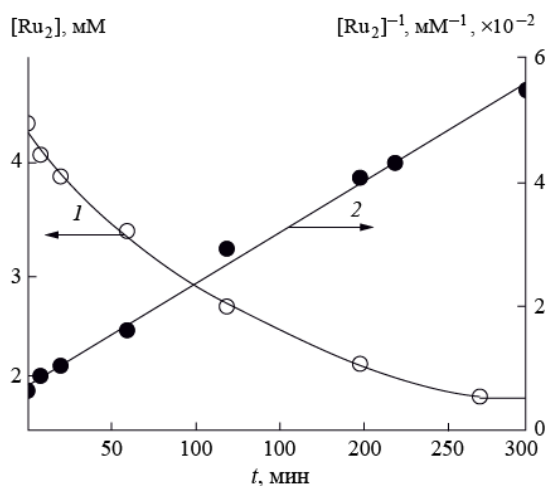


Рисунок 60. Кинетика восстановления комплекса Ru(IV)–N–Ru(IV) и ее линейная анаморфоза

Кривая 1: ° - эксперимент, сплошная – расчет,

Прямая 2: • – линейная анаморфоза экспериментальной кривой.

Исходный комплекс Ru(IV)–N–Ru(IV) является двухэлектронным окислителем, следовательно, для четырехэлектронного окисления двух молекул воды до O<sub>2</sub> ему необходимо димеризоваться в тетраядерный кластер по реакции 1:



Методом ESI-масс-спектрометрии было установлено образование тетрарутениевого динитридного комплекса Ru<sub>4</sub>N<sub>2</sub>O<sub>5</sub><sup>+</sup>. В масс-спектре, изображенном на Рисунке 61, присутствует максимальный пик молекулярной массы  $m/z = 512.28$ , который соответствует тетрарутениевому динитридному катиону Ru<sub>4</sub>N<sub>2</sub>O<sub>5</sub><sup>+</sup>. Таким образом, тетраядерные комплексы образуются в результате самоорганизации двух исходных биядерных комплексов Ru(IV)–N–Ru(IV). Они осуществляют четырехэлектронное окисление воды до O<sub>2</sub> в координационной сфере тетраядерного кластера.

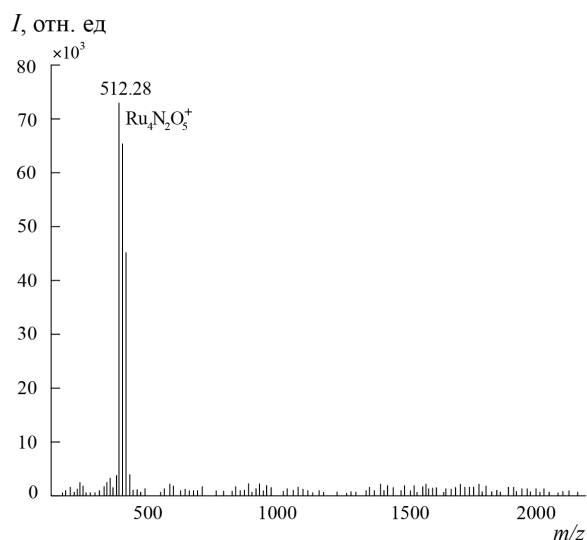


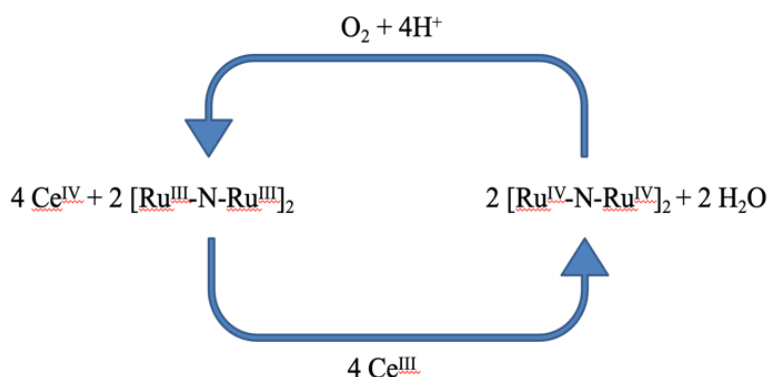
Рисунок 61. ESI-масс-спектр продуктов восстановления комплекса  $\text{Li}_3[\text{Ru}_2(\mu\text{-N})\text{Cl}_8 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$  ( $1.0 \cdot 10^{-3}$  M) в смеси  $\text{CH}_3\text{CN}:\text{H}_2\text{O}:\text{HCOOH} = 29:70:1$

### 3.3.4 Изучение реакции окисления воды соединениями $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$ , катализированной кластерами рутения $\text{Ru}_4\text{N}_2\text{O}_5^+$

Каталитическое окисление воды до  $\text{O}_2$  соединениями церия в координационной сфере тетрарутениевого кластера осуществляется также по четырехэлектронному механизму по реакции (2):



Схему реакции можно представить в следующем виде:



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

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  $\text{HCl}$  при  $65^\circ\text{C}$ . На Рисунке 62 представлены кинетические кривые выделения кислорода при разных концентрациях окислителя. Концентрацию  $\text{Ce(IV)}$  варьировали от  $4 \cdot 10^{-5}$  до  $4 \cdot 10^{-4}$  М. Из Рисунка 62 видно (кривая 5), что скорость образования  $\text{O}_2$  высокая ( $\text{TOF} = 0.38 \text{ c}^{-1}$ , число оборотов катализатора  $\text{TON} = 356$ ).

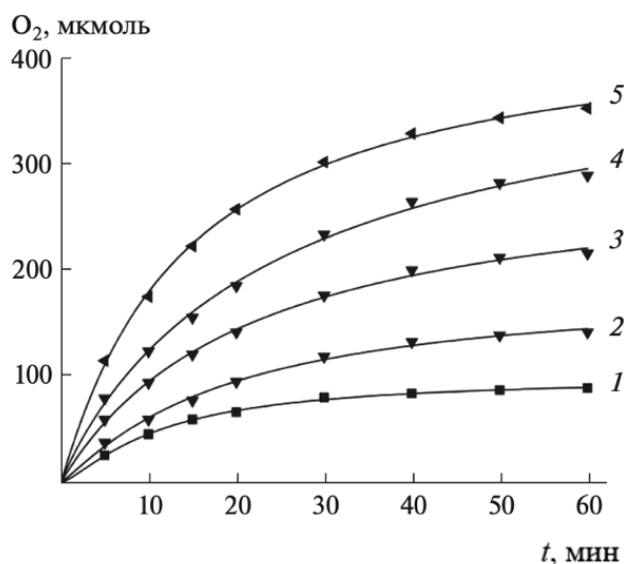


Рисунок 62. Зависимость образования  $\text{O}_2$  от концентрации  $\text{Ce(IV)}$

Условия:  $\text{Li}_3[\text{Ru}_2(\mu\text{-N})\text{Cl}_8 \cdot 2\text{H}_2\text{O}] - 1 \cdot 10^{-6}$  моль,  $(\text{NH}_4)\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$ :  
 1 –  $4 \cdot 10^{-5}$ , 2 –  $6 \cdot 10^{-5}$ , 3 –  $1 \cdot 10^{-4}$ , 4 –  $2 \cdot 10^{-4}$ , 5 –  $4 \cdot 10^{-4}$  моль при  $65^\circ\text{C}$  в 3М  $\text{HCl}$ .

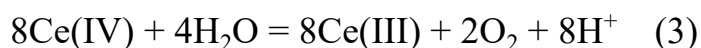
В Таблице 4 приведены активности катализатора при разных концентрациях окислителя.

Таблица 4. 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	356

TOF – частота оборотов, т.е. максимальное количество образующегося  $\text{O}_2$  на одном активном центре в единицу времени (1 с); TON – число оборотов, т.е. количество молей  $\text{O}_2$ , образовавшееся на одном моле катализатора за время реакции (1 час)

При концентрации  $\text{Ce}(\text{IV})$  выше  $4 \cdot 10^{-3} \text{M}$  была снята кинетика расходования окислителя (рисунок 63) [145]. Как видно из Рисунка 63 (прямая 2), порядок реакции по  $[\text{Ce}]$  равен восьми. Поэтому уравнение реакции каталитического окисления воды в этом случае запишется в виде:



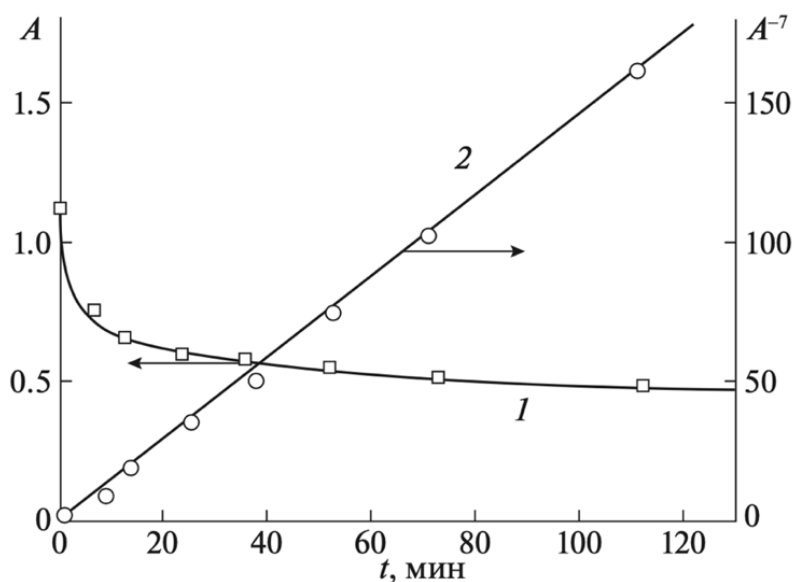


Рисунок 63. Кинетика расходования сульфата церия(IV) (1) и ее линейная анаморфоза в координатах октамолекулярной реакции (2).

Условия:  $[1] = 2 \cdot 10^{-4}$  М,  $[\text{Ce}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}]_0 = 5 \cdot 10^{-3}$  М,  $[\text{Ce}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}] = 4.5 \cdot 10^{-3}$  А моль/л,  $60^\circ\text{C}$ ,  $3\text{M H}_2\text{SO}_4$

Кривая 1:  $\square$  - эксперимент, сплошная – расчет,

Прямая 2:  $\circ$  – линейная анаморфоза экспериментальной кривой.

Равенство стехиометрического коэффициента реакции частному порядку по концентрации реагента (8), как известно, указывает на одностадийность процесса [146]. Ясно, что в результате последовательности бимолекулярных столкновений моноядерных окислителей  $\text{Ce}(\text{IV})$  с восстановленным катализатором  $\text{Ru}_8\text{N}_4\text{O}_{10}$  образуется окисленный восьмиэлектронно реакционноспособный кластер, который распадается на восстановленный кластер  $\text{Ru}_8\text{N}_4\text{O}_{10}$ , две молекулы кислорода и восемь протонов по уравнению 3 в один элементарный акт. С появлением в растворе биядерных частиц  $\text{Ce}_2$  (при  $[\text{Ce}] = 4 \cdot 10^{-2}$  М) порядок реакции по концентрации окислителя становится равным четырем, а еще при больших концентрациях  $\text{Ce}$  ( $8 \cdot 10^{-2}$  М) наблюдается второй порядок по концентрации окислителя

(рисунок 64), что указывает на появление в растворе более крупных кластеров  $Ce_4$ , которые участвуют в реакции в соответствии с уравнением:

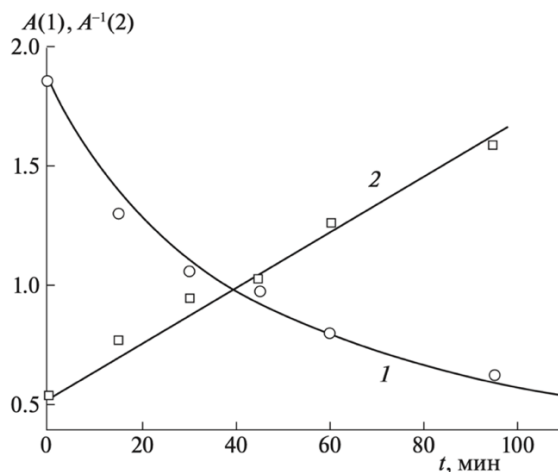
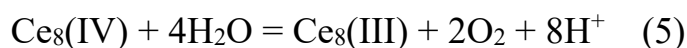


Рисунок 64. Кинетика расходования сульфата церия(IV) (1) и ее линейная анаморфоза в координатах бимолекулярной реакции (2). Условия:  $[1] = 1 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ ,  $[Ce(SO_4)_2 \cdot 4H_2O]_0 = 8 \cdot 10^{-2} \text{ M}$ ,  $[Ce(SO_4)_2 \cdot 4H_2O] = 8 \cdot 10^{-2} \text{ A}$  моль/л,  $60^\circ\text{C}$ ,  $3\text{M H}_2\text{SO}_4$

Кривая 1:  $\circ$  - эксперимент, сплошная – расчет,

Прямая 2:  $\bullet$  – линейная анаморфоза экспериментальной кривой.

При дальнейшем увеличении концентрации  $Ce(IV)$  (до  $0.2\text{M}$ ) наблюдается реакция первого порядка (рисунок 65). Следовательно, в растворе появились октаэдерные комплексы церия и, в этом случае уравнение реакции запишется в виде:



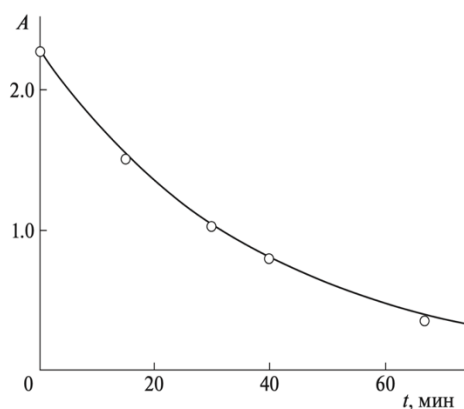


Рисунок 65. Экспоненциальная кривая расходования сульфата церия в процессе окисления воды в координационной сфере октаядерного кластера рутения  $\text{Ru}_8\text{O}_{12}$ . Условия:  $[1] = 1 \cdot 10^{-3}\text{M}$ ,  $[\text{Ce}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}]_0 = 0.2\text{M}$ ,  $[\text{Ce}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}] = 8.8 \cdot 10^{-2} \text{ A}$  моль/л,  $60^\circ\text{C}$ ,  $3\text{M H}_2\text{SO}_4$

Изученный нами ранее тетраядерный катализатор  $\text{Ru}_4\text{O}_6$  (восстановленная форма которого представлена на рисунке 35) при низких концентрациях осуществлял реакцию четырехэлектронного окисления воды, и лишь при сантимольярных концентрациях димеризовался в октаядерный кластер рутения и переключался на октаэлектронное окисление воды до двух молекул  $\text{O}_2$  [147].

### 3.3.5 Влияние противокатионов $\text{K}^+$ и $\text{Li}^+$ на реакцию окисления воды соединениями $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$ , катализированную кластерами рутения $\text{Ru}_4\text{N}_2\text{O}_5^+$

В ходе исследований обнаружено, что противокатион оказывает существенное влияние на стабильность и эффективность катализатора. На рисунке 66 представлены кинетические кривые образования  $\text{O}_2$  в присутствии нитридных комплексов с противокатионами  $\text{K}^+$  и  $\text{Li}^+$ . Сравнивая кинетические кривые, видно, что кривая с  $\text{K}^+$  достаточно быстро запределивается, т.е. катализатор разрушается, идет образование оксосоединений рутения в более

высокой степени окисления, в отличие от кривой с противокатионами  $\text{Li}^+$ . Сравнение активностей двух аналогичных комплексов с разными противокатионами показало, что число оборотов комплекса с катионом  $\text{Li}^+$  ( $\text{TOF} = 0.383 \text{ с}^{-1}$ ,  $\text{TON} = 360$ ) в 3 раза выше, чем с катионом  $\text{K}^+$  ( $\text{TOF} = 0.06 \text{ с}^{-1}$ ,  $\text{TON} = 112$ ), и на порядок выше, чем у ранее описанных биядерных рутениевых комплексов с органическими лигандами.

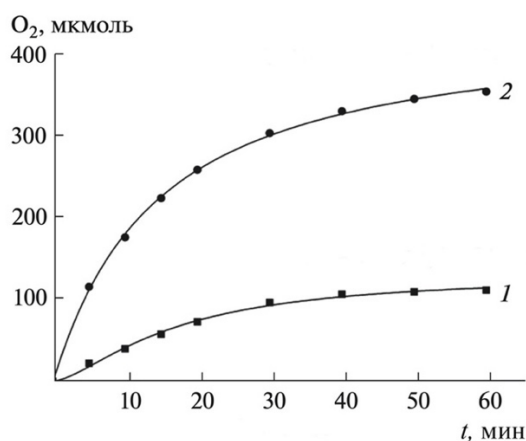


Рисунок 66. Кинетика образования  $\text{O}_2$  в присутствии комплексов с разными противокатионами: 1 –  $\text{K}_3[\text{Ru}_2(\mu\text{-N})\text{Cl}_8 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$ , 2 –  $\text{Li}_3[\text{Ru}_2(\mu\text{-N})\text{Cl}_8 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$ .

Условия указаны в подписи к рисунку 60.

$\text{TOF } 1 = 0.06 \text{ с}^{-1}$ ,  $\text{TON} = 112$ ;  $\text{TOF } 2 = 0.383 \text{ с}^{-1}$ ,  $\text{TON} = 360$

### 3.3.6 Влияние мостиков O и N между ядрами рутения на реакцию окисления воды

В связи с низкой возможностью разложения комплекса в кислой среде из-за короткого расстояния Ru-N, была изучена и сопоставлена с аналогичным комплексом **2** реакция окисления воды экзогенным окислителем  $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$  Ce(IV), катализируемая комплексом **3**. Существенное влияние на активность и стабильность комплекса **3** оказывает противокатион  $\text{Li}^+$ . При биомиметическом окислении воды в присутствии комплексов **3** и **2**

избытком соединений Ce(IV) были сняты различающиеся кинетические кривые образования кислорода в 2.5М HCl (рисунок 67).

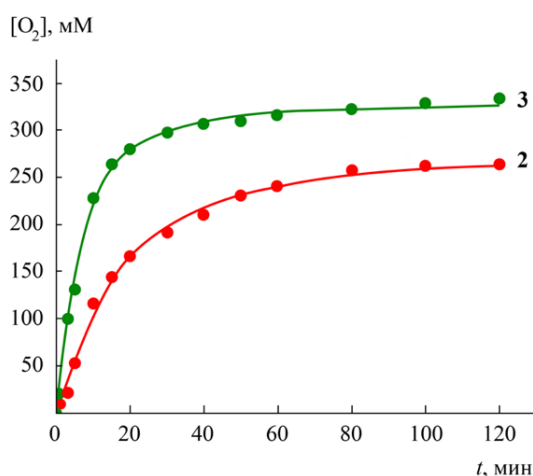


Рисунок 67. Зависимость образования O<sub>2</sub> при окислении воды соединениями Ce(IV), катализируемом комплексами **3** (3) и **2** (2)

Условия: **3** и **2** =  $1.1 \cdot 10^{-6}$  моль, CAN =  $1.1 \cdot 10^{-4}$  моль, 22 °С, 2.5 М HCl.

TOF **3** =  $0.33 \text{ c}^{-1}$ , TON = 304; TOF **2** =  $0.12 \text{ c}^{-1}$ , TON = 240

Анализ газообразных продуктов реакции окисления воды масс-спектрометрическим методом показал, что единственным продуктом реакции является кислород.

Из Рисунка 67 видно, что комплекс **3** более активен (TOF =  $0.33 \text{ c}^{-1}$ , TON = 304) по сравнению с комплексом **2** (TOF =  $0.12 \text{ c}^{-1}$ , TON = 240). Более высокая по сравнению с другими ранее описанными системами, содержащими органические лиганды и лабильные связи Ru-O-Ru, активность комплекса **3** указывает на прочность структуры катализатора.

### 3.3.7 Фотокаталитическое окисление воды персульфатом калия $K_2S_2O_8$ в присутствии фотосенсибилизатора $\nu\text{Ru}_3\text{RuCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и нитридного комплекса рутения $\text{Li}_3[\text{Ru}_2(\mu\text{-N})\text{Cl}_8 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$

Изучена кинетика образования  $O_2$  в зависимости от концентрации комплекса **3**, окислителя  $K_2S_2O_8$  и фотосенсибилизатора  $Li_3RuCl_8 \cdot 2H_2O$ . Зависимость начальной скорости процесса  $w_0$  от концентрации комплекса **3** представляет собой S-образную кривую, которая при низких концентрациях (от  $1.1 \cdot 10^{-5}$  до  $10^{-4}$  моль/л) хорошо описывается параболическим законом (рисунок 68) [148].

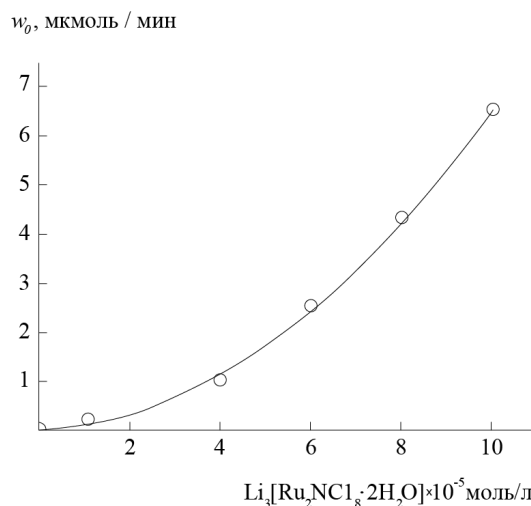


Рисунок 68. Зависимость начальной скорости образования  $O_2$  ( $w_0$ ) от концентрации  $Li_3[Ru_2NCl_8 \cdot 2H_2O]$

Это указывает на то, что каталитически активная частица образуется из двух биядерных нитридных комплексов **3** и представляет собой тетраядерный кластер рутения. Методом ESI масс-спектрометрии установлен состав тетраядерного комплекса рутения. В масс-спектре продуктов реакции фотокаталитического окисления воды, изображенном на Рисунке 69, в изотопном распределении присутствует максимальный пик  $m/z = 512.28$ , соответствующий тетрарутениеовому динитриднему катиону  $Ru_4N_2O_5^+$ , который согласуется с рассчитанным ( $m/z = 512.30$ ).

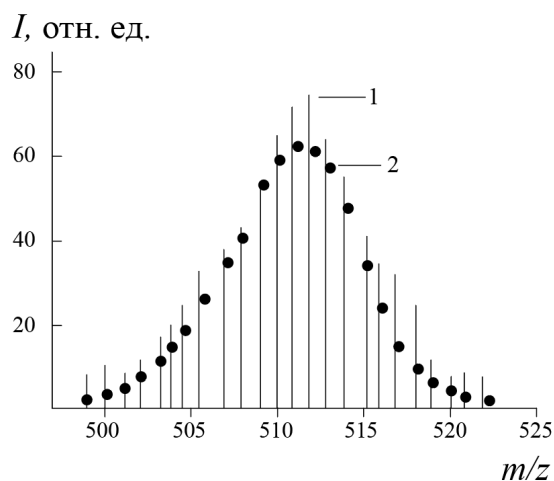


Рисунок 69. ESI – масс-спектр катализатора реакции окисления воды в смеси:  $\text{CH}_3\text{CN} : \text{H}_2\text{O} : \text{НСOON} = 29 : 70 : 1$   
(1 – эксперимент, 2 – расчет)

Эффективность фотокаталитической системы в зависимости от концентрации комплекса **3** представлена на Рисунке 70, из которого видно, что максимальное число оборотов катализатора  $\text{TON} = 360$  при  $[\mathbf{3}] = 1.1 \cdot 10^{-5}$  моль/л (рисунок 70а), квантовый выход  $\text{O}_2$   $\Phi = 0.51$  при  $[\mathbf{3}] = 1.1 \cdot 10^{-4}$  моль/л (рисунок 70б).

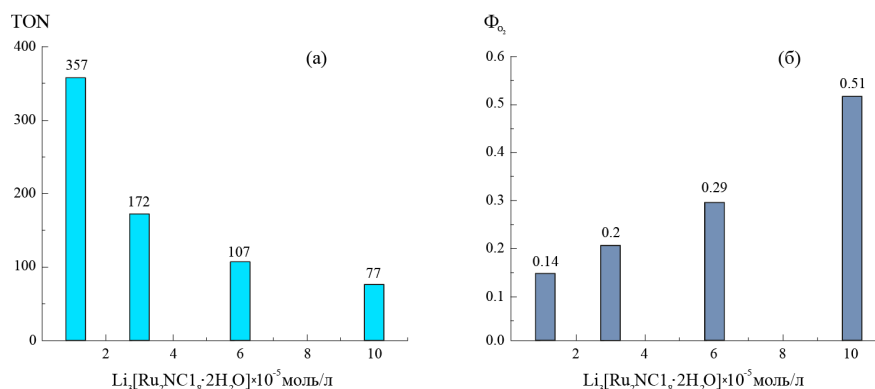


Рисунок 70. Зависимость числа оборотов катализатора TON (а) и квантового выхода  $\text{O}_2$   $\Phi$  (б) от концентрации  $\text{Li}_3[\text{Ru}_2\text{NC1}_8 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$

а)  $[\text{Li}_3[\text{Ru}_2\text{NC1}_8 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]] = 1.1 \cdot 10^{-5}$  TON = 360

б)  $[\text{Li}_3[\text{Ru}_2\text{NC1}_8 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]] = 1.1 \cdot 10^{-4}$   $\Phi = 0.51$

Начальная скорость образования  $O_2$  при увеличении концентрации «жертвенного» окислителя  $K_2S_2O_8$  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 Таблице 5 приведены выход кислорода ( $Q$ ) за 2 ч реакции, число оборотов катализатора (TON) и квантовый выход  $O_2$  ( $\Phi$ ) в зависимости от концентрации  $K_2S_2O_8$ .

Таблица 5. Зависимость выхода  $O_2$  ( $Q_{O_2}$ ), числа оборотов катализатора (TON) за 2 ч и квантового выхода ( $\Phi_{O_2}$ ) от концентрации  $K_2S_2O_8$

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

$$TON = \text{выход } O_2 \text{ за 2 ч} / [I];$$

$$Q_{O_2} = \text{выход } O_2 \text{ за 2 ч} / K_2S_2O_8/2;$$

$$\Phi_{O_2} = w_0 / I_0.$$

Зависимость начальной скорости фотоокисления  $H_2O$  от концентрации фотосенсибилизатора приведена на Рисунке 71. Она представляет собой экстремальную кривую с максимумом при  $[bpy_3RuCl_2 \cdot 6H_2O] = 2 \cdot 10^{-3}$  моль/л. В данном случае перенос энергии возбуждения происходит к нефлюоресцирующему димеру  $(bpy_3RuCl_2^{2+})_2$ , рассеивающему энергию возбуждения в тепловую, а не к мономерной молекуле  $bpy_3RuCl_2^{2+}$  [146].

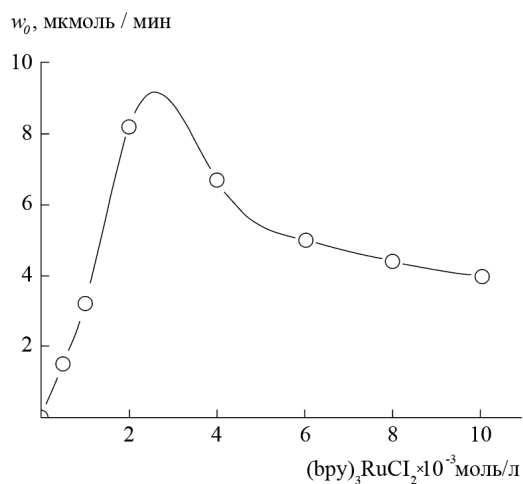


Рисунок 71. Изменение начальной скорости процесса ( $w_0$ ) от концентрации фотосенсибилизатора  $\text{bpy}_3\text{RuCl}_2$ .

Условия:  $\text{Li}_3[\text{Ru}_2\text{NCl}_8 \cdot 2\text{H}_2\text{O}] = 1 \cdot 10^{-4}$  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

В Таблице 6 приведена активность каталитической системы в зависимости от концентрации фотосенсибилизатора.

Таблица 6. Зависимость выхода  $\text{O}_2$  ( $Q_{\text{O}_2}$ ), числа оборотов катализатора (TON) за 2 ч и квантового выхода ( $\Phi_{\text{O}_2}$ ) от концентрации  $\text{bpy}_3\text{RuCl}_2$

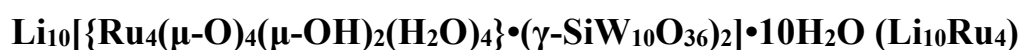
$[\text{bpy}_3\text{RuCl}_2] \cdot 10^{-3}$ , моль/л	$Q_{\text{O}_2}$	TON	$\Phi_{\text{O}_2}$
0.5	0.125	32	0.13
1.0	0.31	78	0.27
2.0	0.36	91	0.77
4.0	0.34	87	0.47
10.0	0.26	65	0.36

Условия см. рис. 71.

### 3.3.8 Заключение

Исследование полученной литиевой соли биядерного нитридного комплекса рутения позволило нам установить кинетическим и ISI-масс-спектрометрическими методами, что катализатором процесса является тетрарутениевый комплекс  $\text{Ru}_4\text{N}_2\text{O}_5^+$  с  $m/z = 512.28$  а.е.м. Эффективность каталитической системы (TON = 360, квантовый выход фотогенерированного кислорода  $\text{O}_2$   $\Phi = 0.51$ ) выше, чем у его кислородного аналога  $\text{Li}_4[\text{Ru}_2\text{OCl}_{10} \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$  (TON = 240 и  $\Phi = 0.2$ ) и на порядок выше, чем у *cis-cis*-бипиридилного комплекса с органическими лигандами и лабильной связью Ru-O-Ru.

### 3.4. Литиевая соль четырехъядерного рутениевого комплекса



Для создания полной функциональной химической модели вода:пластохинон-оксидоредуктаза синтезирован четырёхъядерный комплекс рутения с полиоксовольфраматными лигандами и  $\text{Li}^+$ -катионами, приведенный на Рисунке 72.

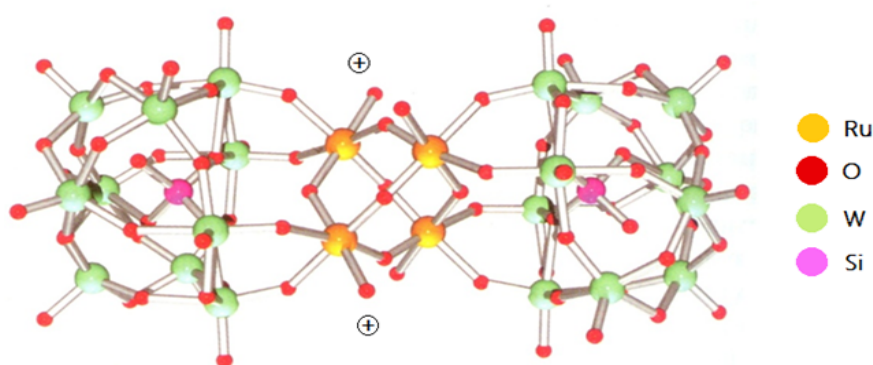


Рисунок 72. Рентгеновская структура тетраядерного рутениевого комплекса

В работе использовали поликосометаллатный (ПОМ) лиганд типа  $\gamma$ -Кеггин с двумя ионами переходных металлов (рисунок 73).

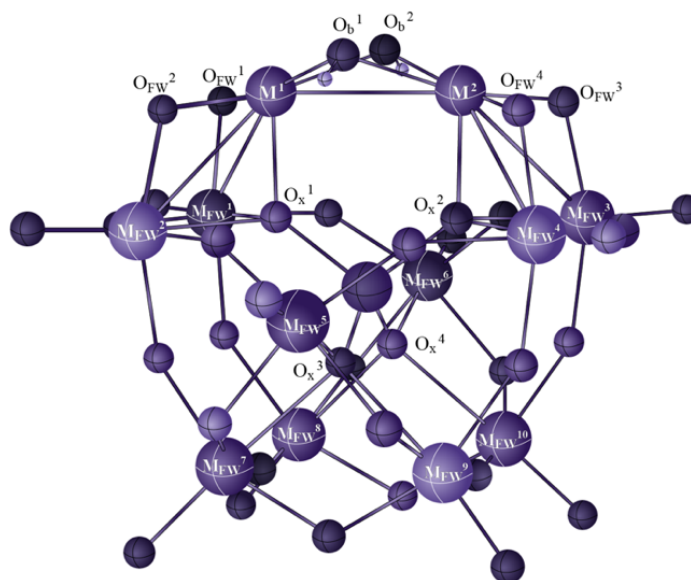


Рисунок 73. Типичный пример ПОМ-а  $\gamma$ -Кеггин - типа с двумя ионами переходных металлов  $M_1$  и  $M_2$  [150]

Лиганд, использованный в нашей работе  $\gamma$ - $\text{SiW}_{10}\text{O}_{36}$ , представляет собой апофермент - белковую часть фермента, к которому привязан  $\text{Ru}_4\text{O}_6$ , кластер переходного металла, являющийся Со-ферментом. Громоздкие полиоксометаллатные лиганды, рассматриваемые нами в роли функциональных химических моделей апоферментов D1 и D2 в оксидазе фотосистемы II, стабилизируют многоядерные комплексы, формируя окружение четырех ядер рутения [151]. Кроме объемных лигандов существенный вклад в повышение стабильности и активности катализаторов вносят  $\text{Li}^+$  противокатионы.

### 3.4.1 Электро-спрей-масс-спектрометрия комплекса $\text{Li}_{10}\{\{\text{Ru}_4(\mu\text{-O})_4(\mu\text{-OH})_2(\text{H}_2\text{O})_4\} \cdot (\gamma\text{-SiW}_{10}\text{O}_{36})_2\} \cdot 10\text{H}_2\text{O}$

Сохранение структуры комплекса в водном растворе подтверждается электро-спрей-масс-спектрометрическим анализом. На Рисунке 74 приведен спектр растворимого в воде комплекса  $\text{Li}_{10}\text{Ru}_4$ , показывающий огибающие линии с  $m/z = 1798$  и  $m/z = 1348$ , что соответствует ионам  $[\text{H}_9\text{Ru}_4\text{Si}_2\text{W}_{20}\text{O}_{78}]^{3-}$  и  $[\text{H}_8\text{Ru}_4\text{Si}_2\text{W}_{20}\text{O}_{78}]^{4-}$ , содержащим тетрарутениеевое ядро после потери 4-х молекул воды.

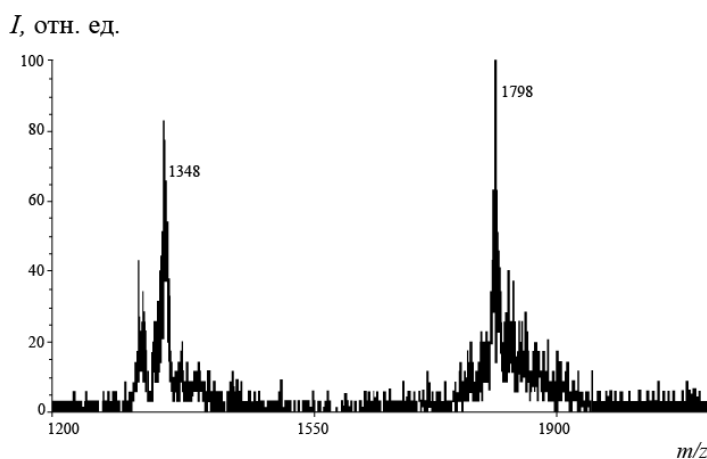


Рисунок 74. ESI – масс – спектр  $\text{Li}_{10}\text{Ru}_4$ . Условия:  $[\text{Li}_{10}\text{Ru}_4] = 10^{-3} \text{ M}$ ,  $(\text{CH}_3\text{CN}:\text{H}_2\text{O}:\text{HCOOH} 49:50:1)$

При повышении температуры в блоке испарителя до  $400^\circ\text{C}$  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 (рисунок 75).

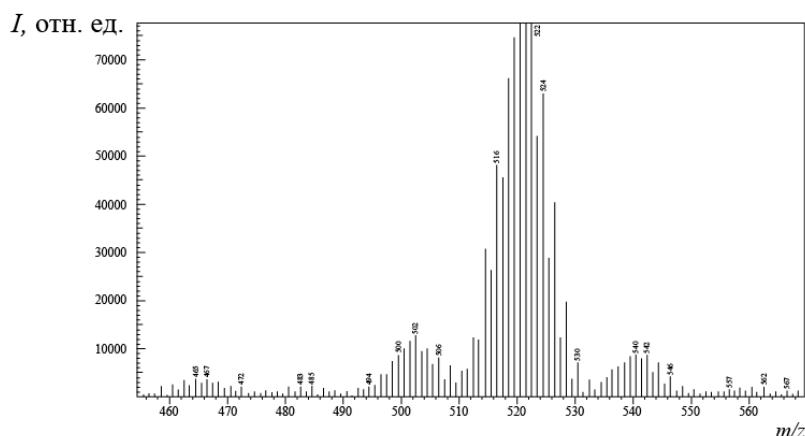


Рисунок 75. ESI – масс – спектр  $\text{Li}_{10}\text{Ru}_4$ . Условия:  $[\text{Li}_{10}\text{Ru}_4] = 10^{-3} \text{ M}$ ,  $(\text{CH}_3\text{CN}:\text{H}_2\text{O}:\text{HCOOH} 49:50:1)$ ,  $400^\circ\text{C}$

Этот масс-спектр принадлежит к дважды протонированному комплексу Риченса ( $\text{Ru}_4\text{O}_6$ ) с одной координированной молекулой воды. Слева и справа от основного ансамбля видны аналогичные спектры тетрарутениевых комплексов без молекул  $\text{H}_2\text{O}$  (слева) и с двумя молекулами  $\text{H}_2\text{O}$  (справа). Расчетный масс-спектр с максимумом при  $m/z = 521$  из 31 пика хорошо согласуется с экспериментальным (рисунок 76).

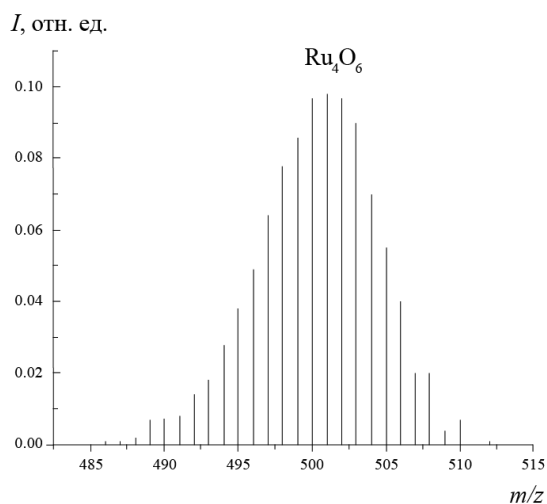


Рисунок 76. Расчётный масс-спектр адамантано-подобного ядра катализатора

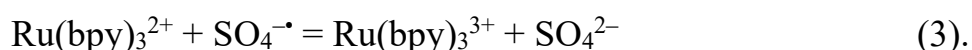
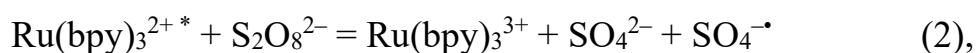
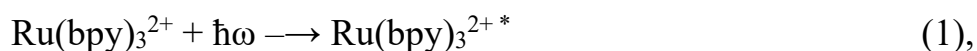
Число пиков (31) соответствует тому, что все четыре иона Ru в комплексе эквивалентны (атом рутения имеет семь стабильных изотопов). Кроме описанных выше положительных свойств при вводе в катализатор ПОМ-лигандов следует отметить еще одно преимущество катализаторов Бонкио-Хилла [55, 138, 151]. Эти комплексы меняют свою степень окисления суммарно на восемь единиц, то есть в их координационных сферах осуществляется 8-электронный процесс окисления четырех молекул H<sub>2</sub>O в молекулу O<sub>4</sub> (O<sub>4</sub> → 2O<sub>2</sub>) [152].

Таким образом, ПОМ-лиганды позволяют увеличить "дырочную" емкость каждого иона рутения вдвое по сравнению с комплексом Риченса, который образуется из двух биядерных комплексов, окисляющих воду четырехэлектронно [142].

Эти различия двух типов комплексов выявлены при химическом окислении воды соединениями Ce(IV) [153]. Мы предположили, что и в фотоиндуцированных процессах механизм будет аналогичный.

### 3.4.2 Кинетическое исследование фотоиндуцированного окисления воды в системе $\text{bpy}_3\text{RuCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} - \text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8 - \text{Li}_{10}[\{\text{Ru}_4(\mu\text{-O})_4(\mu\text{-OH})_2(\text{H}_2\text{O})_4\} \cdot (\gamma\text{-SiW}_{10}\text{O}_{36})_2] \cdot 10\text{H}_2\text{O}$

В изучаемой фотокаталитической системе вода окисляется одноэлектронными окислителями  $\text{bpy}_3\text{Ru}^{3+}$ , генерируемыми при тушении фотовозбужденного комплекса  $\text{bpy}_3\text{Ru}^{2+*}$  персульфат - ионами по реакциям 1 – 3 [147]:



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:

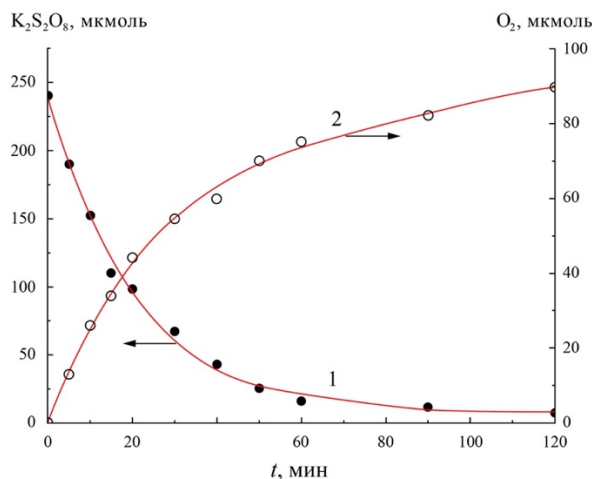


Рисунок 77. Кинетика расходования  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$  (1), и образования кислорода (2) в фотокаталитической системе.

Условия:

лампа ДРШ-1000; светофильтр 420 нм; диаметр кварцевого реактора ~ 4,0 см;  $V_{\text{реакт}} = 45$  мл (3М  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ); 1 ммоль  $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ , 5 ммоль  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ ; 2 мкмоль  $\text{Li}_{10}\text{Ru}_4$

На Рисунке 77 показаны кинетические кривые расходования персульфата калия (кривая 1) и образования кислорода (кривая 2) при облучении видимым светом реакционной смеси, содержащей окислитель (персульфат калия), фотосенсибилизатор  $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ , который превращается в одноэлектронный окислитель  $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{3+}$  в ходе реакций 1-3, и катализатор окисления воды  $\text{Li}_{10}\text{Ru}_4$ . 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:

$$-\frac{d[S_2O_8^{2-}]}{dt} = k[Ru(bpy)_3^{2+}]_{\text{стац}} \cdot [S_2O_8^{2-}]$$

Кинетические кривые образования  $O_2$  при облучении системы видимым светом при разных концентрациях катализатора показаны на Рисунке 78. 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 [153, 154].

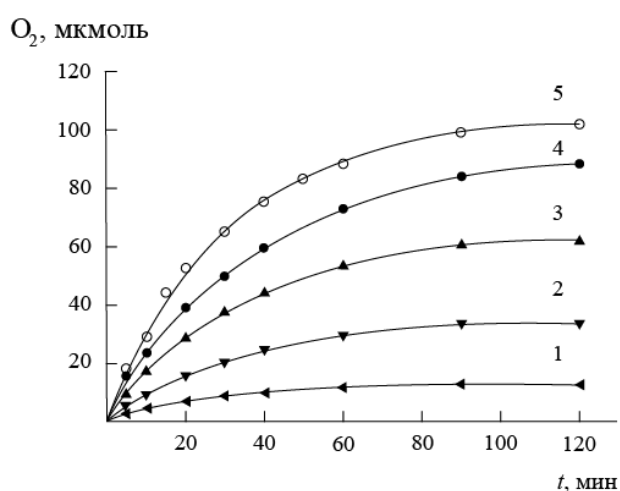


Рисунок 78. Зависимость образования  $O_2$  в фотокаталитической системе в зависимости от концентрации  $Li_{10}Ru_4$ . Условия: лампа ДРШ-1000, интерференционный светофильтр  $\lambda = 420$  нм,  $d_{\text{реактора}} = 3.7$  см,  $V = 45$  мл,  $3M$   $H_2SO_4$ ,  $bpy_3RuCl_2$   $1$  мМ,  $K_2S_2O_8$   $5$  мМ,  $Li_{10}Ru_4$  (мкМ): 1 – 0.7, 2 – 1.9, 3 – 3.7, 4 – 5.2, 5 – 6.0

Кинетическая кривая образования кислорода (рисунок 79) в исследуемой фотокаталитической системе (кривая 1) при облучении видимым светом реакционной смеси описывается кинетическим законом реакции второго порядка.

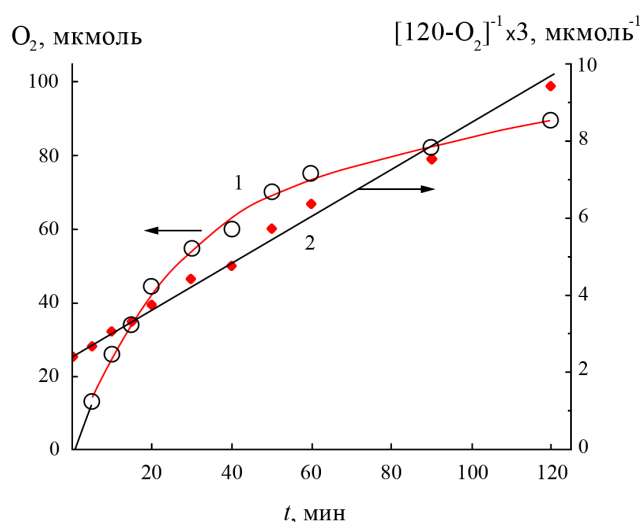
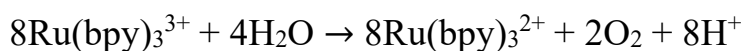


Рисунок 79. Образование O<sub>2</sub> (1) и ее линейная анаморфоза (2) в координатах {[120-O<sub>2</sub>]<sup>-1</sup>, t}, 120 мкмоль - максимальное количество O<sub>2</sub>, которое может выделиться при добавлении в систему 240 мкмоль K<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>

Она хорошо спрямляется в координатах {[120-O<sub>2</sub>]<sup>-1</sup>, t} (прямая 2). Это указывает на то, что стехиометрический коэффициент O<sub>2</sub> в элементарном акте в координационной сфере четырехъядерного кластера рутения равен двум. То есть на образование двух молекул O<sub>2</sub> необходимо истратить четыре молекулы H<sub>2</sub>O, но для этого потребуется восемь одноэлектронных окислителей Ru(bpy)<sub>3</sub><sup>3+</sup>. Уравнение реакции можно представить в следующем виде:



Таким образом образование кислорода при фотокаталитическом окислении воды согласуется с механизмом реакции при химическом окислении воды ионами Ce(IV) [152].

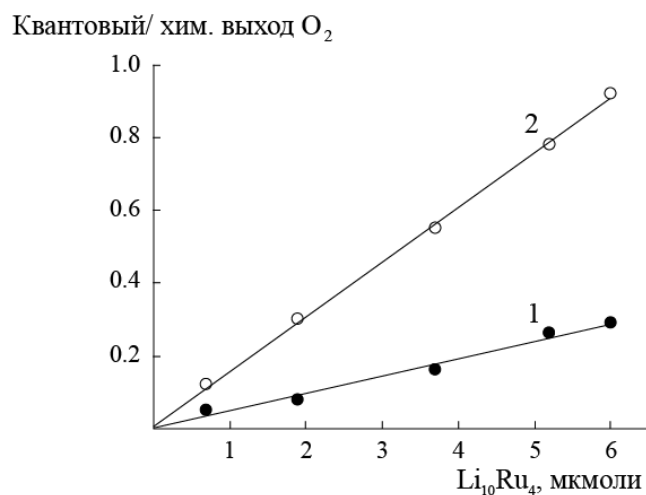


Рисунок 80. Зависимость квантового выхода (1) и выхода O<sub>2</sub> (2) от концентрации Li<sub>10</sub>Ru<sub>4</sub>. Условия см. рис. 78

На Рисунке 80 показаны зависимости выхода O<sub>2</sub> за 2 часа облучения (1) и квантового выхода фотогенерированного O<sub>2</sub> (Φ<sub>O<sub>2</sub></sub>) (2). В Таблице 7 показана эффективность фотостимулированного окисления воды от концентрации катализатора.

Таблица 7. Эффективность фотокаталитической системы (TON = выход O<sub>2</sub> за 2 ч / конц. Li<sub>10</sub>Ru<sub>4</sub>, Q = выход O<sub>2</sub> за 2 ч / K<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub> / 2, Φ = W<sub>o</sub> / I<sub>o</sub>,

$$I_0 = 1.9 \cdot 10^{-7} \text{ Эйнштейн/сек)}$$

Li <sub>10</sub> Ru <sub>4</sub> , мкМ	TON	Q <sub>O<sub>2</sub></sub>	Φ <sub>O<sub>2</sub></sub>
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. 78.

Видно, что число оборотов катализатора (TON), химический выход ( $Q_{O_2}$ ) и квантовый выход  $O_2$  ( $\Phi_{O_2}$ ) в литиевой системе значительно выше значений, полученных в аналогичной каталитической системе с  $Rb^+$  противокатионами (180, 0.38 и 0.09 соответственно) [155].

Исследование кинетики образования  $O_2$  при разных концентрациях  $Ru(bpy)_3Cl_2 \cdot 6H_2O$  показано на Рисунке 81.

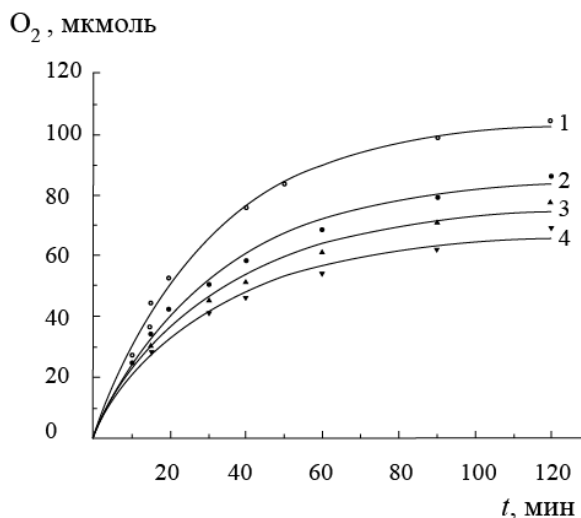


Рисунок 81. Зависимость образования кислорода в зависимости от концентрации  $Ru(bpy)_3Cl_2 \cdot 6H_2O$ . Условия: лампа ДРШ-1000, интерференционный светофильтр  $\lambda = 420$  нм,  $d_{\text{реактора}} = 3.7$  см,  $V = 45$  мл,  $3M$   $H_2SO_4$ ,  $Li_{10}Ru_4$   $6.0$  мкМ,  $K_2S_2O_8$   $5$  мМ,  $bpy_3RuCl_2$  (мМ): 1 – 1.0, 2 – 0.5, 3 – 2.0, 4 – 3.0

Из Рисунка 81 видно, что при увеличении концентрации  $Ru(bpy)_3Cl_2 \cdot 6H_2O$  от 0,5 мМ до 3 мМ вместо прямо пропорциональной зависимости скорости реакции ( $w_0$ ) от концентрации  $Ru(bpy)_3Cl_2 \cdot 6H_2O$  наблюдаем экстремальную зависимость. Оптимальная концентрация  $Ru(bpy)_3Cl_2 \cdot 6H_2O$  - 1 мМ, ниже этой концентрации и выше виден спад кинетических кривых при практических одинаковых начальных скоростях реакции.

В Таблице 8 приведены показатели эффективности фотокаталитической системы при данных условиях реакции.

Таблица 8. Влияние концентрации  $\text{Ru}(\text{bpy})_3\text{Cl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  на эффективность фотокаталитической системы  $\text{bpy}_3\text{RuCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} - \text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8 - \text{Li}_{10}[\{\text{Ru}_4(\mu\text{-O})_4(\mu\text{-OH})_2(\text{H}_2\text{O})_4\} \cdot (\gamma\text{-SiW}_{10}\text{O}_{36})_2] \cdot 10\text{H}_2\text{O}$

	$\text{Ru}(\text{bpy})_3\text{Cl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , мМ	TON	$Q_{\text{O}_2}$	$\Phi_{\text{O}_2}$
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. 81.

На Рисунке 82 приведены зависимости выхода  $\text{O}_2$  за два часа реакции ( $Q_{\text{O}_2}$ ) и квантового выхода фотогенерированного  $\text{O}_2$  от концентрации  $\text{Ru}(\text{bpy})_3\text{Cl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ .

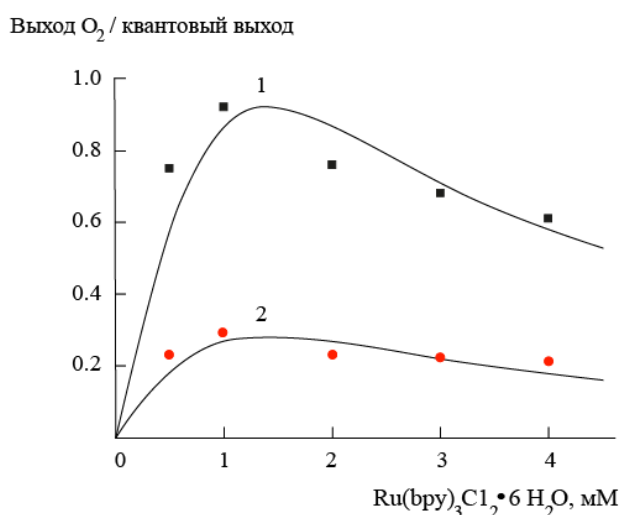
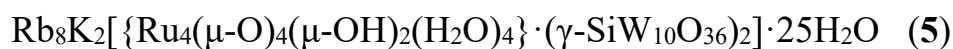
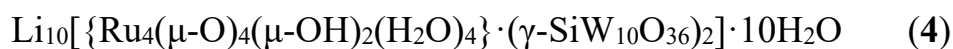


Рисунок 82. Зависимости выхода  $\text{O}_2$  ( $Q$ ) (кривая 1) и квантового выхода фотогенерированного кислорода  $\Phi_{\text{O}_2}$  (кривая 2) от концентрации  $\text{Ru}(\text{bpy})_3\text{Cl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

Снижение выхода  $O_2$  и квантового выхода при концентрациях сенсбилизатора 2.0 и 3.0 мМ, по-видимому, связаны с образованием аддуктов  $Ru(bpy)_3Cl_2 \cdot 6H_2O$  с катализатором, который мы наблюдаем в виде осадка, тем самым снижая его активность, что требует отдельных дополнительных исследований.

### 3.4.3 Цикловольтамперометрия комплексов с разными противокатионами ( $Rb^+$ и $Li^+$ )



Циклические вольтамперограммы представлены на Рисунке 83.

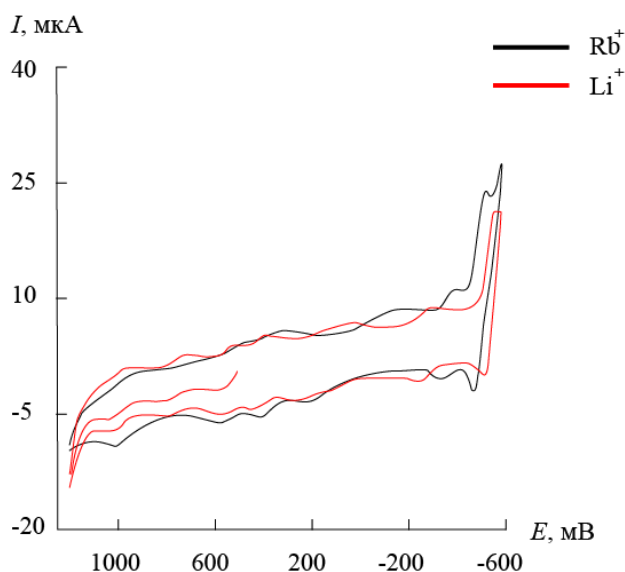


Рисунок 83. ЦВА 0.8мМ  $Rb_8K_2[\{Ru_4(\mu-O)_4(\mu-OH)_2(H_2O)_4\} \cdot (\gamma-SiW_{10}O_{36})_2] \cdot 25H_2O$  в калийфосфатном буфере pH = 7 (черная), 0.8мМ  $Li_{10}[\{Ru_4(\mu-O)_4(\mu-OH)_2(H_2O)_4\} \cdot (\gamma-SiW_{10}O_{36})_2] \cdot 10H_2O$  в литийсульфатном буфере pH = 2 (красная), при скорости сканирования потенциала  $v = 25$  мВ/сек.

ЦВА 0.8 мМ комплекса **5** 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. При понижении pH = 2 для комплекса **4** в литийсульфатном буфере пики в положительной области смещаются 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 [156].

Результаты суммированы в Таблице 9.

Таблица 9. Потенциалы анодных и катодных пиков в ЦВА

Rb <sub>8</sub> K <sub>2</sub> [{Ru <sub>4</sub> (μ-O) <sub>4</sub> (μ-OH) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>4</sub> }·(γ-SiW <sub>10</sub> O <sub>36</sub> ) <sub>2</sub> ]·25H <sub>2</sub> O			Li <sub>10</sub> [{Ru <sub>4</sub> (μ-O) <sub>4</sub> (μ-OH) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>4</sub> }·(γ-SiW <sub>10</sub> O <sub>36</sub> ) <sub>2</sub> ]·10H <sub>2</sub> O		
E <sub>1/2</sub>	E <sub>a</sub>	E <sub>к</sub>	E <sub>1/2</sub>	E <sub>a</sub>	E <sub>к</sub>
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. Рисунок 83

Из ЦВА двух комплексов с разными противокатионами ( $\text{Rb}^+$  и  $\text{Li}^+$ ) (рисунок 83, таблица 9) видно, что редокс-потенциал ( $E_{1/2} = 1012$  мВ) комплекса с  $\text{Li}^+$  катионом выше, чем у аналогичного комплекса с  $\text{Rb}^+$  катионом ( $E_{1/2} = 973$  мВ).

#### 3.4.4 Заключение

Синтезированный и изученный физико-химическими методами четырехъядерный комплекс рутения с полиоксометалатными лигандами и литиевыми противокатионами  $\text{Li}_{10}[\{\text{Ru}_4(\mu\text{-O})_4(\mu\text{-OH})_2(\text{H}_2\text{O})_4\} \cdot (\gamma\text{-SiW}_{10}\text{O}_{36})_2] \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  является стабильным, эффективным катализатором фотокаталитического окисления воды последнего поколения. Его можно рассматривать как неорганическую функциональную химическую модель природного фермента вода:пластохинон-оксидоредуктаза, в координационной сфере которого осуществляется восьмиэлектронное окисление воды с образованием короткоживущего оксоозона  $\text{O}_4$ , который быстро ( $10^{-6}$  сек) распадается на две молекулы  $\text{O}_2$ . Понимание деталей сложного внутрикластерного концертного процесса в изученном катализаторе позволит переходить на аналогичные катализаторы с менее редкими и недорогими переходными металлами. Обнаруженный эффект  $\text{Li}^+$ -катиона позволит в будущем создавать более стабильные и активные катализаторы фотокаталитического окисления воды последнего поколения.

## 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  $\mu_2$ -O и  $\mu_2$ -N атомами между атомами Ru и  $\text{Li}^+$  противокатионами, являющихся предшественниками катализаторов реакции окисления воды.

3. Впервые показано, что кинетика кривая окисления координированных молекул воды комплексом  $\text{Li}_4[\text{Ru}_2(\mu\text{-SO}_4)_2(\mu\text{-O})_2(\text{SO}_4)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  в отсутствие экзогенного окислителя с образованием  $\text{O}_2$  при  $[\text{Ru}] = 1 \cdot 10^{-4}\text{M}$  и комнатной температуре описывается законом бимолекулярной реакции, а с повышением концентрации  $[\text{Ru}] \geq 4 \cdot 10^{-4}\text{M}$  – законом реакции четвертого порядка. ESI-масс-спектрометрический анализ растворов комплекса  $\text{Li}_4[\text{Ru}_2(\mu\text{-SO}_4)_2(\mu\text{-O})_2(\text{SO}_4)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  в этих условиях подтверждает образование тетра- и октаядерных комплексов соответственно;

4. Обнаружено, что в присутствии  $\text{Li}^+$  катиона в реакции окисления воды различными окислителями, катализируемой полученными комплексами, возникает увеличение эффективности катализаторов. ЦВА двух аналогичных комплексов с  $\text{Rb}^+$  и  $\text{Li}^+$  противокатионами показал, что окислительно-восстановительный потенциал у комплекса с  $\text{Li}^+$  катионами выше, чем с  $\text{Rb}^+$  катионами.

5. Изучено химическое окисление воды церийаммонийнитратом в кислой среде в присутствии комплекса  $\text{Li}_3[\text{Ru}_2(\mu\text{-N})\text{Cl}_8 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$  с разными катионами ( $\text{K}^+$  и  $\text{Li}^+$ ). Установлено, что число оборотов катализатора – 360 с  $\text{Li}^+$  противокатионами катионами в три раза выше, чем с  $\text{K}^+$  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  $K_2S_2O_8$  в присутствии фотосенсибилизатора  $bpy_3RuCl_2 \cdot 6H_2O$  и четырехъядерного комплекса рутения  $Li_{10}[\{Ru_4(\mu-O)_4(\mu-OH)_2(H_2O)_4\} \cdot (\gamma-SiW_{10}O_{36})_2] \cdot 10H_2O$ . Показано, что механизм окисления воды одноэлектронными окислителями - фотогенерированными ионами  $bpy_3Ru^{3+}$  восьмиелектронный, вследствие, предположительно, образования оксоzona  $O_4$ , 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 сокращений

ИФС	искусственный фотосинтез
ФС-1	фотосистема I
ФС-2	фотосистема II
ФС	фотосинтез
КОК	кислородобразующий комплекс
Mn-co	марганцевый кофактор фермента вода:пластохинон-оксидоредуктаза оксигенного фотосинтеза
РНК	рибонуклеиновая кислота
ДНК	дезоксирибонуклеиновая кислота
P680 <sup>+</sup>	реакционный центр ФС II, включающий четыре молекулы хлорофилла
P700	реакционный центр ФС I, молекула хлорофилла
NADP <sup>+</sup>	никотинамидадениндинуклеотидфосфат
NADPH	дигидроникотинамидадениндинуклеотидфосфат
АТФ	аденозинтрифосфат
ОВП	окислительно-восстановительный потенциал
ОП	окислительный потенциал
В <sub>и4</sub> NOH	тетрабутиламмоний
TAML	тетра-амидо-макроциклические лиганды
P <sub>y5</sub>	2,6-(бис(бис-2-пиридил)метоксиметан)-пиридин
Co-Pi	Со-фосфат
p <sub>py</sub>	фенилпиридин
TGG	триглицерид
TOF	частота оборотов катализатора
TON	число оборотов катализатора
O <sub>4</sub>	оксозон, состоящий из двух молекул O <sub>2</sub>
Метилвиологен (MV <sup>2+</sup> )	C <sub>12</sub> H <sub>14</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>2</sub>
b <sub>py</sub>	дипиридил
phen	фенантролин
Q	хинон
SQ	семихинон
cat	катехол

tBu<sub>2</sub>qui –

btруан

ПОМ

1,2-бензохинон

2,6-бис (2-пиридил) антрацен

полиоксометаллат

## Список литературы

1. Бляхер, Л.Я. История биологии с древнейших времён до начала XX века [Текст]/ Л.Я. Бляхер, Б.Е. Быховский, С.Р. Микулинский. – Москва: Наука, 1972. – 564 с.
2. Тихонов А.Н. Трансформация энергии в хлоропластах – энергопреобразующих органеллах растительной клетки // Соросовский образовательный журнал. – 1996. – Т. 4. – С. 24-32.
3. Cardona T., Shengxi S., Nixon P.J. Enhancing Photosynthesis in Plants: The Light Reactions // Essays In Biochemistry. – 2013. – Vol. 62. – № 1. – P. 85–94.
4. Kok B., Forbush B., McGloin M. Cooperation of charges in photosynthetic O<sub>2</sub> evolution-I. A linear four step mechanism // Photochem. Photobiol. – 1970. – Vol. 11. – № 6. – P. 457-475.
5. Allen J.F., Martin W. Out of thin air // Nature. – 2007. – Vol. 445. – P. 610-612.
6. Loll B., Kern J., Saenger W., Zouni A., Biesiadka J. Towards complete cofactor arrangement in the 3.0 Å resolution structure of photosystem II // Nature. – 2005. – Vol. 438. – P. 1040-1044.
7. Cox N., Messinger J. Reflections on substrate water and dioxygen formation // Biochimica et Biophysica Acta. – 2013. – Vol. 1827. – P. 1020-1030.
8. Yano J., Yachandra V. Mn<sub>4</sub>Ca Cluster in Photosynthesis: Where and How Water is Oxidized // Chem. Rev. – 2014. – Vol. 114. – № 8. – P. 4175-4205.
9. Messinger J., Barger M., Wydrzynski T. Detection of one slowly exchanging substrate water molecule in the S<sub>3</sub> state of photosystem II // Proc. Natl. Acad. Sci. USA. – 1995. – Vol. 92. – № 8. – P. 3209-3213.
10. Hillier W., Messinger J., Wydrzynski T. Kinetic determination of the fast-exchanging substrate water molecule in the S<sub>3</sub> state of photosystem II // Biochemistry. – 1998. – Vol. 37. – P. 16908-16914.

11.Chu H., Sackett H., Babcock G.T. Identification of a Mn-O-Mn cluster vibrational mode of the oxygen-evolving complex in photosystem II by low-frequency FTIR spectroscopy // *Biochemistry*. – 2000. – Vol. 39. – № 47. – P. 14371-14376.

12.Yano J., Kern J., Irrgang K.-D., Latimer M. J., Bergmann U., Glatzel P., Pushkar Y., Biesiadka J., Loll B., Sauer K., Messinger J., Zouni A., Yachandra V. K. X-ray damage to the Mn<sub>4</sub>Ca complex in single crystals of photosystem II: A case study for metalloprotein crystallography // *Proceedings of the National Academy of Sciences*. – 2005. – Vol. 102. – № 34. – P. 12047-12052.

13.Robblee J. H., Messinger, J., Cinco R. M., McFarlane K. L., Fernandez C., Pizarro S. A., Sauer K., Yachandra V. K. The Mn Cluster in the S<sub>0</sub> State of the Oxygen-Evolving Complex of Photosystem II Studied by EXAFS Spectroscopy: Are There Three Di- $\mu$ -oxo-bridged Mn<sub>2</sub> Moieties in the Tetranuclear Mn Complex? // *J. Am. Chem. Soc.* – 2002. – Vol. 124. – № 25. – P. 7459-7471.

14.Yano J., Yachandra V. K. Where Water Is Oxidized to Dioxygen: Structure of the Photosynthetic Mn<sub>4</sub>Ca Cluster from X-ray Spectroscopy // *Inorg. Chem.* – 2008. – Vol. 47. – № 6. – P. 1711-1726.

15.Riso A., Jenson D.L., Barry B.A. Calcium Exchange and Structural Changes during the Photosynthetic Oxygen Evolving Cycle // *Biophysical Journal*. – 2006. – Vol. 91. – P. 1999-2008.

16.Pushkar Y., Yano J., Glatzel P., Messinger, J., Lewis A., Sauer K., Bergmann U., Yachandra V. Structure and Orientation of the Mn<sub>4</sub>Ca Cluster in Plant Photosystem II Membranes Studied by Polarized Range-extended X-ray Absorption Spectroscopy // *Biol. Chem.* – 2007. – Vol. 282. – № 10. – P. 7198-7208.

17.Goussias C., Boussac A., Rutherford A.W. Photosystem II and photosynthetic oxidation of water: an overview // *Phil. Trans. R. Soc. Lond.* – 2002. – Vol. 357. – № 1426. – P. 1369-1381.

18. Vinyard D.J., Khan S., Brudvig G.W. Photosynthetic water oxidation: binding and activation of substrate waters for O–O bond formation // *Faraday Discuss.* – 2015. – Vol. 185. – P. 37-50.
19. Morais F., Kuhn K., Stewart D.H., Barber J., Brudvig G.W., Nixon P.J. Photosynthetic water oxidation in cytochrome  $b_{559}$  mutants containing a disrupted heme-binding pocket // *JBC.* – 2001. – Vol. 276. – № 34. – P. 31986-31993.
20. McEvoy J., Brudvig G.W. Water-splitting chemistry of photosystem II // *Chem. Rev.* – 2006. – Vol. 106. – № 11. – P. 4455-4483.
21. Miller A., Brudvig G.W. Electron-transfer events leading to reconstitution of oxygen-evolution activity in manganese-depleted photosystem II membranes // *Biochemistry.* – 1990. – Vol. 29. – № 6. – P. 1385-1392.
22. McEvoy J.P., Gascon J.A., Batista V.S., Brudvig G.W. The mechanism of photosynthetic water splitting // *Photochem. Photobiol. Sci.* – 2005. – Vol. 4. – P. 940-949
23. Tagore R., Crabtree R. H., Brudvig G. W. Distinct mechanisms of bridging-oxo exchange in di- $\mu$ -oxo di-manganese complexes with and without water binding sites: implications for water binding in the O<sub>2</sub>-evolving complex of photosystem II // *Inorg. Chem.* – 2007. – Vol. 46. – P. 2193-2203.
24. Askerka M., Wang J., Brudvig G. W., Batista V. S. Structural Changes in the Oxygen-Evolving Complex of Photosystem II Induced by the S<sub>1</sub> to S<sub>2</sub> Transition: A Combined XRD and QM/MM Study // *Biochemistry.* – 2014. – Vol. 53. – № 44. – P. 6860-6862.
25. Askerka M., Vinyard D. J., Brudvig G. W., Batista V. S. Analysis of the Radiation-Damage-Free X-ray Structure of Photosystem II in Light of EXAFS and QM/MM Data // *Biochemistry.* – 2015. – Vol. 54. – № 9. – P. 5783-5786.
26. Vinyard D. J., Brudvig G. W. Insights into substrate binding to the oxygen-evolving complex of photosystem II from ammonia inhibition studies // *Biochemistry.* – 2015. – Vol. 54. – № 2. – P. 622-628.

27.Gupta R., Taguchi T., Lassalle-Kaiser B., Bominaar E. L., Yano J., Hendrich M. P., Borovik A. S. High-spin Mn–oxo complexes and their relevance to the oxygen-evolving complex within photosystem II // *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* – 2015. – Vol. 112. – № 17. – P. 5319-5324.

28.Lichtenberg C., Messinger J. Substrate water exchange in the S<sub>2</sub> state of photosystem II is dependent on the conformation of the Mn<sub>4</sub>Ca cluster // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2020. – Vol. 22. – P. 12894-12908.

29.Shevela D., Kern J.F., Govindjee G., Whitmarsh J., Messinger J. Photosystem II // *eLS.* – 2021. – Vol. 2. – P. 1-20.

30.Li X., Siegbahn E.M. Water Oxidation for Simplified Models of the Oxygen-Evolving Complex in Photosystem II // *Chemistry.* – 2015. – Vol. 21. – P. 18821-18827.

31.Siegbahn E.M. Structures and Energetics for O<sub>2</sub> Formation in Photosystem II // *Acc. Chem. Res.* – 2009. – Vol. 42. – № 12. – P. 1871-1880.

32.Siegbahn E.M. Theoretical Models for the Oxygen Radical Mechanism of Water Oxidation and of the Water Oxidizing Complex of Photosystem II // *Inorg. Chem.* – 2000. – Vol. 39. – № 13. – P. 2923-2935.

33.Siegbahn E.M., Margareta R.A. Methods and models for studying mechanisms of redox-active enzymes // *Phil. Trans. R. Soc. A.* – 2005. – Vol. 363. – P. 847-860.

34.Siegbahn E.M. Mechanisms for proton release during water oxidation in the S<sub>2</sub> to S<sub>3</sub> and S<sub>3</sub> to S<sub>4</sub> transitions in photosystem II // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2012. – Vol. 14. – P. 4849-4856.

35.Siegbahn E.M. Water oxidation mechanism in photosystem II, including oxidations, proton release path ways, O—O bond formation and O<sub>2</sub> release // *Biochimica et Biophysica Acta.* – 2013. – Vol. 1827. – P. 1003-1019.

36.Dau H., Iuzzolino L., Dittmer J. The tetra-manganese complex of photosystem II during its redox cycle—X-ray absorption results and mechanistic implications // *Biochimica et Biophysica Acta.* – 2001. – Vol. 1503. – P. 24-39.

37. Grabolle M., Haumann M., Müller C., Liebisch P., Dau H. Rapid loss of structural motifs in the manganese complex of oxygenic photosynthesis by X-ray irradiation at 10-300 K // *J. Biol. Chem.* – 2006. – Vol. 281. – № 8. – P. 4580-4588.
38. Dau H., Haumann M. The manganese complex of photosystem II in its reaction cycle — Basic framework and possible realization at the atomic level // *Coordination Chemistry Reviews.* – 2008. – Vol. 252. – P. 273-295.
39. Zhang B., Sun L. Why nature chose the  $Mn_4CaO_5$  cluster as water-splitting catalyst in photosystem II: a new hypothesis for the mechanism of O–O bond formation // *Dalton Trans.* – 2018. – Vol. 47. – P. 14381-14387.
40. Lubitz W., Chrysin M., Cox N. Water oxidation in photosystem II // *Photosynthesis Research.* – 2019. – Vol. 142. – P. 105-125.
41. Pantazis D.A. The  $S_3$  State of the Oxygen-Evolving Complex: Overview of Spectroscopy and XFEL Crystallography with a Critical Evaluation of Early-Onset Models for O–O Bond Formation // *Inorganics.* – 2019. – Vol. 7. – № 4. – P. 55-85.
42. Retegan M., Krewald V., Mamedov F., Neese F., Lubitz W., Cox N., Pantazis D.A. A five-coordinate Mn(IV) intermediate in biological water oxidation: spectroscopic signature and a pivot mechanism for water binding // *Chem. Sci.* – 2016. – Vol. 7. – № 1. – P. 72-84.
43. Cox N., Pantazis D.A., Neese F., Lubitz W. Artificial photosynthesis: understanding water splitting in nature // *Interface Focus.* – 2015. – Vol. 5. – № 3. – P. 1-10.
44. McEvoy J.P., Gascon J.A., Batista V.S., Brudvig G.W. The mechanism of photosynthetic water splitting // *Photochem Photobiol Sci.* – 2005. – Vol. 4. – № 12. – P. 940-949.
45. Krishtalik L.I., Energetics of multielectron reactions. Photosynthetic oxygen evolution // *Biochimica et Biophysica Acta.* – 1986. – Vol. 849. – № 1. – P. 162-171.

46. Шафирович В.Я., Ханнанов Н. К., Шилов А.Е. О механизме образования кислорода при окислении воды сульфатом Mn (IV) // Кинетика и катализ. – 1978. – Т. 19. – № 6. – С. 1502-1507.

47. Джабиев Т.С. Механизм формирования кислорода при окислении воды сульфатом марганца (IV) в растворах серной кислоты // Кинетика и катализ. – 1989. – Т. 30. – № 5. – С. 1219-1224.

48. Семенов Н.Н., Шилов А.Е., Лихтенштейн Г.И. Многоэлектронные окислительно-восстановительные процессы в химии и биологии. // Докл. АН СССР. – 1975. – Т. 221. – № 6. – С. 1374-1377.

49. Пармон В.Н. Фотокаталитическое преобразование солнечной энергии. Часть 2. Молекулярные системы для разложения воды [Текст]/ Пармон В.Н., Савинов Е.Н., Савинова Е.Р. и др. – Новосибирск: Наука. Сибирское отделение, 1985. – 248 с.

50. Naruta Y., Sasayama M., Sasaki T. Oxygen Evolution by Oxidation of Water with Manganese Porphyrin Dimers // Angew. Chem., Int. Ed. Engl. – 1994. – Vol. 33. – № 18. – P. 1839-1841.

51. Shimasaki Y., Nagano T., Takesue H., Ye B.-H., Tani F., Naruta Y. Characterization of a dinuclear MnV=O complex and its efficient evolution of O<sub>2</sub> in the presence of water // Angew. Chem., Int. Ed. – 2004. – Vol. 43. – № 1. – P. 98-100.

52. Шафирович В. Я., Шилов А.Е. Каталитическое и фотокаталитическое образование кислорода из воды // Кинетика и катализ. – 1982. – Т. 23. – № 6. – С. 1311-1322.

53. Dzhabiev T.S., Shafirovich V.Y., Shilov A.E. Kinetics of oxidation of water by Mn(IV) sulfate in acid media // Reaction Kinetics and Catalysis Letters. – 1976. – Vol. 4. – № 1. – P. 11-18.

54. Шафирович В.Я., Шилов А.Е. Механизм образования кислорода при разложении растворов перманганата // Кинетика и катализ. – 1978. – Т. 19. – № 4. – С. 877-883.

55. Шафирович В.Я., Ханнанов Н. К., Шилов А.Е. Природа активных частиц и механизм образования кислорода при разложении перманганата в растворах серной кислоты // Кинетика и катализ. – 1978. – Т. 19. – № 6. – С. 1498-1501.
56. Шафирович В.Я., Ханнанов Н. К., Шилов А.Е. О механизме образования кислорода при окислении воды сульфатом Mn(IV) // Кинетика и катализ. – 1978. – Т. 19. – № 6. – С. 1502-1507.
57. Джабиев Т.С. Окисление воды полиядерными комплексами Mn(IV). «Необычные» кинетические порядки реакции // Кинетика и катализ. – 1998. – Т. 39. – № 4. – С. 487-493.
58. Джабиев Т.С., Денисов Н.Н, Моисеев Д.И., Шилов А.Е. Многоэлектронное окисление воды в химической модели активного центра фотосистемы-2 природного фотосинтеза // ДАН. – 2004. – Т. 396. – № 2. – С. 263-265.
59. Nam W. High-Valent Iron(IV)–Oxo Complexes of Heme and Non-Heme Ligands in Oxygenation Reactions // Acc. Chem. Res. – 2007. – Vol. 40. – № 7. – P. 522-531.
60. Larson V.A., Battistella B., Ray K., Lehnert N., Nam W. Iron and manganese oxo complexes, oxo wall and beyond // Nature Reviews Chemistry. – 2020. – Vol. 4. – P. 404-419.
61. Morimoto Y., Kotani H., Park J., Lee Y.-M., Nam, W., Fukuzumi S. J. Metal Ion-Coupled Electron Transfer of a Nonheme Oxoiron(IV) Complex: Remarkable Enhancement of Electron-Transfer Rates by Sc<sup>3+</sup> // Am. Chem. Soc. – 2011. – Vol. 133. – № 3. – P. 403-405.
62. Afanasiev P., Kudrik E. V., Albrieux F., Briois V., Koifman O. I., Sorokin A. B. Generation and characterization of high-valent iron oxo phthalocyanines // Chem. Commun. – 2012. – Vol. 48. – P. 6088-6090.
63. Wang Y., Janardanan D., Usharani D., Han K., Que L.Jr., Shaik S. Nonheme Iron Oxidant Formed in the Presence of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and Acetic Acid Is the Cyclic Ferric

Peracetate Complex, Not a Perferryloxo Complex // ACS Catal. – 2013. – Vol. 3. – № 6. – P. 1334-1341.

64. Ellis W., McDaniel M. D., Bernhard S., Collins T. J. Fast Water Oxidation Using Iron // J. Am. Chem. Soc. – 2010. – Vol. 132. – № 32. – P. 10990-10991.

65. Karkas M.D., Verho O., Johnston E.V., Åkermark B., Artificial Photosynthesis: molecular systems for catalytic water oxidation // Chem. Rev. – 2014. – Vol. 114. – № 24. – P. 11863-12001.

66. Liao R.-Z., Li X.-C., Siegbahn P.E.M. Reaction Mechanism of Water Oxidation Catalyzed by Iron Tetraamido Macrocyclic Ligand Complexes – A DFT Study // Eur. J. Inorg. Chem. – 2014. – Vol. 4. – P. 728-741.

67. Demeter E. L., Hilburg S. L., Washburn N. R., Collins T. J., Kitchin J. R. Electrocatalytic oxygen evolution with an immobilized TAML activator // J. Am. Chem. Soc. – 2014. – Vol. 136. – № 15. – P. 5603-5606.

68. Fillol J.L., Cordola Z., Garcia-Bosch I., Gomez L., Pla J.J., Costas M. Efficient water oxidation catalysts based on readily available iron coordination complexes // Nat. Chem. – 2011. – Vol. 3. – № 10. – P. 807-813.

69. Shafirovich V.Ya., Khannanov U.K., Strelets V.V. Chemical and light-induced catalytic water oxidation // Nouv. J. Chim. – 1980. – Vol. 4. – № 2. – P. 81-84.

70. Elizarova G.L., Matvienko L.G., Lozhkina N.V., Parmon V.N., Zamaraev K.I. Homogeneous catalysts for dioxygen evolution from water. Water oxidation by trisbipyridylruthenium(III) in the presence of cobalt, iron and copper complexes // React. Kinet. Catal. Lett. – 1981. – Vol. 16. – P. 191-194.

71. Harriman A., Porter G., Walters P. Photo-oxidation of water to oxygen sensitised by tris(2,2'-bipyridyl)ruthenium(II) // J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2. – 1981. – Vol. 77. – P. 2373-2383.

72. Brunschwig B.S., Chou M.H., Creutz C., Ghosh P., Sutin N. Mechanisms of water oxidation to oxygen: Cobalt(XV) as an intermediate in the aquocobalt(II) catalyzed reaction // J. Amer. Chem. Soc. – 1983. – Vol. 105. – P. 4832-4833.

73.Elizarova G.L., Matvienko L.G., Lozhkina N.V., Parmon V.N. Kinetic study of dioxygen formation in slightly acidic  $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{+3}$  solutions in the presence of monomeric and dimeric homogeneous cobalt catalysts // *React. Kinet. Catal. Lett.* – 1984. – Vol. 26. – P. 67-72.

74.Kanan M.W., Yano J., Surendranath Y., Dinca M., Yachandra V. K., Nocera D. G. Structure and Valency of a Cobalt–Phosphate Water Oxidation Catalyst Determined by in Situ X-ray Spectroscopy // *Journal of the American Chemical Society* – 2010. – Vol. 132. – P. 13692-13701.

75.Wasylenko D.J., Ganesamoorthy C., Borau-Garcia J., Berlinguette C.P. Electrochemical evidence for catalytic water oxidation mediated by a high-valent cobalt complex // *Chem. Commun.* – 2011. – Vol. 47. – P. 4249-4251.

76.Sun Y., Bigi J.P., Piro N.A., Tang M.L., Long J.R., Chang C.J. Molecular cobalt pentapyridine catalysts for generating hydrogen from water // *J. Am. Chem. Soc.* – 2011. – Vol. 133. – № 24. – P. 9212-9215.

77.Wasylenko D.J., Palmer R.D., Schott E., Berlinguette C.P. Interrogation of electrocatalytic water oxidation mediated by a cobalt complex // *Chem. Commun.* – 2012. – Vol. 48. – P. 2107-2109.

78.Dogutan D.K., McGuire R., Jr., Nocera D.G. Electrocatalytic Water Oxidation by Cobalt(III) Hangman  $\beta$ -Octafluoro Corroles // *J. Am. Chem. Soc.* – 2011. – Vol. 133. – № 24. – P. 9178-9180.

79.Ertem M.Z., Cramer C.J. Quantum chemical characterization of the mechanism of a supported cobalt-based water oxidation catalyst // *Dalton Trans.* – 2012. – Vol. 41. – P. 12213-12219.

80.Lai W., Cao R., Dong G., Shaik S., Yao J., Chen H. Why Is Cobalt the Best Transition Metal in Transition-Metal Hangman Corroles for O–O Bond Formation during Water Oxidation? // *J. Phys. Chem. Lett.* – 2012. – Vol. 3. – № 17. – P. 2315-2319.

81.McDaniel N.D., Coughlin F.J., Tinker L.L., Bernhard S. Cyclometalated Iridium(III) Aquo Complexes: Efficient and Tunable Catalysts for the

Homogeneous Oxidation of Water // *J. Am. Chem. Soc.* – 2008. – Vol. 130. – № 1. – P. 210-217.

82.Vilella L., Vidossich P., Balcells D., Lledoś A. Basic ancillary ligands promote O–O bond formation in iridium-catalyzed water oxidation: A DFT study // *Dalton Trans.* – 2011. – Vol. 40. – P. 11241-12247.

83.Gilbert J.A., Eggleston D.S., Murphy W.R., Jr., Geselowitz D.A., Gersten S.W., Hodgson D.J., Meyer T.J. Structure and redox properties of the water-oxidation catalyst  $[(bpy)_2(OH_2)RuORu(OH_2)(bpy)_2]^{4+}$  // *J. Am. Chem. Soc.* – 1985. – Vol. 107. – № 13. – P. 3855-3864.

84.Blakemore J.D., Schley N.D., Balcells D., Hull J.F., Olack G.W., Incarvito C.D., Eisenstein O., Brudvig G.W., Crabtree R.H. Half-sandwich iridium complexes for homogeneous water-oxidation catalysis // *J. Am. Chem. Soc.* – 2010. – Vol. 132. – № 45. – P. 16017-16029.

85.Parent A.R., Blakemore J.D., Brudvig G.W., Crabtree R.H. Wilkinson's iridium acetate trimer as a water-oxidation catalyst // *Chem. Commun.* – 2011. – Vol. 47. – P. 11745-11747.

86.Graeupner J., Hintermair U., Huang D.L., Thomsen J.M., Takase M., Campos J., Hashmi S.M., Elimelech M., Brudvig G.W., Crabtree R.H. Probing the Viability of Oxo-Coupling Pathways in Iridium-Catalyzed Oxygen Evolution // *Organometallics.* – 2013. – Vol. 32. – № 19. – P. 5384-5390.

87.Hintermair U., Sheehan S.W., Parent A.R., Ess D.H., Richens D.T., Vaccaro P.H., Brudvig G.W., Crabtree R.H. Precursor transformation during molecular oxidation catalysis with organometallic iridium complexes // *J. Am. Chem. Soc.* – 2013. – Vol. 135. – № 29. – P. 10837-10851.

88.Hara M., Waraksa C.C., Lean J.T., Lewis B.A., Mallouk T.E. Photocatalytic Water Oxidation in a Buffered Tris(2,2'-bipyridyl)ruthenium Complex-Colloidal IrO<sub>2</sub> System // *J. Phys. Chem. A.* – 2000. – Vol. 104. – № 22. – P. 5275-5280.

89.Kushner-Lenhoff M.N., Blakemore J.D., Schley N.D., Crabtree R.H., Brudvig G.W. Effects of aqueous buffers on electrocatalytic water oxidation with an iridium

oxide material electrodeposited in thin layers from an organometallic precursor // Dalton Trans. – 2013. – Vol. 42. – P. 3617-3622.

90. Junge H., Marquet N., Kammer A., Denurra S., Bauer M., Wohlrab S., Gärtner F., Pohl M.-M., Spannenberg A., Gladiali S., Beller M. Water Oxidation with Molecularly Defined Iridium Complexes: Insights into Homogeneous versus Heterogeneous Catalysis // Chem. Eur. J. – 2012. – Vol. 18. – P. 12749-12758.

91. Marquet N., Gärtner F., Losse S., Pohl M.-M., Junge H., Beller M. Simple and Efficient Iridium(III)-Catalyzed Water Oxidations // ChemSusChem. – 2011. – Vol. 4. – P. 1598-1600.

92. Blakemore J.D., Schley N.D., Olack G.W., Incarvito C.D., Brudvig G. W., Crabtree R.H. Anodic deposition of a robust iridium-based water-oxidation catalyst from organometallic precursors // Chem. Sci. – 2011. – Vol. 2. – P. 94-98.

93. Schley N.D., Blakemore J.D., Subbaiyan N.K., Incarvito C.D., D'Souza F., Crabtree R.H., Brudvig G.W. Distinguishing homogeneous from heterogeneous catalysis in electrode-driven water oxidation with molecular iridium complexes // J. Am. Chem. Soc. – 2011. – Vol. 133. – № 27. – P. 10473-10481.

94. Blakemore J.D., Schley N.D., Kushner-Lenhoff M.N., Winter A.M., D'Souza F., Crabtree R.H., Brudvig G.W. Comparison of Amorphous Iridium Water-Oxidation Electrocatalysts Prepared from Soluble Precursors // Inorg. Chem. – 2012. – Vol. 51. – № 14. – P. 7749-7763.

95. Blakemore J.D., Mara M.W., Kushner-Lenhoff M.N., Schley N.D., Konezny S.J., Rivalta I., Negre C.F.A., Snoeberger R.C., Kokhan O., Huang J., Stickrath A., Tran L.A., Parr M.L., Chen L.X., Tiede D.M., Batista V.S., Crabtree R.H., Brudvig G.W. Characterization of an Amorphous Iridium Water-Oxidation Catalyst Electrodeposited from Organometallic Precursors // Inorg. Chem. – 2013. – Vol. 52. – № 4. – P. 1860-1871.

96. Grotjahn D.B., Brown D.B., Martin J.K., Marelius D.C., Abadjian M.-C., Tran H.N., Kalyuzhny G., Vecchio K.S., Specht Z.G., Cortes-Llamas S.A., Miranda-Soto V., van Niekerk C., Moore C.E., Rheingold A.L. Evolution of iridium-based

molecular catalysts during water oxidation with ceric ammonium nitrate // *J. Am. Chem. Soc.* – 2011. – Vol. 133. – № 47. – P. 19024-19027.

97. Wohler L., Witzmann W.Z. *Anorg. Chem.* – 1908. – Vol. 57. – P. 323-352.

98. Harriman A., Thomas J.M., Millward G.R. Catalytic and structural-properties of Iridium-Iridium dioxide colloids // *New. J. Chem.* – 1987. – Vol. 11. – P. 757-762.

99. Barnett S.M., Goldberg K.I., Mayer J.M. A soluble copper-bipyridine water-oxidation electrocatalyst // *Nat. Chem.* – 2012. – Vol. 4. – № 6. – P. 498-502.

100. Chen Z., Meyer T. Copper(II) Catalysis of Water Oxidation // *J. Angew. Chem., Int. Ed.* – 2013. – Vol. 52. – № 6. – P. 700-703.

101. Zhang M.-T., Chen Z., Kang P., Meyer T.J. Electrocatalytic Water Oxidation with a Copper(II) Polypeptide Complex // *J. Am. Chem. Soc.* – 2013. – Vol. 135. – № 6. – P. 2048-2051.

102. Sun L., Berglund H., Davydov R., Norrby T., Hammarstrom L., Korall P., Borje A., Philouze C., Berg K., Tran A., Andersson M., Stenhagen G., Martensson J., Almgren M., Styring S., Åkermark B. Binuclear Ruthenium–Manganese Complexes as Simple Artificial Models for Photosystem II in Green Plants // *J. Am. Chem. Soc.* – 1997. – Vol. 119. – № 30. – P. 6996-7004.

103. Sun L., Hammarstrom L., Norrby T., Berglund H., Davydov R., Andersson M., Borje A., Korall P., Philouze C., Almgren M., Styring S., Åkermark B. Intramolecular electron transfer from coordinated manganese(ii) to photogenerated ruthenium(iii) // *Chem. Commun.* – 1997. – P. 607-608.

104. Baudin B.H., Sun L., Davidov R., Sundahl M., Styring S., Åkermark B., Almgren M., Hammarstrom L. Intramolecular Electron Transfer from Manganese(II) Coordinatively Linked to a Photogenerated Ru(III)–Polypyridine Complex: A Kinetic Analysis // *J. Phys. Chem. A.* – 1998. – Vol. 102. – № 15. – P. 2512-2518.

105. Berg K.E., Tran A., Raymond M.K., Abrahamsson M., Wolny J., Redon S., Andersson M., Sun L.C., Styring S., Hammarstrom L., Toftlund H.,

Åkermark B. Covalently Linked Ruthenium(II)–Manganese(II) Complexes: Distance Dependence of Quenching and Electron Transfer // *Eur. J. Inorg. Chem.* – 2001. – Vol. 2001. – № 4. – P. 1019-1029.

106. Abrahamsson M.L.A., Baudin H.B., Tran A., Philouze C., Berg K.E., Raymond-Johansson M.K., Sun L., Åkermark B., Styring S., Hammarstrom L. Ruthenium–Manganese Complexes for Artificial Photosynthesis: Factors Controlling Intramolecular Electron Transfer and Excited-State Quenching Reactions // *Inorg. Chem.* – 2002. – Vol. 41. – № 6. – P. 1534-1544.

107. L.C. Sun, M. Burkitt, M. Tamm M., Raymond M.K., Abrahamsson M., LeGourrierec D., Frapart Y., Magnuson P.H.K., Brandt P., Tran A., Hammarstrom L., Styring S., Åkermark B. Hydrogen-Bond Promoted Intramolecular Electron Transfer to Photogenerated Ru(III): A Functional Mimic of Tyrosine<sup>Z</sup> and Histidine 190 in Photosystem II // *JACS.* – 1999. – Vol. 121. – № 29. – P. 6834-6842.

108. Huang P., Magnuson A., Lomoth R., Abrahamsson M., Tamm M., Sun L., van Rotterdam B., Park J., Hammarstrom L., Åkermark B., Styring S. Photo-induced oxidation of a dinuclear Mn(2)(II,II) complex to the Mn(2)(III,IV) state by inter- and intramolecular electron transfer to Ru(III)tris-bipyridine // *J. Inorg. Biochem.* – 2002. – Vol. 91. – № 1. – P. 159-172.

109. Abrahamsson, M.L.A. Electron Transfer in Ruthenium-Manganese Complexes for Artificial Photosynthesis: Studies in Solution and on Electrode Surfaces / Abrahamsson, M.L.A. – Uppsala: Acta Universitatis Upsaliensis. Comprehensive Summaries of Uppsala Dissertations from the Faculty of Science and Technology, 2001. – 69 pp.

110. Karkas M.D., Johnston E.V., Verho O., Åkermark B., Artificial Photosynthesis: From Nanosecond Electron Transfer to Water Oxidation // *Acc. Chem. Res.* – 2014. – Vol. 47. – № 12. – P. 100-111.

111. Collin J. P., Sauvage J. P. Synthesis and study of mononuclear ruthenium(II) complexes of sterically hindering diimine chelates. Implications for

the catalytic oxidation of water to molecular oxygen // *Inorg. Chem.* – 1986. – Vol. 25. – № 2. – P. 135-141.

112. Weaver T.R., Meyer T.J., Adeyemi S.A., Brown G.M., Eckberg R.P., Hatfield W.E., Johnson E.C., Murray R.W., Untereker D. Chemically significant interactions between ruthenium ions in oxo-bridged complexes of ruthenium (III). // *JACS.* – 1975. – Vol. 97. – № 11. – P. 3039-3048.

113. Gilbert J.A., Eggleston D.S., Murphy W.R. Jr., Geselowitz D.A., Gersten S.W., Hodgson D.J., Meyer T.J. Structure and redox properties of the water-oxidation catalyst  $[(bpy)_2(OH_2)RuORu(OH_2)(bpy)_2]^{4+}$  // *JACS.* – 1985. – Vol. 107. – № 13. – P. 3855-3864.

114. Hurst J.K., Zhou J., Lei Y. Pathways for water oxidation catalyzed by the  $[(bpy)_2Ru(OH_2)]_2O^{4+}$  ion // *Inorg.Chem.* – 1992. – Vol. 31. – № 6. – P. 1010-1017.

115. Binstead R.A., Chronister C.W., Ni J., Hartshorn C.M., Meyer T.J. Mechanism of Water Oxidation by the  $\mu$ -Oxo Dimer  $[(bpy)_2(H_2O)Ru^{III}ORu^{III}(OH_2)(bpy)_2]^{4+}$  // *JACS.* – 2000. – Vol. 122. – № 35. – P. 8464-8473.

116. Yamada H., Koike T., Hurst K. Water Exchange Rates in the Diruthenium  $\mu$ -Oxo Ion  $cis,cis-[(bpy)_2Ru(OH_2)]_2O^{4+}$  // *JACS.* – 2001. – Vol. 123. – № 51. – P. 12775-12780.

117. Yang X., Baik M.-H.  $Cis,cis-[(bpy)_2Ru^VO]_2O^{4+}$  Catalyzes Water Oxidation Formally via in Situ Generation of Radicaloid  $Ru^{IV}-O\bullet$  // *JACS.* – 2006. – Vol. 128. – № 23. – P. 7476-7485.

118. Liu F., Cardolaccia T., Hornstein B.J., Schoonover J.R., Meyer T.J. Electrochemical Oxidation of Water by an Adsorbed  $\mu$ -Oxo-Bridged Ru Complex // *JACS.* – 2007. – Vol. 129. – № 9. – P. 2446-2447.

119. Sala X., Romero I., Rodrigues M., Escriche L., Llobet A. // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2009. – Vol. 48. – № 16. – P. 2842-2852.

120. Wada T., Tsuge K., Tanaka K. Electrochemical Oxidation of Water to Dioxygen Catalyzed by the Oxidized Form of the Bis(ruthenium–hydroxo) Complex in H<sub>2</sub>O // *Angew. Chem., Int. Ed.* – 2000. – Vol. 39. – № 8. – P. 1479-1482.
121. Kobayashi K., Ohtsu H., Wada T., Kato T., Tanaka K. Characterization of a Stable Ruthenium Complex with an Oxyl Radical // *J. Am. Chem. Soc.* – 2003. – Vol. 125. – № 22. – P. 6729-6739.
122. Wada T., Yamanaka M., Fujihara T., Miyazato Y., Tanaka K. Experimental and Theoretical Evaluation of the Charge Distribution over the Ruthenium and Dioxolene Framework of [Ru(OAc)(dioxolene)(terpy)] (terpy = 2,2':6',2''-terpyridine) Depending on the Substituents // *Inorg. Chem.* – 2006. – Vol. 45. – № 22. – P. 8887-8894.
123. Tsai M.-K., Rochford J., Polyansky D.E., Wada T., Tanaka K., Fujita E., Muckerman J.T. Characterization of Redox States of Ru(OH<sub>2</sub>)(Q)(tpy)<sup>2+</sup> (Q = 3,5-di-tert-butyl-1,2-benzoquinone, tpy = 2,2':6',2''-terpyridine) and Related Species through Experimental and Theoretical Studies // *Inorg. Chem.* – 2009. – Vol. 48. – № 10. – P. 4372-4383.
124. Nagoshi K., Yamashita S., Yagi M., Kaneko M. J. Catalytic activity of [(bpy)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)Ru–O–Ru(H<sub>2</sub>O)(bpy)<sub>2</sub>]<sup>4+</sup> for four-electron water oxidation // *Mol. Catal. A: Chem.* – 1999. – Vol. 144. – № 1. – P. 71-76.
125. Mola J., Dinoi C., Sala X., Rodriguez M., Romero I., Parella T., Fontrodona X., Llobet A. A new dinuclear Ru-Hbpp based water oxidation catalyst with a trans-disposition of the Ru-OH // *Dalton Trans.* – 2011. – Vol. 40. – P. 3640-3646.
126. Maji S., Vigara L., Cottone F., Bozoglian F., Benet-Buchholz J., Llobet A. Ligand geometry directs O-O bond-formation pathway in ruthenium-based water oxidation catalyst // *Angew. Chem., Int. Ed.* – 2012. – Vol. 51. – P. 5967-5970.

127. Deng Z., Tseng H.-W., Zong R., Wang D., Thummel R. Preparation and Study of a Family of Dinuclear Ru(II) Complexes That Catalyze the Decomposition of Water // *Inorg. Chem.* – 2008. – Vol. 47. – P. 1835-1848.
128. Francas L., Sala X., Escudero-Adan E., Benet-Buchholz J., Escriche L., Llobet A. Synthesis, Structure, and Reactivity of New Tetranuclear Ru-Hbpp-Based Water-Oxidation Catalysts // *Inorg. Chem.* – 2011. – Vol. 50. – P. 2771-2781.
129. Вайсбергер, А. Органические растворители. Физические свойства и методы очистки [Текст]/ А. Вайсбергер, Э. Проскауэр, Э. Тунс. – Москва: Иностранная литература, 1958. – 365 с.
130. Гордон А. Спутник химика [Текст]/ А. Гордон, Р. Форд. – Москва: Мир, 1976. – 443 с.
131. Фомина Т.А., Жилиев А.Н., Кузьменко И.В., Ротов А.В., Барановский И.Б. Сульфатоккомплексы рутения со связью рутений-рутений // *Журнал неорг. химии.* – 1989. – Т. 34. – № 6. – С. 1552-1557.
132. Seddon E. The Chemistry of Ruthenium / E.A. Seddon, K.R. Seddon. – The Netherlands: Elsevir, Amsterdam, 1984. – 443 p.
133. Teze A., Herve G. // *In Inorganic Syntheses. Vol.27.* (Ed.: A. P. Ginsberg), John Wiley and Sons, New York, 1990 – 85 p.
134. Sheldrick G.M., SHELXTL, v. 6.14 Structure Determination Software Suite; Bruker AXS: Madison, WI, 2000.
135. Hatchard C.G., Parker C.A. A New Sensitive Chemical Actinometer. II. Potassium Ferrioxalate as a Standard Chemical Actinometer // *Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Mathematical and Physical Sciences.* – 1956. – Vol. 235. – P. 518-536.
136. 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.

137. Симанова С.А., Тимошин А.Д., Башмаков В.И. Зеленый сульфат рутения(IV), образующийся при электрохимическом растворении сплавов Ni-Fe-Ru в сернокислом растворе // Журн. общей химии. – 1995. – Т. 65. – № 6. – С. 889-893.
138. 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.
139. Cacace F., Petris G., Troiani A. Experimental Detection of Tetraoxygen // Angew. Chem. Int. Ed. – 2001. – Vol. 40. – № 21. – P. 4062-4065.
140. Справочник химика. Том третий. Химическое равновесие и кинетика свойства растворов электродные процессы [Текст]. – Москва-Ленинград: Химия, 1964. – 1005 с.
141. Бугаенко Л.Т., Рябых С.М., Бугаенко А.Л. Почти полная система средних ионных кристаллографических радиусов и ее использование для определения потенциалов ионизации // Вестн. Моск. Ун-та. – 2008. – Т. 49. – № 6. – С. 363-388.
142. 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)  $\text{Li}_8\text{Ru}_2\text{OCl}_{14}$  // Журнал неорганической химии. – 2016. – Т. 61. – № 6. – С. 688–694.
143. 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.
144. 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.

145. 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.

146. Пурмаль, А.П. А, Б, В... химической кинетики [Текст] / А.П. Пурмаль. – Москва: ИКЦ Академкнига, 2004. – 98 с.

147. 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.

148. Джабиева З.М., 56., Джабиев Т.С. Самоорганизация биядерного рутениевого комплекса в тетра- и октаядерные катализаторы окисления воды для «искусственного фотосинтеза» // Кинетика и катализ. – 2018. – Т. 59. – № 2. – С. 155-388.

149. Теренин, А.Н. Фотоника молекул красителей и родственных органических соединений [Текст] / А.Н. Теренин. – Ленинград: Издательство «Наука», 1967. – 474 с.

150. 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.

151. Sartorel A., Bonchio M., Campagna S., Scandola F. Tetrametallic molecular catalysts for photochemical water oxidation // Chem. Soc. Rev. – 2013. – Vol. 42. – № 6. – P. 2262-2280.

152. Джабиева З.М., Якуткина О.В., Джабиев Т.С., Шилов А.Е. Кинетика окисления воды соединениями церия(IV), катализированного четырехъядерным комплексом рутения // Кинетика и катализ. – 2014. – Т. 55. – № 4. – С. 444–449.

153. 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.
154. Джабиева З.М., Мартыненко В.М., Темнова М.Л., Якуткина О.В., Джабиев Т.С., Шилов А.Е. Хромато-масс-спектрометрическое изучение рутениевых катализаторов окисления воды в искусственном фотосинтезе // Журн. физической химии. – 2014. – Т. 88. – № 5. – С. 772-776.
155. Geletii YuV., Huang Z., Hou Y., Musaev D.G., Lian T., Hill C.L. Homogeneous Light-Driven Water Oxidation Catalyzed by a Tetraruthenium Complex with All Inorganic Ligands // J. Am. Chem. Soc. – 2009. – Vol. 131. – № 22. – P. 7522-7523.
156. Джабиева З. М., Ткаченко (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.

## Приложение

Кинетическая кривая на рисунке 34 рассчитана для реакции II порядка по [Ru] следующим образом:

1) Записываем уравнение II порядка

$$\frac{-d[\text{Ru}_2]}{dt} = K_2[\text{Ru}_2]^2$$

2) Разделяем переменные

$$\frac{d[\text{Ru}_2]}{[\text{Ru}_2]^2} = -K_2 dt$$

3) Интегрируем

$$[\text{Ru}_2]^{-1} = -K_2 t + \text{const}$$

$$\text{const} = [\text{Ru}_2]_0^{-1}, \text{ при } t = 0$$

$$[\text{Ru}_2]^{-1} - [\text{Ru}_2]_0^{-1} = K_2 t.$$

Это линейная анаморфоза, наклон которой дает нам  $K_2$ . Из тангенса угла наклона линейной анаморфозы получаем значение  $K$  для реакции II порядка.  $K_2 = 0.22 \text{ М}^{-1}\text{мин}^{-1}$ . Подставив это значение в дифференциальное уравнение рассчитываем кинетическое уравнение реакции (сплошная кривая на рисунке 34).

Аналогичный расчет проведен для реакции четвертого порядка по [Ru].

Кинетическая кривая на рисунке 35 рассчитана для реакции IV порядка по [Ru] следующим образом:

1) Записываем уравнение IV порядка

$$\frac{-d[\text{Ru}_2]}{dt} = K_4[\text{Ru}_2]^4$$

2) Разделяем переменные

$$\frac{d[\text{Ru}_2]}{[\text{Ru}_2]^4} = -K_4 dt$$

3) Интегрируем

$$[\text{Ru}_2]^{-3} = -3K_4 t + \text{const}$$

$$\text{const} = [\text{Ru}_2]_0^{-3}, \text{ при } t = 0$$

$$[\text{Ru}_2]^{-3} - [\text{Ru}_2]_0^{-3} = 3K_4t.$$

Это линейная анаморфоза, наклон которой дает нам  $3K_4$ . Из тангенса угла наклона линейной анаморфозы получаем значение  $K_4$  для реакции IV порядка.  $K_4 = 8 \cdot 10^{-7} \text{ M}^{-3}\text{мин}^{-1}$ . Подставив это значение в дифференциальное уравнение рассчитываем кинетическое уравнение реакции (сплошная кривая на рисунке 35).

## Благодарности

Автор выражает искреннюю благодарность:

- научному руководителю д.х.н. Т. С. Джабиеву (ФИЦ ПХФ и МХ РАН) за помощь и поддержку при выполнении диссертационной работы на всех ее этапах;
- к.х.н. З. М. Джабиевой (ФИЦ ПХФ И МХ РАН) за помощь в синтезах и снятии кинетических кривых;
- к.х.н. Г. В. Шилову (ФИЦ ПХФ И МХ РАН) за проведение рентгеноструктурного анализа;
- к.х.н. В. М. Мартыненко (ФИЦ ПХФ И МХ РАН) за помощь при регистрации масс-спектров;
- к.х.н. Д. В. Новикову (ФИЦ ПХФ И МХ РАН) и к.х.н. Л. И. Ткаченко за помощь при исследовании электрохимических свойств полученных комплексов;
- к.х.н. А. И. Карелину (ФИЦ ПХФ И МХ РАН) и к.х.н. Ю. М. Шульге (ФИЦ ПХФ И МХ РАН) за снятие ИК-спектров;
- к.х.н. Л. В. Авдеевой (ФИЦ ПХФ И МХ РАН) за помощь при спектрофотометрическом исследовании;
- студенту В. В. Добрыгину за выполнение совместной работы.