

УДК 541.124+145.15

НЕОРГАНИЧЕСКИЙ РУТЕНИЕВЫЙ КАТАЛИЗАТОР ФОТОИНДУЦИРОВАННОГО ОКИСЛЕНИЯ ВОДЫ В ИСКУССТВЕННОМ ФОТОСИНТЕЗЕ

© 2022 г. В. Ю. Ильященко^{a, b}, З. М. Джабиева^b, Т. А. Савиных^b, Л. В. Авдеева^b, Т. С. Джабиев^{b, *}

^aМосковский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, 119991 Россия

^bИнститут проблем химической физики РАН, просп. академика Семенова, 1 Черноголовка, Московская обл., 142432 Россия

*E-mail: dzhabiev@icp.ac.ru

Поступила в редакцию 26.07.2021 г.

После доработки 23.08.2021 г.

Принята к публикации 28.08.2021 г.

Изучена реакция фотокаталитического окисления воды персульфатом калия в присутствии фотосенсибилизатора $\text{Ru}_3\text{Cl}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и нитридного комплекса рутения $\text{Li}_3[\text{Ru}_2(\mu\text{-N})\text{Cl}_8\cdot 2\text{H}_2\text{O}]$. Кинетическим и ESI–масс-спектрометрическим методами установлено, что катализатором процесса является тетрарутениевый комплекс $\text{Ru}_4\text{N}_2\text{O}_5^+$ с молекулярной массой 512.28 а. е. м. Эффективность каталитической системы (число оборотов TON = 360, квантовый выход O_2 $\Phi = 0.51$) выше, чем у его кислородного аналога $\text{Li}_4[\text{Ru}_2(\mu\text{-N})\text{Cl}_{10}\cdot 2\text{H}_2\text{O}]$ (TON = 240 и $\Phi = 0.2$).

Ключевые слова: искусственный фотосинтез, фотокатализ, окисление воды, квантовый выход O_2 , тетрарутениевый комплекс рутения

DOI: 10.31857/S0023119322010077

В связи с экологическими проблемами XXI век станет веком перехода от углеводородной энергетики к другим видам энергоносителей, поэтому весьма важным становится поиск новых альтернативных источников энергии. Такой альтернативой является солнечная энергия (СЭ). Один из многообещающих путей преобразования СЭ — биомиметическая утилизация ее, основанная на возможности фотоиндуцированного разложения воды на кислород и водород, т.е. на искусственном фотосинтезе (ИФС). Исследования в этой области во всем мире идут целенаправленно и широко. Наиболее трудной каталитической стадией искусственного фотосинтеза является формирование многоэлектронных продуктов окисления воды одноэлектронными окислителями. Одноэлектронные окислители (и восстановители) образуются в фотохимической стадии фотосинтеза после поглощения квантов света. В качестве таких окислителей в природном фотосинтезе выступают катион-радикалы P680^+ , а катализатором — марганцовый кофактор (Mn_4CaO_5), в координационной сфере которого образуется молекула O_2 по реакции: $4\text{P680}^+ + 2\text{H}_2\text{O} = 4\text{P680} + \text{O}_2 + 4\text{H}^+$. В искусственном фотосинтезе для этой цели используют кластеры других переходных металлов, включая рутений.

Исследования последних лет показали, что полиядерные комплексы рутения представляют интерес как перспективные высокоэффективные катализаторы окисления воды в искусственном фотосинтезе с целью создания в будущем фотокаталитических преобразователей солнечной энергии в энергию химического топлива [1–5]. Однако эти катализаторы далеки от совершенства, поскольку не обладают достаточной активностью. К тому же имеется ряд проблем, связанных с использованием их в модельных системах. Большинство из них содержит органические лиганды, которые окисляются легче, чем вода, а также лабильные связи Ru–O–Ru, приводящие к дезактивации катализатора [6–10]. Установлено, что замена кислородного мостика между ядрами Ru в комплексе (Ru–O 1.86 Å) на азотный (Ru–N 1.72 Å), а также использование в синтезах неорганических лигандов и различных противокатионов (Li^+ , K^+ , Rb^+ , Cs^+), при замене которых стехиометрический состав комплекса может изменяться определенным образом влияет на стабильность и активность катализаторов окисления воды [11–15].

В данной работе приведены результаты исследования фотокаталитического окисления воды персульфатом калия в присутствии фотосенсибилизатора $\text{Ru}_3\text{Cl}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и биядерного нитрид-

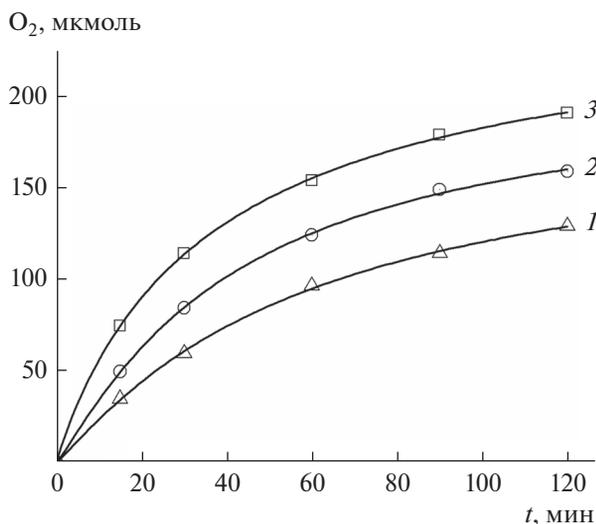


Рис. 1. Кинетика фотокаталитического образования O_2 при разных концентрациях $Li_3[Ru_2NCl_8 \cdot 2H_2O]$. Условия: лампа ДРШ-1000, интерференционный светофильтр $\lambda = 450$ нм, $d_{\text{реактора}} = 3.7$ см, $V = 25$ мл, 3 М HCl, $Br_3RuCl_2 \cdot 6H_2O$ 1.0×10^{-3} моль/л, $K_2S_2O_8$ 5×10^{-2} моль/л, $Li_3[Ru_2NCl_8 \cdot 2H_2O]$ (10^{-5} моль/л): 1 – 3, 2 – 6, 3 – 10.

ного комплекса рутения с литиевыми противокатионами $Li_3[Ru_2(\mu-N)Cl_8 \cdot 2H_2O]$ (**1**).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

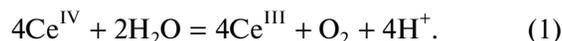
Все операции по синтезу комплекса $Li_3[Ru_2(\mu-N)Cl_8 \cdot 2H_2O]$ проводили на воздухе. Реагенты, используемые в работе, – коммерческие (Fluka). Синтез комплекса и его РСА описаны в работе [15]. ИК-спектры снимали на ИК-Фурье – спектрометре Bruker INVENIO R (Германия) в диапазоне $6000\text{--}80$ cm^{-1} , образец для анализа готовили в виде таблетки с KBr. Для установления состава и строения образованного *in situ* тетраядерного катализатора фотоокисления воды использовали метод ESI-масс-спектрометрии. Масс-спектр получен на жидкостном хромато-масс-спектрометре LCM-2020 (Shimadzu Corporation, Япония).

Кинетические кривые образования O_2 снимали на стеклянной вакуумной установке. В качестве источника света использовали ртутную лампу сверхвысокого давления ДРШ-1000. Для выделения нужной длины волны использовали интерференционный фильтр с $\lambda = 450$ нм. Интенсивность света (I_0) определяли с помощью ферриоксалатного актинометра в тех же условиях, в которых проводили фотолиз исследуемых образцов (I_0 (450 нм) = 1.9×10^{-7} Эйнштейн/с) [16]. Квантовый выход кислорода (Φ) определяли по формуле $\Phi = W_o/I_o$, где W_o – начальная скорость обра-

зования кислорода. Перед облучением в кварцевый реактор, защищенный от света алюминиевой фольгой, загружали растворы Br_3RuCl_2 , $K_2S_2O_8$ и комплекса **1**, быстро продували азотом особой чистоты, дегазировали в вакууме. После каждого облучения количество образовавшегося O_2 определяли с помощью калиброванного манометра. Газообразные продукты реакции собирали в масс-спектрометрическую ампулу и анализировали на масс-спектрометре МИ-1201 (ООО “Селми”, Россия).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В разбавленных водных растворах ионы Cl^- в комплексе **1** частично замещаются на H_2O и OH^- группы, однако фрагмент $Ru-N-Ru$ сохраняется, на что указывает частота его валентных колебаний $\nu^{as} = 1075$ cm^{-1} в ИК-спектре. В кислых растворах комплекс **1** устойчив. Каталитическое окисление воды церийаммонийнитратом $(NH_4)_2Ce(NO_3)_6$ в присутствии **1** осуществляется по четырехэлектронному механизму по реакции (I) [15]:



Изучена кинетика образования O_2 в зависимости от концентрации комплекса **1**, окислителя $K_2S_2O_8$ и фотосенсибилизатора $Br_3RuCl_2 \cdot 6H_2O$. На рис. 1 приведены кинетические кривые образования O_2 от концентрации комплекса **1**. Они имеют обычный вид с максимальной скоростью в начале, которая со временем уменьшается. Связано это, очевидно, с расходом “жертвенного” акцептора электронов $S_2O_8^{2-}$.

Зависимость начальной скорости процесса w_0 от концентрации комплекса **1** представляет собой S-образную кривую, которая при низких концентрациях (от 1.1×10^{-5} до 10^{-4} моль/л) хорошо описывается параболическим законом (рис. 2). Это указывает на то, что каталитически активная частица образуется из двух биядерных нитридных комплексов **1** 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 рис. 3, в изотопном распределении присутствует максимальный пик $m/z = 512.28$, соответствующий тетрарутениеовому динитридному катиону $Ru_4N_2O_5^+$, который согласуется с рассчитанным ($m/z = 512.30$). Эффективность фотокаталитической системы в зависимости от концентрации комплекса **1** представлена на рис. 4, из которого видно, что максимальное число оборотов катализатора $TON = 360$ при $[1] = 1.1 \times 10^{-5}$ моль/л (рис. 4а), квантовый выход O_2 $\Phi = 0.51$ при $[1] = 1.1 \times 10^{-4}$ моль/л (рис. 4б).

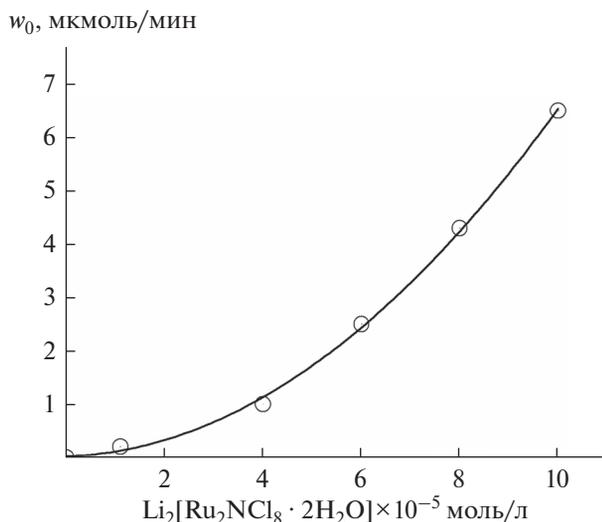


Рис. 2. Зависимость начальной скорости образования O₂ (w₀) от концентрации Li₃[Ru₂NCl₈·2H₂O].

Начальная скорость образования O₂ при увеличении концентрации “жертвенного” окислителя K₂S₂O₈ также имеет вид S-образной кривой, что также указывает на расходование в ходе реакции двух акцепторов. После перехода через точку перегиба кривой (5 × 10⁻² моль/л) скорость резко уменьшается и переходит к почти постоянной величине. В табл. 1 приведены выход кислорода (Q) за 2 ч реакции, число оборотов катализатора (TON) и квантовый выход O₂ (Φ) в зависимости от концентрации K₂S₂O₈. Зависимость начальной скорости фотоокисления H₂O от концентрации фотосенсибилизатора приведена на рис. 5. Она представляет собой экстремальную кривую с максимумом при [bpy₃RuCl₂·6H₂O] = 2 × 10⁻³ моль/л. В этом случае концентрационное самотушение фотосенсибилизатора объясняется переносом энергии возбуждения не к мономерной молекуле bpy₃RuCl₂²⁺, а к нефлюоресцирующему димеру (bpy₃RuCl₂²⁺)₂, который рассеивает энергию возбуждения в тепло [17].

Фотогенерацию одноэлектронных окислителей bpy₃RuCl₂³⁺ можно представить реакциями (2)–(4):

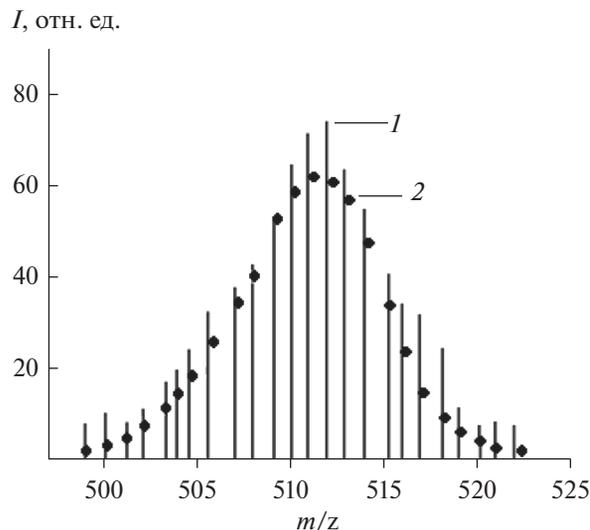
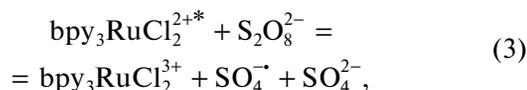
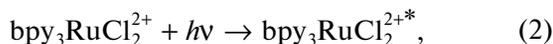
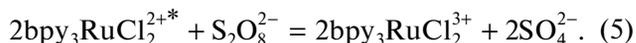


Рис. 3. ESI – масс-спектр катализатора реакции окисления воды в смеси: CH₃CN : H₂O : HCOOH = 29 : 70 : 1, (1 – эксперимент, 2 – расчет).

Таким образом, при поглощении кванта света две молекулы bpy₃RuCl₂²⁺ окисляются в две молекулы bpy₃RuCl₂³⁺, а персульфат-анион восстанавливается в два сульфат-аниона по реакции (5):



В табл. 2 приведена активность каталитической системы в зависимости от концентрации фотосенсибилизатора.

Таким образом, при фотокаталитическом окислении воды персульфатом калия катализатором является тетраядерный динитридный комплекс рутения Ru₄N₂O₅⁺, который образуется в результате димеризации двух исходных биядерных комплексов 1. Эффективность каталитической системы (TON = 360 и Φ = 0.51) выше, чем у его кислород-

Таблица 1. Зависимость выхода O₂ (Q_{O₂}), число оборотов катализатора (TON) за 2 ч и квантового выхода (Φ_{O₂}) от концентрации K₂S₂O₈

[K ₂ S ₂ O ₈] × 10 ⁻² моль/л	Q _{O₂}	TON	Φ _{O₂}
2.5	0.36	45	0.17
5.0	0.31	77	0.34
10.0	0.17	87	0.64

TON = выход O₂ за 2 ч / [1]; Q_{O₂} = выход O₂ за 2 ч / K₂S₂O₈/2; Φ_{O₂} = w₀/I₀.

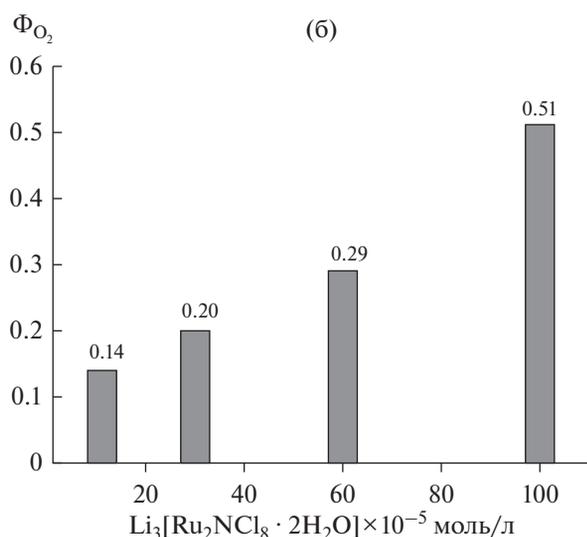
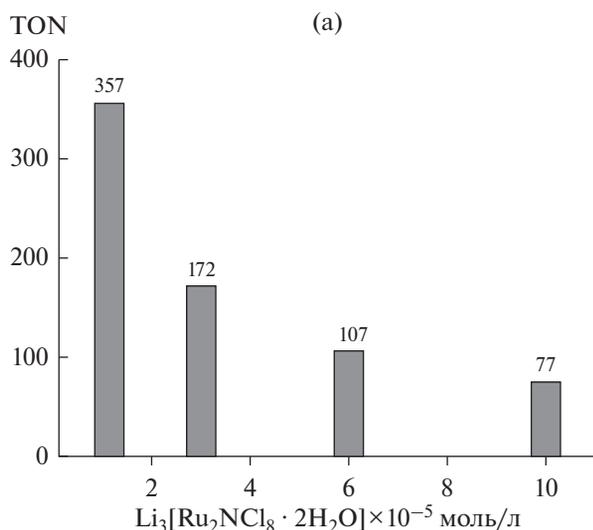


Рис. 4. Зависимость числа оборотов катализатора TON (а) и квантового выхода O_2 Φ (б) от концентрации $\text{Li}_3[\text{Ru}_2\text{NCl}_8 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$.

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

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

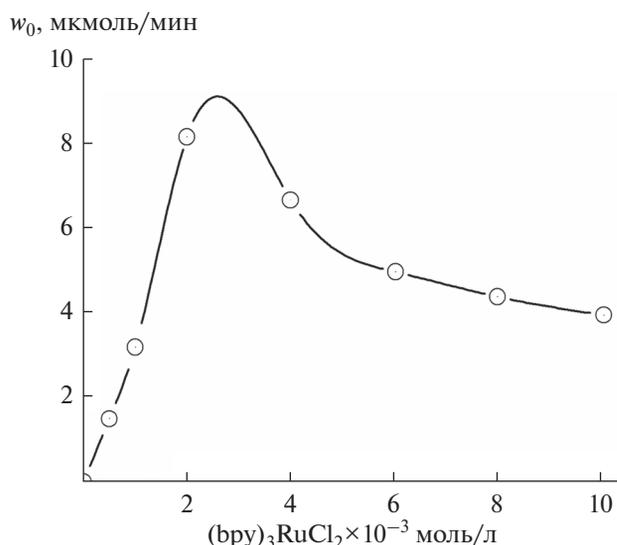


Рис. 5. Изменение начальной скорости процесса (w_0) от концентрации фотосенсибилизатора $(\text{bpy})_3\text{RuCl}_2$. Условия: $\text{Li}_3[\text{Ru}_2\text{NCl}_8 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$ 1×10^{-4} моль/л, $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 5×10^{-2} моль/л, $(\text{bpy})_3\text{RuCl}_2$ (10^{-3} моль/л): 1 – 0.5, 2 – 1, 3 – 2, 4 – 4, 5 – 10.

ного аналога $\text{Li}_4[\text{Ru}_2\text{OCl}_{10} \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$ (TON = 250 и $\Phi = 0.2$).

ИСТОЧНИК ФИНАНСИРОВАНИЯ

Работа выполнена в рамках Государственного задания (№ АААА-А19-119071190045-0) с использованием оборудования Аналитического центра коллективного пользования ИПХФ РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Джабиев Т.С., Шилов А.Е. // Успехи химии. 2012. Т. 81. № 12. С. 1146. <https://doi.org/10.1070/RC2012v081n>
2. Kärkäs M.D., Verho O., Johnston E.V., Åkermark B. // Chem. Rev. 2014. V. 114. P. 11863. <https://doi.org/10.1021/cr400572>
3. Sartorel A., Bonchio M., Campagna S., Scandola F. // Chem. Soc. Rev. 2013. V. 42. P. 2262.
4. Geletii Y.V., Huang Zh., Hou Yu. et al. // J. Am. Chem. Soc. 2009. V. 131. P. 7522. <https://doi.org/10.1021/ja901373m>
5. Umena Y., Kawakami K., Shen Y.R., Kamiya M. // Nature. 2011. V. 473. P. 55. <https://doi.org/10.1038/nature09913>
6. Hurst J.K. // Science. 2010. V. 328. P. 315. <https://doi.org/10.1126/science.1187721>
7. Gersten S.W., Samuels G.J., Meyer T.J. // J. Am. Chem. Soc. 1982. V. 104. P. 4029. <https://doi.org/10.1021/ja00378a053>
8. Yagi M., Kaneko M. // Chem. Rev. 2001. V. 101. P. 21. <https://doi.org/10.1021/cr9801081>

9. *Sens C., Romero I., Rodriguez M. et al.* // J. Am. Chem. Soc. 2004. V. 126. P. 7798.
<https://doi.org/10.1021/ja0486824>
10. *Suess-Fink G.* // Angew. Chem. Int. Ed. 2008. V. 47. P. 5888.
<https://doi.org/10.1002/anie.200801121>
11. *Sartorel A., Carraro M., Scorrano G. et al.* // J. Am. Chem. Soc. 2008. V. 130. P. 5006.
<https://doi.org/10.1021/ja0778371>
12. *Geletii Y.V., Botar B., Koegerler P. et al.* // Angew. Chem. Int. Ed. 2008. V. 47. P. 3896.
<https://doi.org/10.1002/anie.200705652>
13. *Джабиева З.М., Шилов Г.В., Ткаченко В.Ю. и др.* // Журн. неорган. химии. 2016. Т. 61. № 6. С. 724.
<https://doi.org/10.1134/S003602361606005X>
14. *Джабиева З.М., Ткаченко В.Ю., Джабиев Т.С.* // Химия высоких энергий. 2017. Т. 51. № 3. С. 230.
<https://doi.org/10.1134/S0018143917030043>
15. *Ткаченко В.Ю., Джабиева З.М., Шилов Г.В., Авдеева Л.В., Добрыгин В.В., Джабиев Т.С.* // Журн. неорган. химии. 2021. Т. 66. № 3. С. 350.
<https://doi.org/10.31857/S0044457X21030181>
16. *Hatchard C.G., Parker C.A.* Proc. Roy. Soc. London, Ser. A. 1956. V. 235. № 1203. P. 518.
17. *Теренин А.Н.* Фотоника молекул красителей и родственных органических соединений. Л.: Изд-во “Наука”, 1967. С. 474.