

СЕКЦІЯ XI. ХІМІЯ, ХІМІЧНА ТА БІОІНЖЕНЕРІЯ

СИНТЕЗ ТА ДОСЛІДЖЕННЯ ДВОЯДЕРНОГО КОМПЛЕКСУ РУТЕНІЮ – КАТАЛІЗАТОРА У РЕАКЦІЇ ОКИСНЕННЯ ВОДИ

Рибін Є.М.

Київський національний університет імені Тараса Шевченка, м. Київ, Україна

Dieter Sorsche

Доктор наук

Інститут неорганічної хімії Ульмського університету, Німеччина

Sven Rau

Професор, доктор наук

Інститут неорганічної хімії Ульмського університету, Німеччина

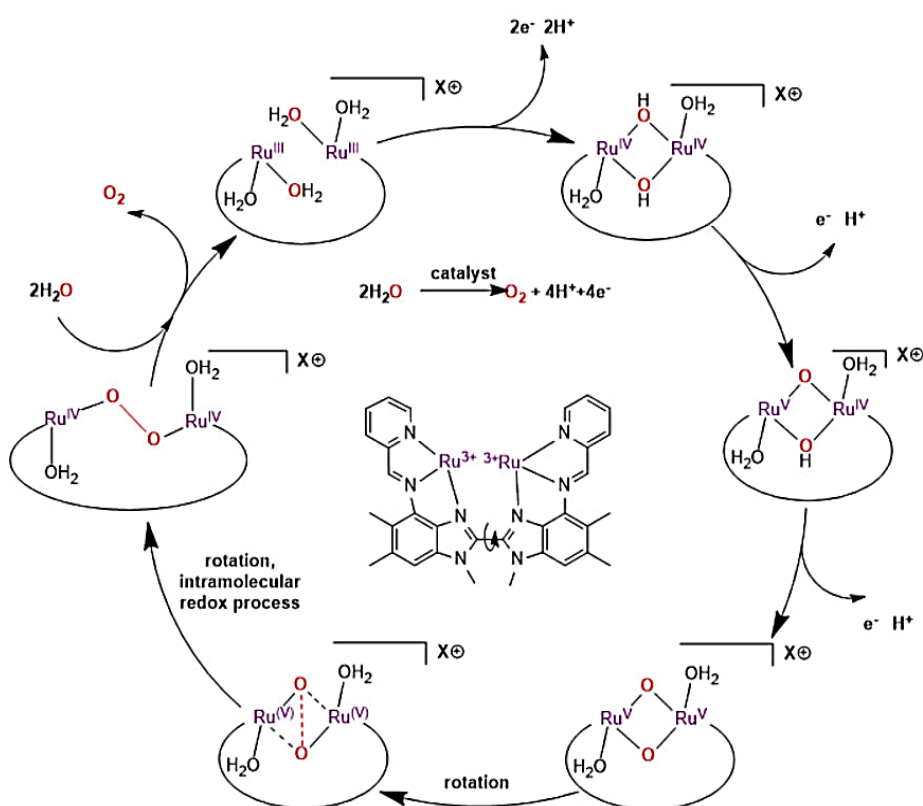
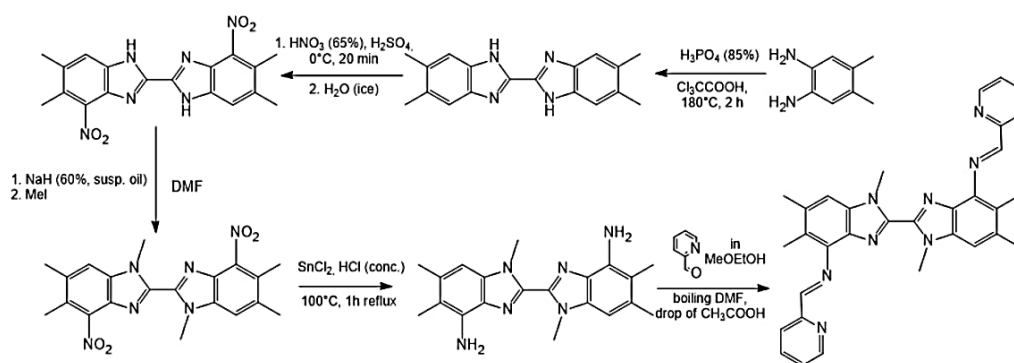
Моделювання біохімічних процесів є однією з основних глобальних задач сучасної хімії. Багато хімічних перетворень, що відбуваються під час функціонування живих організмів, здійснюються за участі металовмісних комплексів, які виступають у ролі каталізаторів біохімічних реакцій. Саме тому синтез та вивчення нових представників цього класу речовин на предмет каталітичної активності є одним із пріоритетних напрямків сучасних досліджень. Фотосинтез, як наріжний камінь життя на Землі, є процесом, шляхи моделювання якого активно шукає наука сьогодні [1].

У свою чергу, окиснення води – приклад важливого і вартого детальних досліджень процесу, що є не тільки ключем до створення штучного фотосинтезу, а й до розробки технологій видобування екологічно чистих видів енергії. Саме цим і мотивований вибір тематики досліджень, а також обумовлена **актуальність** представленої роботи.

Відомо, що одним із способів розробки нової молекули-ефективного фотокаталізатора є своєрідний її «збір» із трьох основних частин: активного центру, фотосенсиайзера та містка між ними. Метою даної роботи є реалізація першого етапу на шляху створення повноцінного фотокаталізатора, а саме – синтез та дослідження нової комплексної сполуки, яка може виконувати роль безпосереднього каталітичного центру під час реакції окиснення води. У якості металу-комплексоутворювача було обрано рутеній, відомий завдяки численним прикладам прояву активності у згаданому процесі [2]. Огляд наукових публікацій про комплекси рутенію приводить до висновку, що у якості каталізатору для реакції видобування кисню з води використовуються як одно- [3], так і двоядерні [4] координаційні сполуки сорок четвертого елемента.

Серед багатьох органічних лігандів було обрано 1,1',5,5',6,6'-Гексаметил-4,4'-біс(2-піколіміно)-2,2'-бібензімідазол [5], оскільки можливість обертання навколо центрального зв'язку теоретично може позитивно вплинути на перебіг

каталітичного процесу.

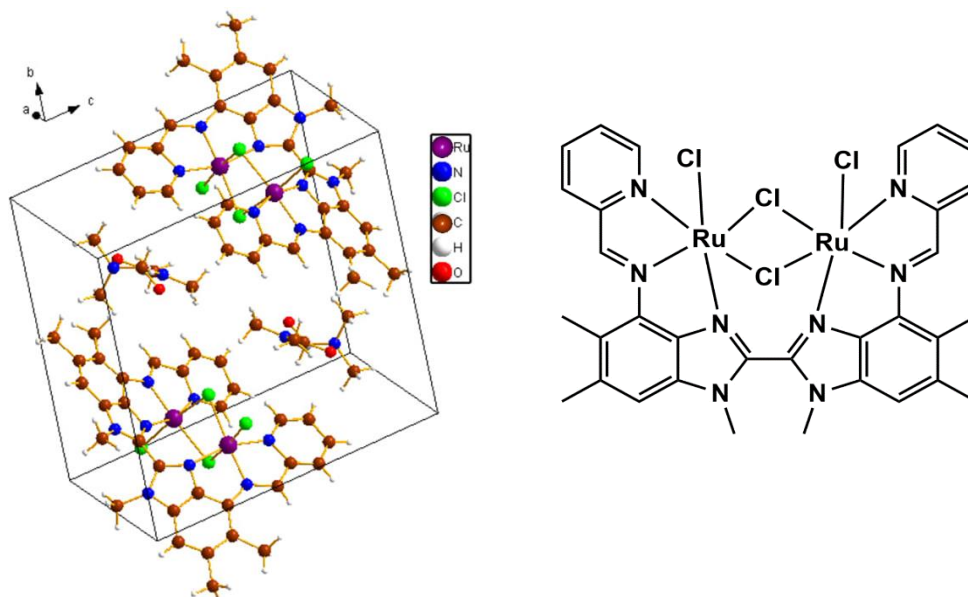


Першим етапом на шляху до створення нової сполуки стало відтворення синтезу ліганду згідно джерела [5]. Усі реакції характеризуються достатньо високими виходами та високою чистотою утворених продуктів, однак на стадії утворення нітросполуки продукт було необхідно очистити від домішок шляхом перекристалізації з 2-метокси етанолу.

Другий етап роботи – синтез рутенієвого комплексу із одержаним лігандом. На основі вивчення літературних джерел було обрано та опробовано дві методики синтезу:

1) Стехіометричну суміш дихлоро(1,5-циклооктадієну) рутенію (II) та ліганду (2 моль до 1 моль) кип'ятили у диметилформаміді за температури 160°C протягом двох годин. Після чого реакційну суміш охолоджували до 0°C для випадення осаду утвореного комплексу. Чорний аморфний осад відфільтровували та сушили до повного вилучення розчинника.

2) Стехіометричну суміш хлориду рутенію (III) тригідрату та ліганду (2 моль до 1 моль) кип'ятили в етанолі за температури 80°C протягом чотирьох годин. Після чого реакційну суміш охолоджували до 0°C для випадення осаду утвореного комплексу. Фільтруванням та подальшим висушуванням отримували аморфний чорний із зеленуватим відтінком осад. При додаванні до фільтрату висолуючого розчинника (диетилового етеру) випадав додатковий осад схожої структури, але із більш вираженим зеленуватим відтінком.

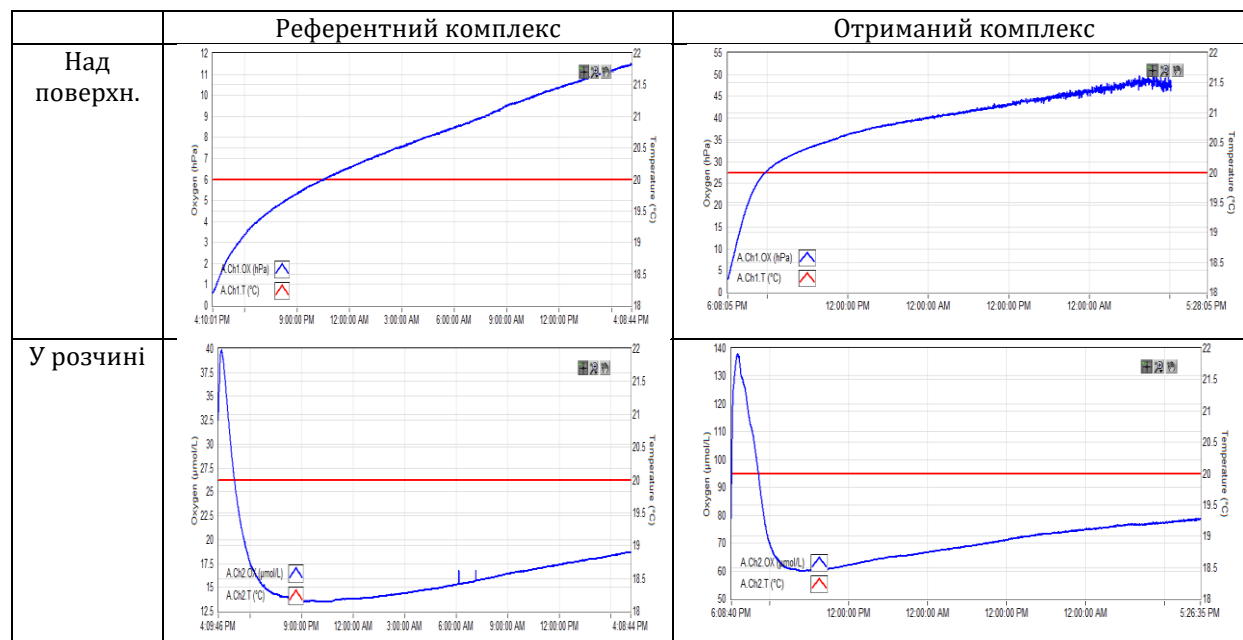


Чітко встановити структуру вийшло для комплексу, отриманого способом «1». Невеличкі монокристали які вдалося отримати, були досліджені методом рентгеноструктурного аналізу (scXRD). Дані елементного аналізу підтвердили однаковий склад кристалів і аморфного осаду. Окрім того, отриманий комплекс охарактеризували методами інфрачервоної спектроскопії, електронної спектроскопії та мас-спектрометрії. Згідно даних, отриманих за допомогою фізичних методів дослідження, найімовірніший ступінь окиснення рутенію у складі отриманого комплексу – +3. Точний склад комплексів, отриманих способом «2» встановити не вдалось, оскільки жодна із численних спроб провести кристалізацію за різними методиками не була успішною. Усі одержані осади добре розчинні в диметилформаміді та диметилсульфоксиді, набагато гірше в ацетоні, ацетонітрилі, метанолі та воді, нерозчинні у неполярних розчинниках.

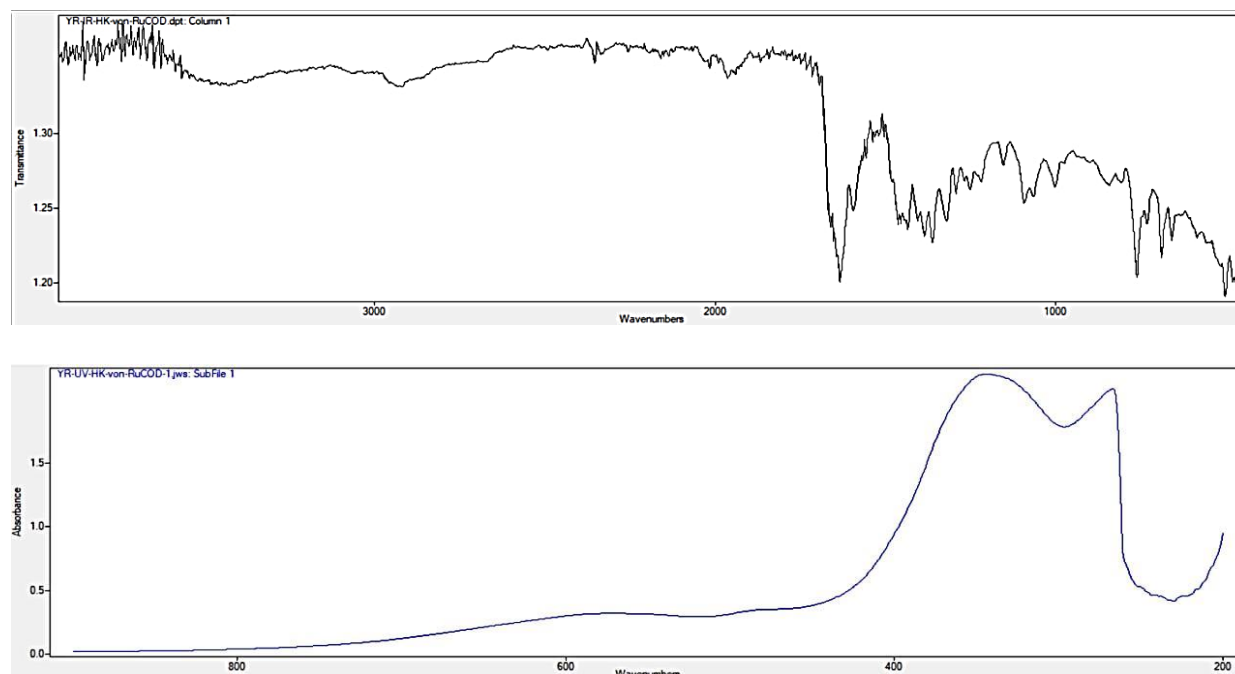
Останнім етапом роботи була перевірка каталітичних властивостей отриманого двоядерного рутенієвого комплексу та порівняння із добре відомим одноядерним комплексом. У якості сполуки для порівняння обрано терпіридиновий комплекс рутеній трихлориду.

До кожного із твердих зразків із розрахунку концентрації $5 \cdot 10^{-4}$ моль/л в інертній атмосфері додавався розчин нітрату амонію-церію складу $(\text{NH}_4)_2[\text{Ce}(\text{NO}_3)_6]$ (0,22 моль/л). Пробірка, у якій відбувався каталітичний процес окиснення води ($2\text{H}_2\text{O} + 4\text{Ce}^{+4} \rightarrow \text{O}_2 + 4\text{Ce}^{+3} + 4\text{H}^+$) була оснащена магнітною мішалкою та спеціальними датчиками для детектування кисню у розчині та над його поверхнею. Результати експерименту, які демонструють достатньо високу каталітичну активність отриманого каталізатора у порівнянні з референтним, представлено нижче у вигляді графіків залежності концентрації кисню від часу.

Таким чином, нами синтезовано новий двоядерний комплекс рутенію (III), встановлено його структуру й досліджено його спектральні та каталітичні властивості. Встановлено, що в області окиснення води така симетрична структура із двома рутенієвими центрами є достатньо активною, що робить цей клас сполук перспективним для подальших досліджень.



Додаток



Інфрачервоний та електронний спектри отриманого рутенієвого комплексу

Список використаних джерел:

1. Barber, J., & Tran, P. D. (2013). From natural to artificial photosynthesis. *Journal of The Royal Society Interface*, 10(81), 20120984.

2. Matheu, R., Garrido-Barros, P., Gil-Sepulcre, M., Ertem, M. Z., Sala, X., Gimbert-Suriñach, C., & Llobet, A. (2019). The development of molecular water oxidation catalysts. *Nature Reviews Chemistry*, 3(5), 331-341.
3. Matheu, R., Ertem, M. Z., Gimbert-Suriñach, C., Sala, X., & Llobet, A. (2019). Seven coordinated molecular ruthenium–water oxidation catalysts: a coordination chemistry journey: focus review. *Chemical reviews*, 119(6), 3453-3471.
4. Berardi, S., Francàs, L., Neudeck, S., Maji, S., Benet-Buchholz, J., Meyer, F., & Llobet, A. (2015). Efficient Light-Driven Water Oxidation Catalysis by Dinuclear Ruthenium Complexes. *ChemSusChem*, 8(21), 3688-3696.
5. Muller, E., Bernardinelli, G., & Reedijk, J. (1995). 4, 4'-Bis (2-picolinimino)-2, 2'-bibenzimidazoles: A New Class of Dinucleating Ligands Which Allow for a Tuning of the Metal-Metal Distance. Structures and Properties of a Dicopper (II) Complex and of Two Oxygenation Products of a Dicopper (I) Complex; a Tentative Coordination Chemical Modeling of Hemocyanin. *Inorganic Chemistry*, 34(24), 5979-5988.