

**СУПРАМОЛЕКУЛЯРНАЯ СТРУКТУРА БИЯДЕРНОГО
ОКСОХЛОРИДНОГО КЛАСТЕРА $\text{Li}_8\text{Ru}_2\text{OCl}_{14}$ И ИЗУЧЕНИЕ
РЕАКЦИИ ОКИСЛЕНИЯ ВОДЫ В ИСКУССТВЕННОМ ФОТОСИНТЕЗЕ**

Ткаченко В.Ю.,^a Джабиев Т.С.,^b Джабиева З.М.^b

^aМосковский государственный университет имени М.В. Ломоносова, 119991, Москва, Россия,
e-mail: virineya_lam@mail.ru

^bФГБУН ИПХФ РАН, 142432, Черноголовка, Московская обл., просп. академика Семенова, 1, Россия
e-mail: timur@cat.icp.ac.ru

Одним из перспективных методов получения возобновляемой энергии в будущем является искусственный фотосинтез - фотокаталитическое разложение воды на H_2 и O_2 . Для организации эффективного процесса разложения воды, помимо фотостимулированного разделения зарядов необходимо иметь высокоэффективные катализаторы формирования молекулярных продуктов. В настоящее время внимание привлекают комплексы Ru и Co. На эффективность и стабильность комплексов оказывают влияние не только природа переходного металла и его лигандное окружение, но и противокатионы, и кислотность среды.

В настоящей работе представлены синтез, строение комплекса $\text{Li}_8\text{Ru}_2\text{OCl}_{14}$ ($\text{Ru}^{\text{IV}}\text{Ru}^{\text{IV}}$) и изучены реакции самовосстановления комплекса с образованием O_2 , а также реакция окисления воды одноэлектронными окислителями Ce^{4+} , катализируемая образующимся в результате самоорганизации кластером. Электрохимическое поведение ($\text{Ru}^{\text{IV}}\text{Ru}^{\text{IV}}$) показало, что в слабокислой среде (0.2-0.8M HCl) происходит необратимое восстановление комплекса в смешанно-валентный интермедиат ($\text{Ru}^{\text{IV}}\text{Ru}^{\text{III}}$) при соотношении $\text{Ru}^{\text{IV}}:\text{Ru}^{\text{III}}=1:1$, который далее распадается на мономеры Ru^{IV} и Ru^{III} . С повышением концентрации HCl до 2M и выше - исключается его образование. Из кинетических исследований реакции самовосстановления ($\text{Ru}^{\text{IV}}\text{Ru}^{\text{IV}}$) координированной водой следует, что реакция осуществляется по бимолекулярному закону с константой реакции $k = 0.22\text{M}^{-1}\text{мин}^{-1}$ со степенью превращения 80%. Т.е. биядерные комплексы самоорганизуются в тетраядерный катализатор, окисляющий воду четырехэлектронно до молекулы O_2 . ESI-масс-спектр подтверждает образование тетраядерного катализатора $[\text{2H}_2\text{O Ru}_4\text{O}_6(\text{OH})]^{3+}$ с $m/z = 553.29$. Каталитическая реакция окисления воды экзогенным окислителем Ce^{4+} в координационной сфере $[\text{Ru}^{\text{IV}}\text{Ru}^{\text{IV}}]_2$ также происходит по четырехэлектронному механизму: $4\text{Ce}^{4+} + 2\text{H}_2\text{O} = 4\text{Ce}^{3+} + \text{O}_2 + 4\text{H}^+$. Скорость образования O_2 высокая, TOF = 0.012 ммоль/мин, TON = 260.