

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА  
И КАТАЛИЗ

УДК 541.128.12

МЕХАНИЗМ РЕАКЦИИ ОКИСЛЕНИЯ ВОДЫ СОЕДИНЕНИЯМИ  
ЦЕРИЯ(IV), КАТАЛИЗИРОВАННОЙ ОКТАЯДЕРНЫМ  
КЛАСТЕРОМ РУТЕНИЯ

© 2020 г. Т. С. Джабиев<sup>а,\*</sup>, В. Ю. Ткаченко<sup>а</sup>, З. М. Джабиева<sup>а</sup>,  
Л. В. Авдеева<sup>а</sup>, В. В. Добрыгин<sup>а</sup>

<sup>а</sup>Российская академия наук, Институт проблем химической физики, Черноголовка, Россия

\*e-mail: timur@cat.icp.ac.ru

Поступила в редакцию 12.06.2019 г.

После доработки 12.06.2019 г.

Принята к публикации 17.09.2019 г.

Изучены кинетика и механизм действия октаядерных рутениевых катализаторов окисления воды соединениями Ce(IV) в искусственном фотосинтезе (катализаторы образованы из комплекса  $K_3[Ru_2(\mu-N)Cl_8] \cdot 2H_2O$  путем его самоорганизации). Установлено, что октаядерный кластер  $[Ru(\mu-N)-Ru]_4$  образуется при тетрамеризации биядерного нитридного комплекса и катализирует восьмиэлектронное окисление воды до двух молекул кислорода; при высоких температурах ( $>60^\circ C$ ) образуются только тетраядерные кластеры, которые окисляют воду четырехэлектронно до одной молекулы кислорода.

*Ключевые слова:* окта- и тетраядерные кластеры рутения, окисление воды, биомиметика, искусственный фотосинтез, кинетика, многоэлектронные концертные процессы

DOI: 10.31857/S0044453720060096

Один из перспективных способов преобразования солнечной энергии — ее биомиметическая утилизация, копирующая в определенной мере кислородный фотосинтез [1, 2]. Конечная цель искусственного фотосинтеза — фотоиндуцированное разложение воды на водород (экологически чистое химическое топливо) и продукты окисления воды. Кроме фотофизической и фотохимической стадий в искусственном фотосинтезе присутствуют две каталитические стадии, из которых менее разработанной является стадия многоэлектронного окисления воды сильными окислителями [1, 2].

Цель настоящей работы — исследование кинетики и механизма окисления воды соединениями церия(IV), катализированного октаядерными (или тетраядерными) кластерами, которые образуются в кислых водных растворах из биядерного нитридного комплекса  $K_3[Ru_2(\mu-N)Cl_8] \cdot 2H_2O$ .

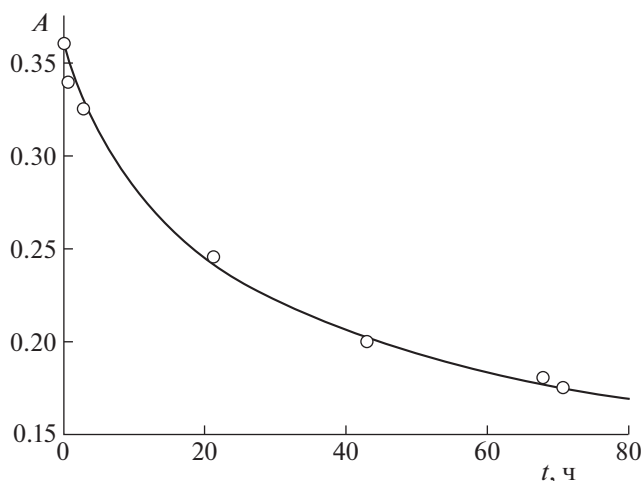
#### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали бидистиллированную воду. Все реагенты — коммерческие, использовали без дополнительной очистки. Комплекс рутения  $K_3[Ru_2(\mu-N)Cl_8] \cdot 2H_2O$  (**1**) синтезировали по методике, описанной в [3, 4]. Кинетику окисле-

ния воды соединением  $(NH_4)_2Ce(NO_3)_6$  ( $Ce^{4+}$ ) с образованием кислорода изучали манометрическим методом. Эксперименты проводили на вакуумной стеклянной установке. Навеску комплекса **1** помещали в реактор с магнитной мешалкой, растворяли в кислом водном растворе. В другое колено реактора помещали окислитель Ce(IV), дегазировали с замораживанием (3 раза), затем растворы компонентов сливали и проводили реакцию окисления воды. Газообразные продукты реакции окисления воды анализировали на масс-спектрометре МИ 1201 (ООО “Сельми”, Россия). Масс-спектр раствора Ce(IV) получали методом электро-спрей-ионизации (ESI) на жидкостном хромато-масс-спектрометре LCMS-2020 (Shimadzu Corporation, Япония). Раствор Ce(IV) вводили в ESI-источник ионизации с использованием автодозатора со скоростью потока 20 мкл/мин. Объем вводимой пробы варьировали от 0.1 до 3 мкл. За расходом Ce(IV) следили спектрофотометрически на приборе Specord M-40 (Carl Zeiss, Германия) на длине волны  $\lambda = 318$  нм в термостатируемой кварцевой кювете.

#### ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Водный раствор ( $1.5 \times 10^{-3}$  М) комплекса **1** окрашен в желто-коричневый цвет и характери-



**Рис. 1.** Кинетика самовосстановления биядерного нитридного комплекса при окислении молекул координированной воды. Условия:  $[1]_0 = 2.7 \times 10^{-4}$  М,  $[1] = 7.7 \times 10^{-4}$  А моль/л,  $22^\circ\text{C}$ ,  $3\text{M H}_2\text{SO}_4$ . Константу скорости реакции ( $k = 0.013 \text{ A}^{-3} \text{ мин}^{-1}$ ) определяли из тангенса угла наклона линейной анаморфозы кинетической кривой в координатах  $\{A^{-3}, t\}$ .

зуется двумя интенсивными полосами поглощения при  $\lambda = 207$  и  $295$  нм [4]. Со временем интенсивность полос падает, что связано с заменой ионов хлора на воду и реакцией окисления воды [4].

До исследования каталитической реакции окисления воды соединениями  $\text{Ce(IV)}$  мы изучили стехиометрическую реакцию самовосстановления комплекса  $\text{K}_3[\text{Ru}_2(\mu\text{-N})\text{Cl}_8] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  координированными молекулами воды. При комнатной температуре биядерный комплекс **1** медленно восстанавливается в комплекс  $\text{Ru}^{\text{III}}\text{Ru}^{\text{III}}$ . При этом кинетика исчезновения  $\text{Ru}^{\text{IV}}\text{Ru}^{\text{IV}}$  описывается законом тетрамолекулярной реакции (рис. 1). Концентрацию **1** выражали в безразмерных единицах ( $A$  – оптическая плотность на длине волны  $\lambda = 293$  нм). Поскольку значения коэффициентов молярного поглощения  $\epsilon$  в разных работах различаются, мы измерили его для своего реагента; он оказался равным  $13\,000 \text{ M}^{-1} \text{ см}^{-1}$ , что несколько меньше приведенного в работе [4] значения  $15\,000 \text{ M}^{-1} \text{ см}^{-1}$ . Связь концентрации **1** с оптической плотностью выражается законом Бугера–Ламберта–Бера:  $A = \epsilon[\text{Кат}]l$  ( $l = 0.1$  см). Сплошная кривая  $A$  на рис. 1 построена по зависимости для реакции IV порядка с константой скорости реакции  $k = 0.013 \text{ A}^{-3} \text{ мин}^{-1}$ . Константу скорости реакции мы определили из тангенса угла наклона линейной анаморфозы кинетической кривой в координатах  $\{A^{-3}, t\}$ . Подставив константу в дифференциальное уравнение для реак-

ции IV порядка:  $-d[1]/dt = k_4 [1]^4$ , получаем аналитическое выражение кинетической кривой (рис. 1, сплошная кривая), которая хорошо согласуется с экспериментальными данными (кружочки).

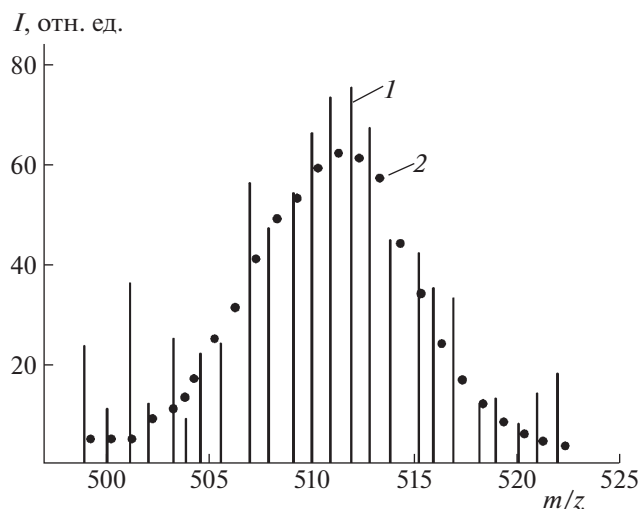
Данные рис. 1 указывают на то, что самовосстановление рутениевых комплексов **1** осуществляется по стехиометрической реакции:



Таким образом, для осуществления реакции восстановления четыре биядерных комплекса объединяются в восьмиядерный кластер, в координационной сфере которого четыре молекулы воды окисляются восьмиэлектронно до двух молекул  $\text{O}_2$ .

Согласно электрохимическим данным, фрагмент  $\text{Ru}(\mu\text{-N})\text{Ru}$  в комплексе **1** значительно устойчивее, чем фрагмент его кислородного аналога  $\text{Ru}(\mu\text{-O})\text{Ru}$  [4, 5], поскольку связь  $\text{Ru-N}$  короче ( $1.71 \text{ \AA}$ ) связи  $\text{Ru-O}$  ( $1.81 \text{ \AA}$ ), что давало надежду на более высокую активность в окислении воды в этом случае. Действительно, начальная скорость окисления воды оказалась в несколько раз выше, чем в случае тетраядерного адамантоподобного комплекса  $\text{Ru}_4\text{O}_6$  (комплекс Риченса [6]), в который превращаются также комплексы рутения с другими лигандами. Однако при каталитическом окислении воды в  $3 \text{ M H}_2\text{SO}_4$  при варьировании концентрации окислителя ( $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ) от 0 до  $0.2 \text{ M}$  через  $\sim 1$  ч преимущество нитридного комплекса исчезает, что связано, очевидно, с заменой азотного мостика водой. Подтверждением этого служит масс-спектр продуктов процесса восстановления водой самого катализатора (рис. 2).

Из рис. 2 следует, что в масс-спектре помимо ожидаемого для нитридного тетраядерного рутениевого катиона  $\text{Ru}_4\text{N}_2\text{O}_5^+$  (кружочки) предполагаемой структуры (рис. 3а) появляется достаточно интенсивный сигнал с  $m/z = 501.02$ . А этот пик соответствует максимальному пику из 31-компонентного масс-спектра тетраядерного комплекса  $\text{Ru}_4\text{O}_6$ , что было установлено нами ранее [7]. Интенсивность указанного масс-спектра со временем растет, и все сильнее искажается рассчитанный для  $\text{Ru}_4\text{N}_2\text{O}_5^+$  масс-спектр. В этом масс-спектре самый легкий компонент с массой  $492.28$  содержит четыре изотопа  $^{96}\text{Ru}$ , а самый тяжелый с массой  $524.28$ , содержит четыре изотопа  $^{104}\text{Ru}$ . Поскольку периферийные пики в масс-спектре малоинтенсивны и замаскированы более интенсивными пиками, мы их не привели в масс-спектре  $\text{Ru}_4\text{N}_2\text{O}_5^+$ . Наиболее интенсивный пик тетрарутениевого комплекса  $\text{Ru}$ , приведенный в масс-спектре с массой  $m/z = 512.28$  а.е.м. (рис. 2), соот-

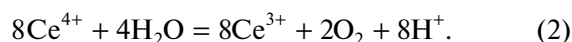


**Рис. 2.** Масс-спектр тетраядерного катализатора после реакции окисления воды в течение 1 ч; 1 – экспериментальный масс-спектр тетраядерного кластера  $Ru_4N_2O_5^+$ , 2 – теоретический рассчитанный масс-спектр тетраядерного кластера  $Ru_4N_2O_5^+$  с максимальным пиком при  $m/z = 512.28$ . Пик при  $m/z = 501$  – максимальный пик в 31-компонентном масс-спектре протонированного комплекса  $Ru_4O_6$ , в который превращается исходный нитридный тетрарутениевый комплекс через ~1 ч реакции.

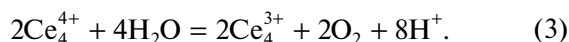
ветствует комплексу  $Ru_4N_2O_5^+$ . Таким образом, в жестких условиях проведения процесса мостиковый азот также замещается водой, как и хлоридный или сульфатный лиганды в каталитических кластерах, что приводит к конечному тетраядерному кластеру  $Ru_4O_6^{4+}$  [7, 8]. Поскольку в ходе реакции тетраядерный нитридокомплекс трансформируется в комплекс  $Ru_4O_6$ , предполагаемый исходный кластер, изображенный на рис. 3а, по форме напоминает комплекс  $Ru_4O_6$ .

При окислении воды соединениями церия(IV), катализируемом октаядерным кластером, который образуется из четырех комплексов **1**, порядок

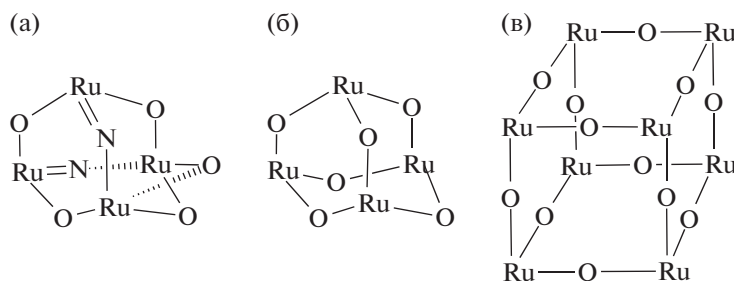
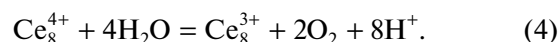
реакции по концентрации окислителя меняется в зависимости от условий проведения процесса. Для определения порядка реакции при малых концентрациях церия ( $5 \times 10^{-3}$  М), когда он существует заведомо в форме моноядерного комплекса, была снята кинетика расходования окислителя (рис. 4). Как видно из рис. 4 (прямая 2), порядок реакции по  $[Ce]$  равен восьми. Поэтому уравнение реакции каталитического окисления воды в этом случае запишется в виде:



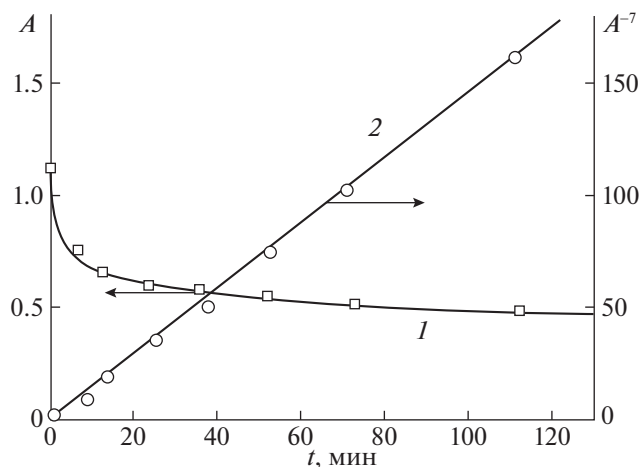
Равенство стехиометрического коэффициента реакции частному порядку по концентрации реагента (8), как известно, указывает на одностадийность процесса [9]. Ясно, что в результате последовательности бимолекулярных столкновений моноядерных окислителей Ce с восстановленным катализатором  $Ru_8N_4O_{10}$  образуется окисленный на восьми элементарных зарядах реакционноспособный кластер, который распадается на восстановленный кластер  $Ru_8N_4O_{10}$ , две молекулы кислорода и восемь протонов по уравнению (2) в один элементарный акт. С появлением в растворе биядерных частиц  $Ce_2$  (при  $[Ce] = 4 \times 10^{-2}$  М) порядок реакции по концентрации окислителя становится равным четырем, а еще при больших концентрациях Ce ( $8 \times 10^{-2}$  М) наблюдается второй порядок по концентрации окислителя (рис. 5), что указывает на появление в растворе более крупных кластеров  $Ce_4$ , которые участвуют в реакции в соответствии с уравнением:



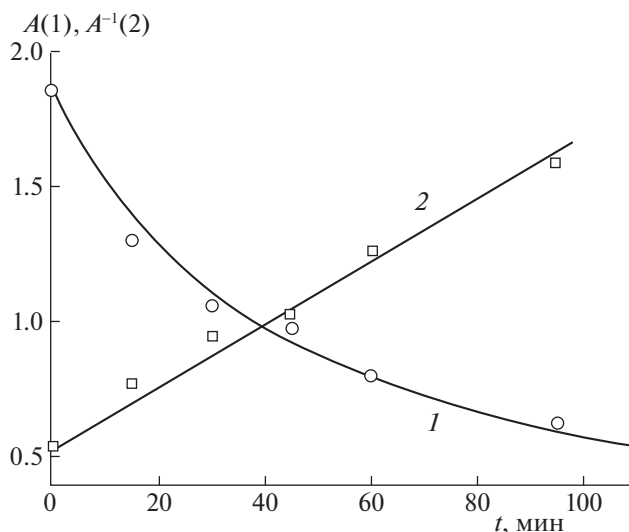
При дальнейшем увеличении концентрации Ce (до 0.2 М) наблюдается реакция первого порядка (рис. 6). Следовательно, в растворе появились октаядерные комплексы церия и, в этом случае уравнение реакции запишется в виде:



**Рис. 3.** Строение тетрарутениевого диазотного катиона  $Ru_4N_2O_5^+$  (а), тетраядерного комплекса  $Ru_4O_6$  (б) и октаядерного комплекса  $Ru_8O_{12}$  (в).



**Рис. 4.** Кинетика расходования сульфата церия(IV) (1) и ее линейная анаморфоза в координатах октамолекулярной реакции (2). Условия:  $[1] = 2 \times 10^{-4}$  М,  $[\text{Ce}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}]_0 = 5 \times 10^{-3}$  М,  $[\text{Ce}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}] = 4.5 \times 10^{-3}$  А моль/л,  $60^\circ\text{C}$ , 3 М  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

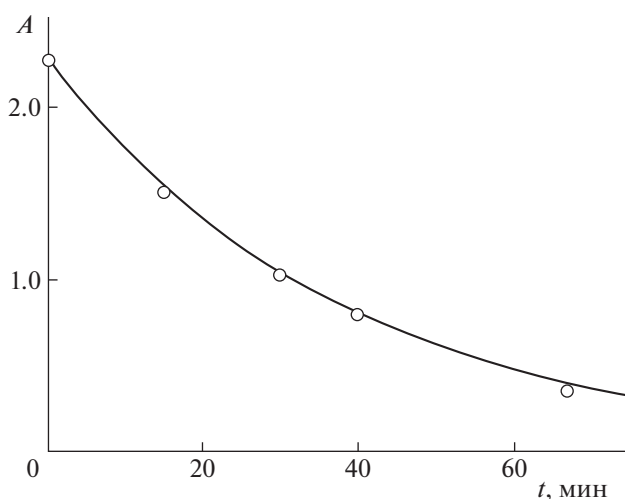


**Рис. 5.** Кинетика расходования сульфата церия(IV) (1) и ее линейная анаморфоза в координатах бимолекулярной реакции (2). Условия:  $[1] = 1 \times 10^{-3}$  М,  $[\text{Ce}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}]_0 = 8 \times 10^{-2}$  М,  $[\text{Ce}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}] = 8 \times 10^{-2}$  А моль/л,  $60^\circ\text{C}$ , 3 М  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

Изученный нами ранее тетраядерный катализатор  $\text{Ru}_4\text{O}_6$  (восстановленная форма которого представлена на рис. 3б) 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  $\text{O}_2$  [10]. Комплекс же **1** уже при миллимолярных концентрациях предпочитает ассоциироваться в октаядерный кластер и вести восьмиэлектронное окисление воды. Следует отметить, что и изученный катализатор на основе комплекса **1** способен к четырехэлектронному окислению воды; для этого достаточно поднять температуру рабочего раствора до  $65^\circ\text{C}$ , когда тетрамеризоваться комплексу **1** проблематично, теперь образуется только тетраядерный кластер, и осуществляется четырехэлектронное окисление воды до одной молекулы  $\text{O}_2$ , однако, значительно медленнее. Видно, что все полиядерные кластеры стремятся добиться участия в элементарном акте максимального числа субстратов, хотя имеют возможность провести малодырочный редокс-процесс окисления воды. Связано это с тем, что при многодырочном (октаэлектронном) процессе свободная энергия Гиббса значительно понижается, а энергия активации процесса заметно уменьшается [11] в соответствии с обобщенным соотношением Бренстеда–Поляни–Семенова, согласно которому, в ряду однотипных химических реакций изменение

энергии активации Гиббса составляет некоторую долю  $\alpha$  от изменения энергии Гиббса реакции:  $\delta(\Delta G^\ddagger) = \alpha \delta(\Delta G)$  [12].

Работа выполнена в рамках Гос. задания (№ 0089–2019–0004) с использованием оборудования Аналитического центра коллективного пользования ИПХФ РАН.



**Рис. 6.** Экспоненциальная кинетика расходования сульфата церия в процессе окисления воды в координационной сфере октаядерного кластера рутения  $\text{Ru}_8\text{O}_{12}$ . Условия:  $[1] = 1 \times 10^{-3}$  М,  $[\text{Ce}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}]_0 = 0.2$  М,  $[\text{Ce}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}] = 8.8 \times 10^{-2}$  А моль/л,  $60^\circ\text{C}$ , 3 М  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Kärkäs M.D., Verho O., Johnston E.V., Åkermark B.* // Chem. Rev. 2014. V. 114. P. 11863. <https://doi.org/10.1021/cr400572f>
2. *Джабиев Т.С., Шилов А.Е.* // Успехи химии. 2012. Т. 81. № 12. С. 1146.
3. *Cleare M., Griffith W.* // J. Chem. Soc. A. 1970. № 7. P. 1117.
4. *Езерская Н.А., Киселева И.Н.* // Журн. неорган. химии. 1999. Т. 44. № 11. С. 1949.
5. *Джабиева З.М., Шилов Г.В., Ткаченко В.Ю. и др.* // Журн. неорган. химии. 2016. Т. 61. № 6. С. 724.
6. *Osman J.R., Crayston J.A., Richens D.T.* // Inorg. Chem. 1998. V. 37. № 7. P. 1665.
7. *Джабиева З.М., Мартыненко В.М., Темнова М.Л. и др.* // Журн. физ. химии. 2014. Т. 88. № 5. С. 772.
8. *Ткаченко В.Ю.* Окисление воды в присутствии литиевых солей многоядерных комплексов рутения, дипломная работа, МГУ им. М.В. Ломоносова, 2018, 83 с.
9. *Пурмаль А.П.* А, Б, В...химической кинетики. М.: ИКЦ “Академкнига”, 2004. 98 с.
10. *Джабиева З.М., Темнова М.Л., Джабиев Т.С.* // Кинетика и катализ. 2018. Т. 59. № 2. С. 155.
11. *Джабиев Т.С., Шилов А.Е.* // Журн. физ. химии. 2011. Т. 85. № 3. С. 460.
12. *Ротинян А.Л., Тихонов К.И., Шошина И.А.* Теоретическая электрохимия. Л.: Химия, 1981. 250 с.