

**НОВЫЙ ЛИТИЙВОЛЬФРАМОФОСФАТ:
СИНТЕЗ И КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА.
КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ТЕТРАЯДЕРНОГО КОМПЛЕКСА
КОБАЛЬТА С ВОЛЬФРАМОФОСФАТНЫМИ ЛИГАНДАМИ
И ЛИТИЕВЫМИ ПРОТИВОКАТИОНАМИ В РЕАКЦИИ
ФОТОХИМИЧЕСКОГО ОКИСЛЕНИЯ ВОДЫ**

© 2024 г. З. М. Джабиева^а, Г. В. Шилов^а, Л. В. Авдеева^а, Т. А. Савиных^а, Т. С. Джабиев^{а,*}

^аФедеральный исследовательский центр проблем химической физики и медицинской химии РАН,
пр-т Академика Семёнова, 1, Черноголовка, Московская обл., 142432 Россия

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

Поступила в редакцию 26.12.2023 г.

После доработки 12.03.2024 г.

Принята к публикации 20.03.2024 г.

Синтезирован полиоксовольфрамфосфат $\text{Li}_7[\gamma\text{-PW}_{10}\text{O}_{36}] \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ и методом РСА изучено его строение. Кристаллы ромбические, пр. гр. $P2_12_12$, $a = 12.401(3)$, $b = 18.948(4)$, $c = 9.636(2)$ Å, $V = 2265$ Å³, $Z = 2$, $\lambda = 0.71069$ Å. Комплекс термостабильный. При взаимодействии $\text{Li}_7[\gamma\text{-PW}_{10}\text{O}_{36}] \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ с $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ образуется четырехядерный комплекс кобальта(II) $\text{Li}_7[\text{Co}_4(\text{H}_2\text{O})_2(\gamma\text{-PW}_{10}\text{O}_{36})_2] \cdot 36\text{H}_2\text{O}$ – эффективный гомогенный катализатор фотокаталитического окисления воды до O_2 в искусственном фотосинтезе. Число оборотов катализатора $\text{TON} = 330$, квантовый выход фотогенерированного кислорода $\Phi_{\text{O}_2} = 0.46$.

Ключевые слова: полиоксометаллаты, лиганд, кобальт, катализатор, искусственный фотосинтез, эффективность

DOI: 10.31857/S0044457X24070038, **EDN:** XOOSHS

ВВЕДЕНИЕ

Синтез полиметаллических катализаторов вызывает все больший интерес в связи с их высокой эффективностью и многофункциональным применением. В частности, полиоксометаллаты (ПОМ) представляют собой уникальные модели для исследования зависимости структура–активность, свойства которых могут быть модифицированы путем изменения их размера, формы, заряда, химического состава. В настоящее время известны тысячи ПОМ, и число публикаций по их синтезу и материалам, полученным с помощью ПОМ, растет ежегодно [1–9].

Большинство ПОМ могут осуществлять различные окислительно-восстановительные процессы, многие содержат по несколько неспаренных d -электронов, делокализованных в различной степени в их наноразмерных структурах.

Эти свойства делают их полезными во многих областях, включая катализ, материаловедение,

магнетохимию, люминесценцию и медицину [2–4]. Поскольку ПОМ имеют дискретный состав и четко определенные структуру и свойства, они способны выступать в роли макролигандов по отношению к ионам переходных металлов.

Известно, что среди многочисленных ПОМ структура Кеггина является наиболее стабильной [10]. Это делает ионы Кеггина полезными катализаторами различных реакций, в том числе реакций окисления воды до O_2 в искусственном фотосинтезе (ИФС). В настоящее время количество работ по синтезу рутениевых и кобальтовых катализаторов с ПОМ и различными противокатионами (K^+ , Rb^+ , Cs^+) растет с каждым годом [11–24]. Хорошо изученные ранее рутениевые катализаторы окисления воды проявляют невысокую активность ($\text{TON} = 30–75$) из-за наличия в их составе органических лигандов, которые окисляются легче, чем вода, и содержат лабильные связи Ru–O–Ru , приводящие к разрушению катализатора [24–29].

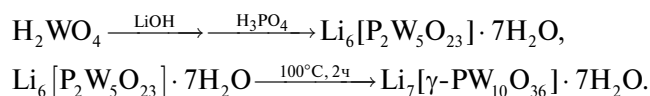
Особый интерес вызывают работы [13, 30–32], в которых показано, что при замене противоионов K^+ , Rb^+ и Cs^+ на Li^+ в рутениевых катализаторах существенно повышаются эффективность (число оборотов $TON = 450$) и квантовый выход фотогенерированного кислорода ($\Phi_{O_2} = 25\%$) по сравнению с комплексами, содержащими Rb^+ -противокатион [12]. Эти катализаторы имеют один недостаток — они содержат редкий драгоценный благородный металл рутений.

Цель настоящего исследования — синтез и изучение методом РСА строения нового литийвольфрамофосфата $Li_7[\gamma-PW_{10}O_{36}] \cdot 7H_2O$ — прекурсора катализатора, при взаимодействии которого с $Co(NO_3)_2$ образуется четырехъядерный комплекс $Co(II) Li_7[Co_4(H_2O)_2(\gamma-PW_{10}O_{36})_2] \cdot 36H_2O$ — гомогенный катализатор реакции фотохимического окисления воды при облучении видимым светом. Оценена эффективность катализатора.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Все операции по синтезу и выделению комплексов проводили на воздухе с использованием коммерческих реактивов (Acros) по методике [33].

Получение литийвольфрамофосфата $Li_7[\gamma-PW_{10}O_{36}] \cdot 7H_2O$ осуществляли в две стадии:



Синтез $Li_6[P_2W_5O_{23}] \cdot 7H_2O$. Навеску 15 г (0.06 моль) H_2WO_4 перемешивали в 50 мл H_2O . К суспензии желтого цвета добавляли 1.7 г (0.0725 моль) $LiOH$ в 20 мл H_2O при энергичном перемешивании, величина pH раствора увеличилась до 12. Мутный раствор быстро фильтровали, к светлому фильтру маленькими порциями добавляли 1.4 мл (0.024 моль) H_3PO_4 до pH 7.

Раствор снова перемешивали в течение 1 ч и фильтровали. Фильтрат охлаждали до $0^\circ C$. Через 24 ч полученные кристаллы были высушены и перекристаллизованы при $50^\circ C$ из H_2O . Выход составил 60%.

	W	P	O	Li
Найдено, %:	59.96;	4.07;	32.38;	2.56.
Для $Li_6P_2W_5O_{30}H_{14}$ вычислено, %:	59.99;	4.04;	32.35;	2.59.

Синтез $Li_7[\gamma-PW_{10}O_{36}] \cdot 7H_2O$ (1). Водный раствор (40 мл) перекристаллизованного $Li_6[P_2W_5O_{23}] \cdot 7H_2O$ (20 г, 0.032 моль) нагревали при $100^\circ C$ с обратным холодильником в течение 2 ч, затем горячий раствор фильтровали, с фильтра собирали $Li_7[\gamma-PW_{10}O_{36}] \cdot 7H_2O$, сушили, перекристаллизовывали, затем отбирали пригодные для РСА кристаллы. Фильтрат охлаждали 48 ч при $0^\circ C$ и собирали непрореагировавший $Li_6[P_2W_5O_{23}] \cdot 7H_2O$, который снова использовали в синтезе $Li_7[\gamma-PW_{10}O_{36}] \cdot 7H_2O$. Выход 54%.

	W	P	O	Li
Найдено, %:	70.57;	1.15;	26.46;	1.82.
Для $Li_7PW_{10}O_{43}H_{14}$ вычислено, %:	70.59;	1.18;	26.42;	1.79.

Элементный анализ выполнен в Аналитическом центре ФИЦ ПХФ и МХ РАН на CHNOS-анализаторе Vario El (Германия), Co, W, P, Li — на атомно-абсорбционном спектрометре AAS-3 VEB Feinmesszeug-fabrik (Германия).

РСА. Рентгенодифракционный эксперимент проводили на CCD-дифрактометре Agilent XCalibur с детектором EOS (Agilent Technologies UK Ltd, Англия [34]). Сбор, обработку данных, определение и уточнение параметров элементарной ячейки выполняли в программе CrysAlis PRO (Agilent Technologies UK Ltd, Англия). Структурные исследования в полном объеме проводили при температуре $100^\circ C$. Кристаллическая структура была расшифрована прямым методом с последующей серией синтезов Фурье. Позиции и температурные факторы всех атомов, за исключением Li, уточняли в изотропном, а затем в анизотропном приближении полноматричным методом наименьших квадратов. Позиции атомов водорода молекулы воды были выявлены из разностных синтезов и уточнены с наложением ограничений на длины связей и тепловые параметры. Все расчеты выполнены с использованием комплекса программ SHELXTL 6.14 [35]. Параметры элементарной ячейки кристаллов и основные кристаллографические данные представлены в табл. 1, координаты атомов и их эквивалентные изотропные смещения — в табл. 2, основные длины связей — в табл. 3.

Спектр ЯМР ^{31}P гетерополианиона $Li_7[\gamma-PW_{10}O_{36}] \cdot 7H_2O$ (1) снимали на спектрометре JEOL 400 ECX при 300 K в капилляре диаметром 5 мм в D_2O/H_2O в натрий-фосфатном буфере (pH 8) относительно эталона сравнения — 85%-ной H_3PO_4 .

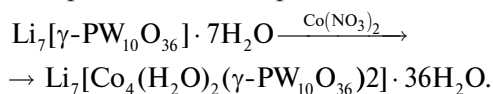
Таблица 1. Основные кристаллографические данные и параметры кристаллической решетки комплекса $\text{Li}_7[\gamma\text{-PW}_{10}\text{O}_{36}] \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (1)

Параметр	Значение
Брутто-формула	$\text{Li}_7\text{W}_{10}\text{P}_2\text{O}_{43}\text{H}_{14}$
M	7677.6
t , °C	100
λ , Å	0.71069
Сингония	Ромбическая
Пр. гр.	$P21212$
a , Å	12.401(3)
b , Å	18.948(4)
c , Å	9.636(2)
V , Å ³	2264(10)
Z	2
μ , мм ⁻¹	24.431
$F(000)$	1740
Размер кристалла, мм	$0.38 \times 0.32 \times 0.2$
Область сбора данных по θ , град	$4 < 2\theta < 55$
Общее число отражений	2952
Число независимых отражений	866
Число отражений с $I > 3\sigma(I)$	2665
GOOF по F_2	1.092
R -факторы по $[I > 3\sigma(I)]$	$R_1 = 0.047$, $wR_2 = 0.054$
R -факторы по всем отражениям	$R_1 = 0.053$, $wR_2 = 0.058$
Остаточная электронная плотность (min/max), eÅ ⁻³	1.4/1.8

$$^a R = \sum \|F_0\| - \|F_c\| / \sum \|F_0\|. \quad ^b R_w = \left[\sum W(F_0^2 - F_c^2)^2 / \sum W(F_0^2) \right]^{1/2}.$$

Синтез четырехъядерного комплекса кобальта с полиоксвольфрамом лития $\text{Li}_7[\text{Co}_4(\text{H}_2\text{O})_2(\gamma\text{-PW}_{10}\text{O}_{36})_2] \cdot 36\text{H}_2\text{O}$ (2).

Ниже приведена схема реакции:



Навеску 0.232 г (0.39 ммоль) $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ растворяли в 20 мл 0.1 М натрий-фосфатного буферного раствора (рН 8) и при энергичном перемешивании добавляли 1 г (0.78 ммоль) $\text{Li}_7[\gamma\text{-PW}_{10}\text{O}_{36}] \cdot 7\text{H}_2\text{O}$. Смесь нагревали при 80°C в течение 2 ч. После нагревания рабочий раствор дополнительно перемешивали ~15 мин и оставляли медленно испаряться при комнатной температуре. Через неделю образовывались фиолетовые кристаллы. Выход 54%.

	Co	W	P	O	Li
Найдено, %:	4.56;	70.64;	1.16;	2.77;	0.93.
Для $\text{Li}_7\text{Co}_4\text{P}_2\text{W}_{20}\text{O}_{110}\text{H}_{76}$ вычислено, %:	4.53;	70.62;	1.18;	2.73;	0.93.

Комплекс был исследован методами ИК- и электронной спектроскопии, термостабильность — с помощью термогравиметрического анализа. ИК-спектры записывали на ИК-Фурье-спектрометре PerkinElmer SpectrumTwo (США), оснащенный приставкой НПВО, в диапазоне 350–8000 см⁻¹. Отнесение полос выполняли на основании данных работы [36]. Электронный спектр поглощения комплекса снимали на приборе Specord M-40 (Carl Zeiss, Германия) в диапазоне длин волн 200–800 нм в 0.1 М натрий-фосфатном буферном растворе (рН 8) в кварцевой кювете ($l = 1$ см). Термогравиметрический анализ (ТГА)

Таблица 2. Координаты атомов и эквивалентные изотропные смещения $\text{Li}_7[\gamma\text{-PW}_{10}\text{O}_{36}] \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (1)

Атом	x	y	z	$U_{\text{экв}}$
O(1)	0.091(2)	−0.0252(9)	0.415(2)	0.5(3)
O(2)	0.0389(2)	0.0624(9)	0.224(2)	0.7(3)
O(3)	0.148(2)	−0.0404(9)	0.667(2)	0.6(3)
O(4)	0.050(2)	0.0831(8)	0.622(2)	0.3(3)
O(5)	0.303(2)	−0.0063(11)	0.492(2)	1.4(4)
O(6)	0.198(2)	0.1050(10)	0.425(2)	1.0(3)
O(7)	0.267(2)	0.0910(10)	0.691(2)	1.1(3)
O(8)	0.229(2)	−0.1327(9)	0.492(2)	0.8(3)
O(9)	0.032(2)	−0.1641(10)	0.420(2)	1.0(3)
O(10)	0.0949(2)	−0.1885(10)	0.689(2)	1.1(3)
O(11)	0.256(2)	0.0119(10)	0.221(2)	1.3(4)
O(12)	0.176(2)	−0.1261(10)	0.227(2)	0.9(3)
O(13)	0.391(2)	−0.1023(10)	0.297(2)	1.3(3)
O(14)	0.115(2)	0.1691(9)	0.215(2)	0.8(3)
O(15)	0.189(2)	0.0938(10)	0.0219(2)	1.3(4)
O(16)	0.340(2)	0.1488(10)	0.207(2)	1.4(4)
O(17)	0.035(2)	−0.1552(11)	0.023(2)	1.3(4)
O(18)	0.087(2)	−0.2592(10)	0.206(2)	1.2(3)
O–W(1)	0.165(2)	0.2437(11)	0.528(2)	1.6(4)
O–W(2)	0.464(3)	0.1270(16)	−0.022(3)	3.9(7)
O–W(3)	0.262(3)	−0.1926(16)	−0.102(3)	3.8(6)
O–W(4)	0.4900	0.0000	0.693(7)	6.8(15)
W(1)	0.18931(9)	0.04730(6)	0.5747(1)	0.00071(6)
W(2)	0.08606(10)	−0.12174(6)	0.5740(1)	0.00079(6)
W(3)	0.27025(10)	−0.07075(6)	0.3393(1)	0.00099(6)
W(4)	0.20994(10)	0.10710(6)	0.2004(1)	0.00097(6)
W(5)	0.04016(10)	−0.17320(6)	0.1986(1)	0.00116(7)
P	0.0000	0.0000	0.319(1)	0.8(2)
Li(1)	0.0000	0.0000	−0.0815(3)	0.0055(5)
Li(2)	0.1440(2)	0.2269(1)	−0.1588(2)	0.0274(4)
Li(3)	0.3359(2)	−0.0326(1)	−0.0857(3)	0.00409(5)
Li(4)	0.4319(2)	0.1721(1)	0.4981(2)	0.00212(4)

 Таблица 3. Основные длины связей (d) в структуре $\text{Li}_7[\gamma\text{-PW}_{10}\text{O}_{36}] \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (1)

Связь	d , Å	Связь	d , Å
P–O(1)	1.536(12)	W(3)–O(13)	1.689(13)
P–O(2)	1.569(12)	W(4)–O(2)	2.291(12)
W(1)–O(1)	2.392(11)	W(4)–O(6)	2.144(13)
W(1)–O(3)	1.951(11)	W(4)–O(11)	1.903(13)
W(1)–O(4)	1.885(12)	W(4)–O(14)	1.952(12)
W(1)–O(5)	1.911(14)	W(4)–O(15)	1.746(13)
W(1)–O(6)	1.827(12)	W(4)–O(16)	1.769(14)
W(1)–O(7)	1.693(13)	W(5)–O(2)	2.320(12)
W(2)–O(1)	2.393(11)	W(5)–O(9)	2.151(13)
W(2)–O(3)	1.957(11)	W(5)–O(12)	1.933(13)
W(2)–O(4)	1.912(12)	W(5)–O(14)	1.949(13)
W(2)–O(8)	1.943(13)	W(5)–O(17)	1.719(13)
W(2)–O(9)	1.804(13)	W(5)–O(18)	1.724(12)
W(2)–O(10)	1.701(12)	Li(1)–O(2)	3.122(12)
W(3)–O(5)	1.944(13)	Li(1)–O(3)	3.136(12)
W(3)–O(8)	1.947(12)	Li(1)–O(4)	3.218(11)
W(3)–O(11)	1.938(13)	Li(1)–O(15)	3.065(14)
W(3)–O(12)	0.904(12)	Li(1)–O(17)	3.134(13)

проводили на синхротронном аналитическом анализаторе Netzsch STA 449F5 (Германия).

Кинетику выделения O_2 в фотохимической реакции регистрировали на вакуумной стеклянной установке с помощью калибровочного манометра. В качестве источника света использовали ртутную лампу сверхвысокого давления ДРШ-1000. Для выделения нужной длины волны применяли светофильтр с $\lambda = 450$ нм. Интенсивность света I_0 определяли с помощью ферриоксалатного актинометра в тех же условиях, в которых проводили фотолиз исследуемых образцов ($I_0 = 1.9 \times 10^{-7}$ моль/с) [37]. Квантовый выход фотогенерированного O_2 определяли по формуле: $\Phi = W_0/I_0$, где W_0 – начальная скорость образования O_2 . Перед облучением в кварцевый реактор, защищенный от света алюминиевой фольгой, загружали растворы акцептора электронов (персульфата натрия $Na_2S_2O_8$), фотосенсибилизатора (*трис*(2,2'-бипиридил)дихлоррутений(II)гексагидрата $(bpy)_3RuCl_2 \cdot 6H_2O$) и комплекса $Li_7[Co_4(H_2O)_2(\gamma-PW_{10}O_{36})] \cdot 36H_2O$, быстро продували азотом “ос. ч.”, дегазировали в вакууме и облучали. После каждого облучения количество O_2 определяли с помощью калибровочного манометра. Газообразные продукты реакций собирали в масс-спектрометрическую ампулу, соединенную с реактором, и анализировали на масс-спектрометре МИ-1201 (ООО “Селми”, Россия).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 представлена кристаллическая структура литийвольфрамфосфата $Li_7[\gamma-PW_{10}O_{36}] \cdot 7H_2O$ (1). Гетерополианион на-

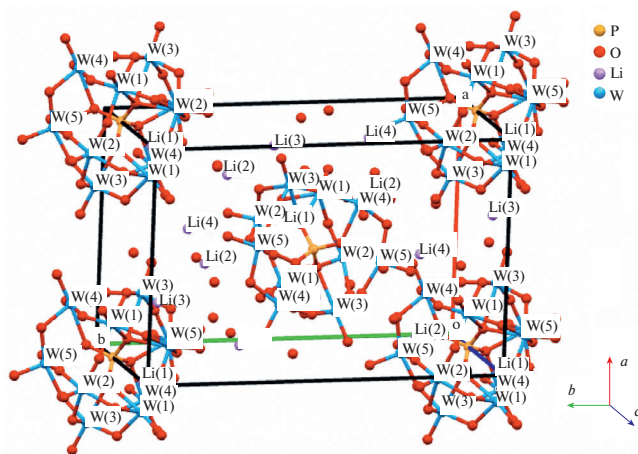


Рис. 1. Кристаллическая структура гетерополианиона $Li_7[\gamma-PW_{10}O_{36}] \cdot 7H_2O$.

ходится на двойной кристаллографической оси и ограничен с обоих концов катионом $Li^+(1)$. Из рисунка видно, что в элементарную ячейку входят две молекулы гетерополианиона 1, включающие литиевый катион $Li^+(1)$. Его асимметричная часть составляет половину аниона. В асимметричную часть структуры входят атом P, который находится на оси второго порядка, пять атомов W в общем положении, атом Li(1) находится на оси второго порядка, остальные атомы – Li(2), Li(3), Li(4) – в общем положении. На рисунке видны также атомы O, находящиеся в общем положении, а также четыре молекулы H_2O , три из которых находятся в общем положении, а одна – в частном. Основные длины связей приведены в табл. 3. Длины связей P–O мало отличаются: P–O(1) 1.536 Å, P–O(2) 1.569 Å, а расстояния W–O изменяются значительно: W(1)–O(1) 2.393 Å, а W(5)–O(17) 1.717 Å.

Изученная в работе структура может быть получена из структуры Кеггина удалением в двух триплетах части вершин и ребер у пары связанных по ребру октаэдров WO_6 с сохранением общего ребра и последующим поворотом триплетов W_3O_{13} на угол 60° . Удаление части атомов уменьшает электростатическое отталкивание, чем и объясняется стабильность структуры $PW_{10}P_{36}$.

Указанная вольфрамфосфатная структура соединения 1 сохраняется в растворе, так как раствор $Li_7[\gamma-PW_{10}O_{36}] \cdot 7H_2O$ проявляет один ^{31}P -резонанс (химический сдвиг $\delta = -13.2$ м.д., рис. 2), по-видимому, соль в растворе образует только один вид. Мы полагаем, что структура 1 сохраняется в растворе в течение длительного времени. Это связано, очевидно, с образованием ионных пар. Эффект противокатиона Li^+ в растворе очень важен в реакции фотохимического окисления воды с образованием O_2 .

При взаимодействии $Li_7[\gamma-PW_{10}O_{36}] \cdot 7H_2O$ (1) с $Co(NO_3)_2$ образуется четырехъядерный комплекс кобальта с вольфрамфосфатными лигандами и Li^+ с противокатионами $Li_7[Co_4(H_2O)_2(\gamma-PW_{10}O_{36})_2] \cdot 36H_2O$ (2), в котором тетракобальтовое ядро содержит гидроксильные группы и окружено двумя вольфрамфосфатными лигандами. Комплекс изучен методами ИК- и электронной спектроскопии, его состав – с помощью элементного анализа, а термостабильность – с применением ТГА.

В ИК-спектре комплекса (рис. 3) присутствуют следующие асимметричные частоты колеба-

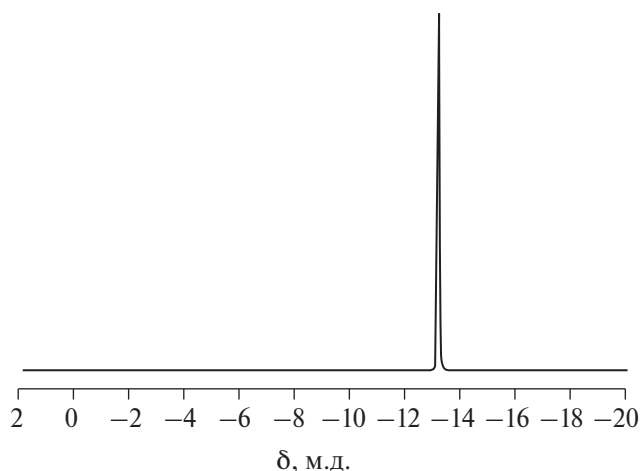


Рис. 2. Спектр ЯМР ^{31}P $\text{Li}_7\text{PW}_{10}\text{O}_{36}$ ($\text{H}_2\text{O}/\text{D}_2\text{O}$, 400 МГц) в натрий-фосфатном буферном растворе, pH 8, 25°C, химический сдвиг (δ) относительно эталона сравнения – 85%-ной H_3PO_4 составляет –13.2 м.д.

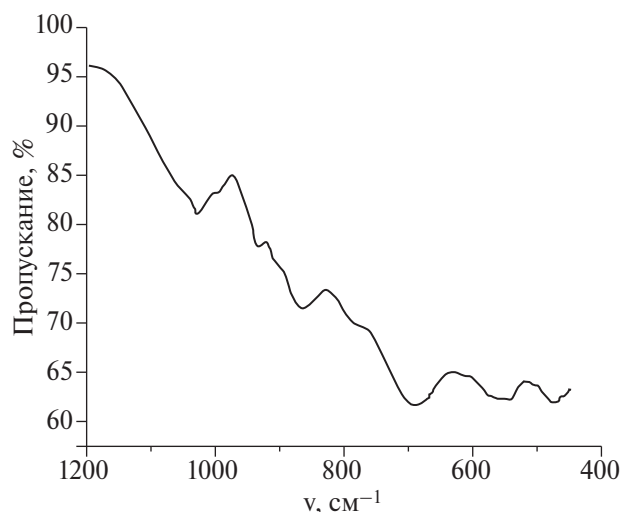


Рис. 3. ИК-спектр четырехъядерного комплекса кобальта $\text{Li}_7[\text{Co}_4(\text{H}_2\text{O})_2 \cdot (\gamma\text{-PW}_{10}\text{O}_{36})_2] \cdot 36\text{H}_2\text{O}$.

ний ($\nu_{\text{ас}}$, см^{-1}): (P–O) 1027, 994 (плечо), (W=O) 935, 910 (плечо), (W–O–W) $_{\text{угл}}$ 865, 783 (плечо), (W–O–W) $_{\text{конц}}$ 689, (Co–O) 556, (Co–O–Co) 476, а также $\nu_{\text{ас}}$ (OH) 3000–3600, δ (OH) 1600–1650, принадлежащие молекулам H_2O (на рисунке не показаны).

Электронный спектр поглощения (рис. 4), полученный в 0.1 М натрий-фосфатном буферном растворе (pH 8), показывает $d-d$ -переход с лиганда на металл в видимой области на длине волны $\lambda = 580$ нм (коэффициент молярной экстинкции $\epsilon_{580} = 330 \text{ М}^{-1} \text{ см}^{-1}$). По данным ТГА, комплекс является термостабильным до 500°C. При нагревании образца от 35 до 500°C со ско-

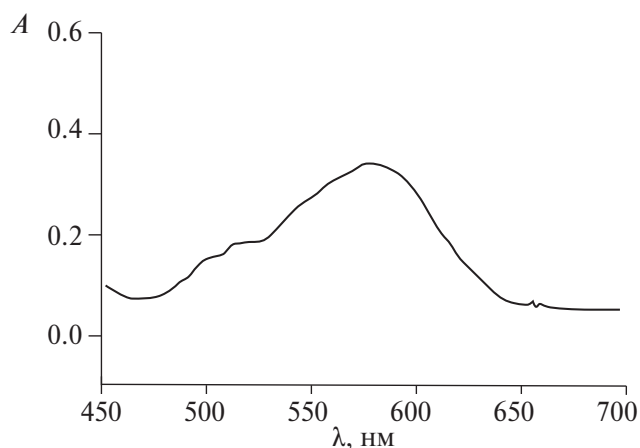


Рис. 4. Электронный спектр поглощения комплекса $\text{Li}_7[\text{Co}_4(\text{H}_2\text{O})_2 \cdot (\gamma\text{-PW}_{10}\text{O}_{36})_2] \cdot 36\text{H}_2\text{O}$ (500 мкмоль) при $\lambda = 580$ нм в 0.1 М натрий-фосфатном буферном растворе, pH 8, толщина кюветы $l = 1$ см.

ростью 5 град/мин наблюдается потеря массы 15.32%, остаточная масса составляет 84.68% (рис. 5, кривая 1), что соответствует испарению ~ 36 молекул H_2O . ДТГ (рис. 5, кривая 2) показывает эндотермический пик при температуре 80°C, который соответствует десорбции молекул кристаллизационной воды.

Четырехъядерный комплекс кобальта $\text{Li}_7[\text{Co}_4(\text{H}_2\text{O})_2(\gamma\text{-PW}_{10}\text{O}_{36})_2] \cdot 36\text{H}_2\text{O}$ (Li_7Co_4) (2) оказался не только стабильным, но и активным гомогенным катализатором реакции фотохимического окисления воды с образованием O_2 в присутствии акцептора электронов $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ и фотосенсибилизатора (bpy) $_3\text{RuCl}_2$ при облучении видимым светом ($\lambda = 450$ нм). На рис. 6

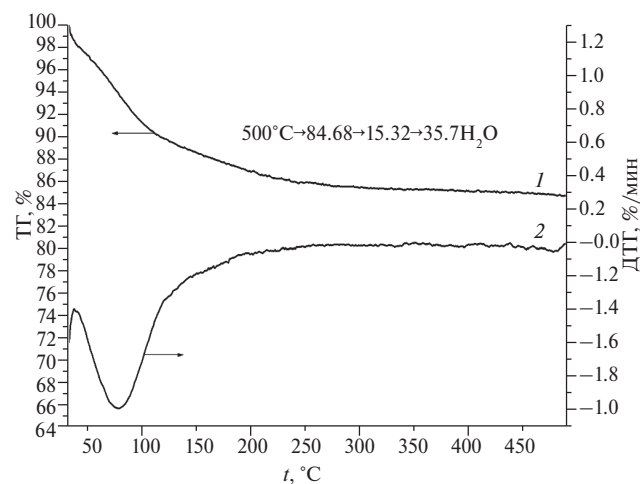


Рис. 5. Кривые термогравиметрического анализа комплекса $\text{Li}_7[\text{Co}_4(\text{H}_2\text{O})_2 \cdot (\gamma\text{-PW}_{10}\text{O}_{36})_2] \cdot 36\text{H}_2\text{O}$ в атмосфере азота: 1 – ТГ; 2 – ДТГ. Скорость нагрева 5 град/мин.

Таблица 4. Число оборотов катализатора (TON), химический выход O_2 (Q), и квантовый выход фотогенерированного кислорода (Φ_{O_2}) в гомогенной каталитической системе окисления воды

Катализатор	TON	Q	Φ_{O_2}
Li_7Co_4	330	0.66	0.46
$Li_{10}Ru_4$	268	0.54	0.3
$Rb_8K_2Ru_4$	189	0.38	0.09

Примечание. $TON = nO_2/[kat]$, $Q = 2nO_2/[Na_2S_2O_8]$, $\Phi_{O_2} = W_0/I_0$, где W_0 — начальная скорость выделения кислорода, I_0 — интенсивность света ($I_0(450\text{ нм}) = 1.9 \times 10^{-7}$ моль/с).

приведены кинетические кривые выделения O_2 в присутствии разных катализаторов и противокатионов. На эффективность катализатора влияют как природа переходного металла и его лигандное окружение, так и противокатионы. Кинетика реакции образования кислорода, катализируемая 4-ядерным комплексом рутения с Rb^+ — противокатионом $Rb_8K_2[Li_4(Ru_4(\mu-O)_4(\mu-OH)_2(H_2O)_4)(\gamma-SiW_{10}O_{36})_2] \cdot 25H_2O$ (Rb_8Ru_4) (кривая 3), прекращается через ~ 30 мин, т.е. происходит разрушение катализатора с образованием оксосоединения рутения в более высокой степени окисления (Ru_4O_8), которое быстро превращается в RuO_2 , оседающий на стенках реактора в виде черни, что не наблюдали на катализаторах с Li^+ -противокатионами

(кривые 1, 2). На литиевых катализаторах (кривые 1, 2) кислород продолжает выделяться, но с меньшей скоростью, т.е. Li^+ -катион стабилизирует тетрарутениеовое и тетракобальтовое ядра. Из рис. 6 видно, что скорость образования O_2 на катализаторе Li_7Co_4 выше (частота оборотов катализатора за секунду $TOF = 0.1$ мкмоль/с) по сравнению с рутениевыми катализаторами (0.06 и 0.027 мкмоль/с соответственно). В табл. 4 продемонстрирована активность катализаторов.

Реакция окисления воды с Li^+ -противокатионами с образованием кислорода может продолжаться длительное время. Так, на катализаторе $Li_{10}[Li_4(Ru_4(\mu-O)_4(\mu-OH)_2(H_2O)_4)(\gamma-SiW_{10}O_{36})_2] \cdot 10H_2O$ ($Li_{10}Ru_4$) (кривая 2) реакция продолжается 24 ч, достигая высокой эффективности: выход O_2 $Q = 92\%$, число оборотов катализатора $TON = 475$, квантовый выход $\Phi_{O_2} = 30\%$ [31].

Изучение механизма действия противокатионов Ru^+ и Li^+ в четырехъядерных комплексах Ru (рис. 6, кривые 2, 3) методом цикловольтамперометрии показало, что редокс-потенциал катализатора $Li_{10}Ru_4$ выше ($E_{1/2} = 1012$ мВ), чем катализатора Rb_8Ru_4 ($E_{1/2} = 973$ мВ), что согласуется с полученными кинетическими данными, приведенными на рис. 6 [38]. Мы полагаем, что высокая эффективность исследуемого катализатора Li_7Co_4 связана с его более высоким редокс-потенциалом по сравнению с катализатором Rb_8Ru_4 .

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Из полученных данных следует, что Li^+ -противокатион играет существенную роль в катализе фотохимической реакции окисления воды с образованием O_2 в ИФС.

Использование в настоящей работе доступного недорогого переходного металла кобальта и Li^+ -противокатионов в синтезе четырехъядерного комплекса $Li_7[Co_4(H_2O)_2(\gamma-PW_{10}O_{36})_2] \cdot$

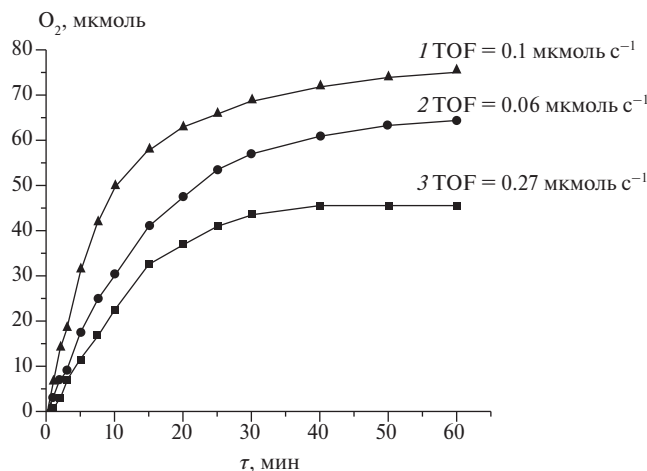


Рис. 6. Кинетика образования кислорода в фото-каталитической системе в присутствии катализаторов: 1 — $Li_7[Co_4(H_2O)_2(\gamma-PW_{10}O_{36})_2] \cdot 36H_2O$ (Li_7Co_4), 2 — $Li_{10}[Li_4(Ru_4(\mu-O)_4(\mu-OH)_2(H_2O)_4)(\gamma-SiW_{10}O_{36})_2] \cdot 10H_2O$ ($Li_{10}Ru_4$), 3 — $Rb_8K_2[Li_4(Ru_4(\mu-O)_4(\mu-OH)_2(H_2O)_4)(\gamma-SiW_{10}O_{36})_2] \cdot 25H_2O$ ($Rb_8K_2Ru_4$). Условия: лампа ДРШ-1000, светофильтр $\lambda = 450$ нм, $d_{\text{кварц. реактора}} = 4$ см, $V_p = 48$ мл, 1 мМ $[Ru(bpy)_3]^{2+}$, 5 мМ $Na_2S_2O_8$, 5 мкМ катализатора. 1 — 80 мМ натрий-фосфатный буфер; 2 — 80 мМ натрий-фосфатный буфер; 3 — 3 М H_2SO_4 .

· 36H₂O позволило получить более эффективный катализатор фотохимической реакции окисления воды с образованием O₂ по сравнению с рутениевым аналогом.

Этот катализатор фотохимического окисления воды последнего поколения можно рассматривать как неорганическую функциональную химическую модель холофермента, в котором ПОМ-лиганды играют роль апофермента, т.е. белковой части фермента, к которому прикреплен кофермент — кластер переходного металла.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена в рамках государственного задания (FFSG-2024- 0004) с использованием оборудования Аналитического центра коллективного пользования ФИЦ ПХФ и МХ РАН.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Pope M. T. // Polyoxo Anions: Synthesis and Structure. In Comprehensive Coordination Chemistry II: Transition Metal Groups 3–6. N.Y.: Elsevier Science, 2004. V. 4. Ch. 4.09. P. 635.
2. Hill C. L. // Chem. Rev. 1998. V. 98. № 1.
3. Hill C. L. // Polyoxometalates: Reactivity in Comprehensive Coordination Chemistry II: Transition Metal Groups 3–6. N.Y.: Elsevier Science, 2004. V. 4. Ch. 4.10. P. 679.
4. Polyoxometalate Chemistry: From Topology via Self – Assembly to Applications / Eds. Pope M. T., Müller A. Kluwer: Dordrecht, 2001.
5. Nishiyama Y., Nakagawa Y., Mizuno N. // Angew. Chem. Int. Ed. 2001. V. 40. P. 3639. [https://doi.org/10.1002/1521-3773\(20011001\)40:19<3639:AID-ANIE3639>3.0.CO;2-0](https://doi.org/10.1002/1521-3773(20011001)40:19<3639:AID-ANIE3639>3.0.CO;2-0)
6. Kozhevnikov J. V. // Catalysis by Polyoxometalates. Chichester: John Wiley and Sons, 2002. ISBN: 0471623814
7. Корнев В. С., Сухих Т. С., Соколов М. Н. // Изв. Акад. наук. Сер. Хим. 2023. Т. 72. № 1. С. 158.
8. Корнев В. С., Абрамов П. А., Соколов М. Н. // Журн. неорган. химии. 2022. Т. 67. № 11. С. 1575. <https://doi.org/10.31857/S0044457X22100324>.
9. Ткаченко О. П., Газаров Р. А., Кустов Л. М. // Журн. физ. химии. 2021. Т. 95. № 8. С. 1180. <https://doi.org/10.31857/S004445721080264>
10. Keggin J. F. // Proc. R. Soc. Lond. A. 1934. V. 144. P. 75. <http://doi.org/10.1098/rspa.1934.0035>
11. Kärkäs M. D., Verho O., Jonston E. V., Åkermark B. // Chem. Rev. 2014. V. 114. P. 11863. <https://doi.org/10.1021/cr400572>.
12. Geletii Y. V., Botar B., Kogerler P. et al. // Angew. Chem. Int. Ed. 2008. V. 47. № 21. P. 3847. <https://doi.org/10.1002/anie.200705652>.
13. Sartorel A., Carraro M., Scorrano G. et al. // J. Am. Chem. Soc. 2008. V. 130. P. 5006. <https://doi.org/10.1021/ja0778371>
14. Geletii Y. V., Huan Z., Hou Y. et al. // J. Am. Chem. Soc. 2009. V. 131. P. 7522. <https://doi.org/10.1021/ja901373m>
15. Toma F. M., Sartorel A., Iurlo M. et al. // Nat. Chem. 2010. V. 2. P. 826. <https://doi.org/10.1038/nchem.761>
16. Besson C., Huang Z., Geletii Y. V. et al. // Chem. Commun. 2010. V. 46. P. 2784. <https://doi.org/10.1039/B926064A>
17. Murakami M., Hong D., Suenobu T. et al. // J. Am. Chem. Soc. 2011. V. 133. P. 11605. <https://doi.org/10.1021/ja2024965>
18. Zhu G., Geletii Y. V., Kogerler P. et al. // Dalton Trans. 2012. V. 41. P. 2084. <https://doi.org/10.1039/C1DT11211B>
19. Lv H., Geletii Y. V., Zhao C. et al. // Chem. Soc. Rev. 2012. V. 41. P. 7572. <https://doi.org/10.1039/C2CS35292C>
20. Sartorel A., Bonchio M., Campagna S. et al. // Chem. Soc. Rev. 2014. V. 42. P. 2262. <https://doi.org/10.1039/c2cs35287g>
21. Vickers J. W., Lv H., Sumliner J. M. et al. // J. Am. Chem. Soc. 2013. V. 135. P. 14110. <https://doi.org/10.1021/ja4024868>
22. Sumliner J. M., Lv H., Fielden J. et al. // Eur. J. Inorg. Chem. 2014. P. 635. <https://doi.org/10.1002/ejic.201800578>
23. Vickers J. W., Sumliner J. M., Lv H. et al. // Phys. Chem. Chem. Phys. 2014. V. 16. P. 11942. <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/ja5045488>
24. Han X.-B., Zhang Z.-M., Zhang T. et al. // J. Am. Chem. Soc. 2014. V. 136. P. 5359. <https://doi.org/10.1021/ja41886e>
25. Hurst J. K. // Science. 2010. V. 328. P. 315. <https://doi.org/10.1126/science.1187721>
26. Yagi M., Kaneko M. // Chem. Rev. 2001. V. 101. P. 21. <https://doi.org/10.1021/cr9801081>
27. Sens C., Romero I., Rodriguez M. et al. // J. Am. Chem. Soc. 2004. V. 126. P. 7798. <https://doi.org/10.1021/ja0486824>
28. Suess-Fink G. // Angew. Chem. Int. Ed. 2008. V. 47. P. 5888. <https://doi.org/10.1002/anie.200801121>

29. Gersten S.W., Samuels G.J., Meyer T.J. // J. Am. Chem. Soc. 1982. V. 104. P. 4029.
<https://doi.org/10.1021/ja00378a053>
30. Шматко Н.Ю., Джабиева З.М. Химическое моделирование фермента, окисляющего воду в фотосистеме II. Фотокаталитические преобразователи солнечной энергии в энергию химических топлив. 76 с. LAP LAMBERT Academic Publishing. Saarbrücken, 2012. ISBN: 978-3-659-29482-2
31. Джабиева З.М., Якуткина О.В., Джабиев Т.С., Шилов А.Е. // Кинетика и катализ. 2014. Т. 55. № 4. С. 117.
<https://doi.org/10.7868/S0453881114040030>
32. Джабиева З.М., Ткаченко В.Ю., Джабиев Т.С. // Химия высоких энергий. 2017 Т. 51. № 3. С. 230.
<https://doi.org/10.7868/S0023119317030056>
33. Domaille P.I. // Inorg. Synth. 1990. V. 27. P. 96.
<https://link.springer.com/book/10.1007/0-306-47625-8>
34. Agilent. CrysAlis PRO. Agilent Technologies UK Ltd. Yarnton, Oxfordshire, 2011.
35. Sheldrick G.M. SHELXTL. V. 6.14, Structure Determination Software Suite, Bruker AXS. Wisconsin: Madison, 2000.
36. Накамото К. Инфракрасные спектры неорганических и координационных соединений. М.: Мир, 1966. 411 с.
37. Hatchard C.G., Parker C.A. // Proc. R. Soc. London, Ser. A. 1956. V. 235. № 1203. P. 518.
38. Джабиев Т.С. // Матер. Всерос. школы-конф. “Фотокатализ – от фундаментальных исследований до практического применения”. Новосибирск, 6–7 октября, 2022.

NEW LITHIUM TUNGSTOPHOSPHATE COMPLEX. SYNTHESIS, CRYSTAL STRUCTURE. CATALYTIC PROPERTIES OF A TETRANUCLEAR COBALT COMPLEX WITH TUNGSTENPHOSPHATE LIGANDS AND LITHIUM COUNTERCATION IN THE REACTION OF PHOTOCHEMICAL WATER OXIDATION IN ARTIFICIAL PHOTOSYNTHESIS

Z. M. Dzhabieva^a, G. V. Shilov^a, L. V. Avdeeva^a, T. A. Savinykh^a, T. S. Dzhabiev^{a,*}

^aFederal Research Center for Problems of Chemical Physics and Medical Chemistry of the Russian Academy of Sciences, Chernogolovka, Russia

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

Polyoxotungstophosphate complex $\text{Li}_7[\gamma\text{-PW}_{10}\text{O}_{36}] \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ was synthesized. Structure was studied by the X-ray method. Rhombic crystals, space group P21212, $a = 12.401(3)$, $b = 18.948(4)$, $c = 9.636(2)$ Å, $V = 2265$ Å³, $Z = 2$ (the heteropolyanion sits on a crystallographic twofold axis), $\lambda = 0.71069$ Å. The complex is thermostable. The interaction of $\text{Li}_7\text{W}_{10}\text{PO}_{36}$ with $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ forms a tetranuclear complex $\text{Co}(\text{II}) \text{Li}_7[\text{Co}_4(\text{H}_2\text{O})_2(\gamma\text{-PW}_{10}\text{O}_{36})_2] \cdot 36\text{H}_2\text{O}$ – an effective catalyst for the water oxidation to O_2 . The number of turns of the catalyst is $\text{TON} = 330$, the quantum yield of photogenerated oxygen is $\Phi_{\text{O}_2} = 0.46$.

Keywords: polyoxometallates, ligand, cobalt, catalyst, artificial photosynthesis, efficiency