

## 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.,<sup>a</sup> Джабиев Т.С.,<sup>b</sup> Джабиева З.М.<sup>b</sup>

<sup>a</sup>Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,  
119991, Москва, Россия,

e-mail: [virineya\\_lam@mail.ru](mailto:virineya_lam@mail.ru)

<sup>b</sup>ФГБУН ИПХФ РАН, 142432, Черноголовка, Московская обл., просп. академика Семенова, 1, Россия

e-mail: [timur@cat.icp.ac.ru](mailto:timur@cat.icp.ac.ru)

Одним из перспективных методов получения возобновляемой энергии в будущем является искусственный фотосинтез - фотокаталитическое разложение воды на  $\text{H}_2$  и  $\text{O}_2$ . 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  $\text{O}_2$ , а также реакция окисления воды одноэлектронными окислителями  $\text{Ce}^{4+}$ , 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 смешановалентный 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  $\text{Ru}^{\text{IV}}$  и  $\text{Ru}^{\text{III}}$ . 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  $\text{O}_2$ :  $2[\text{Ru}^{\text{IV}}\text{Ru}^{\text{IV}}] + 2\text{H}_2\text{O} = 2[\text{Ru}^{\text{III}}\text{Ru}^{\text{III}}] + \text{O}_2 + 4\text{H}^+$ . ESI-масс-спектр подтверждает образование тетраядерного катализатора  $[\text{2H}_2\text{ORu}_4\text{O}_6(\text{OH})]^{3+}$  с  $m/z = 553.29$ . Каталитическая реакция окисления воды экзогенным окислителем  $\text{Ce}^{4+}$  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  $\text{O}_2$  высокая, TOF = 0.012 ммоль/мин, TON = 260.

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