

КИЇВСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
ІМЕНІ ТАРАСА ШЕВЧЕНКА



Хімічний факультет
Кафедра неорганічної хімії
Спеціалізація «Неорганічна хімія»
Кваліфікаційна робота
Мехкова Катерина Костянтинівна

**ГІБРИДНІ СПОЛУКИ НА ОСНОВІ ПОЛІОКСОВАНАДАТІВ З
КОМПЛЕКСАМИ 3d МЕТАЛІВ ЯК ПОТЕНЦІЙНІ КАТАЛІЗАТОРИ
ФОТОХІМІЧНОГО ОКИСНЕННЯ ВОДИ**

на здобуття освітнього ступеня «бакалавр»
спеціальність 102 «Хімія»
спеціалізація «Хімія природних сполук»
галузь знань 10 «Природничі науки»

Науковий керівник:
Маханькова В.Г., д.х.н.

Допустити до захисту:

завідувач кафедри, професор, д.х.н.

Слободяник М.С.

“ _____ ” _____ 2021 р.

Київ – 2021

ЗМІСТ

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ СКОРОЧЕНЬ ТА ПОЗНАЧЕНЬ	3
ВСТУП	4
РОЗДІЛ 1. ЛІТЕРАТУРНИЙ ОГЛЯД	6
1.1. Основні процеси, що відбуваються при «штучному фотосинтезі». Гібридні сполуки на основі комплексів перехідних металів у реакціях фотохімічного розкладу води	6
.....	
1.2 Синтез гібридних сполук на основі поліоксованадатів	12
.....	
РОЗДІЛ 2. МЕТОДИКА ЕКСПЕРИМЕНТУ, ВИХІДНІ РЕЧОВИНИ ТА МЕТОДИ	19
.....	
2.1. Вихідні речовини та методи дослідження	19
2.2. Загальна методика експерименту	19
.....	
РОЗДІЛ 3. ДОСЛІДЖЕННЯ ВЗАЄМОДІЇ В СИСТЕМАХ {M} – V ₂ O ₅ – NH ₄ OAc – L – H ₂ O (L – АМІНОКИСЛОТИ)	21
3.1. Дослідження взаємодії в системах, що містять гліцин та аланін	21
..	
3.2 Дослідження взаємодії в системах, що містять фенілгліцин та фенілаланін	22
.....	
ВИСНОВКИ	29
.....	
ПЕРЕЛІК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ	30
.....	

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ СКОРОЧЕНЬ ТА ПОЗНАЧЕНЬ

HAla	– аланін
bpy	– 2,2'-дипіридил
dmf	– диметилформамід
en	– етилендіамін
HGly	– гліцин
H α -Ala	– α -аланін
H β -Ala	– β -аланін
HphAla	фенілаланін
HphGly	фенілгліцин
Solv	– розчинник
TOF	– частота каталітичних обертів
TON	– число каталітичних обертів
ЕПР	– електронний парамагнітний резонанс
ІЧ	– інфрачервоний
HVE	– нормальний водневий електрод
OAc	– ацетат
ПОА	– поліоксоаніон
ПОМ	– поліоксометалат
ПОВ	поліоксованадат
РСтА	– рентгеноструктурний аналіз
ц.а.	– центральний атом
ЦВА	– циклічна вольтамперограма
ФС	– фотосистема

ВСТУП

У наш час більшість енергії, що використовується, отримують переважно за рахунок корисних копалин, таких як газ, нафта та вугілля. Хоча ці енергетичні ресурси прості у використанні, вони містять декілька недоліків: велике споживання O_2 , обмежений запас, високі викиди CO_2 , а також високий ризик забруднення навколишнього середовища. Тому йде пошук нових методів одержання енергії.

Одним з перспективних напрямків досліджень є використання відновлюваних джерел енергії. Використання сонячного світла, як невичерпного джерела енергії з потоком на рівні землі приблизно $1360 \text{ Вт} \cdot \text{м}^{-2}$, є привабливою альтернативою природному паливу. Так, одержання водню з води її каталітичним розкладом є варіантом штучного фотосинтезу з використанням аналогів фотосистеми II. Останні десятиліття проводиться пошук високоефективних каталізаторів, які можна буде використовувати у промисловому масштабі. Крім того, важливим є економічний аспект, а саме – необхідність відмовитись від сполук на основі металів платинової групи через їх високу вартість. Так, на сьогоднішній день відомо, що поліоксометалати та продукти їх розкладу та основі $3d$ -металів масово використовують в дослідженнях штучного фотосинтезу. У майбутньому це може бути використано для розробки оснащення, що забезпечуватиме добування водневого палива з води. Тому погляд вчених все частіше звертається до перехідних металів родини заліза, а саме до мангану і кобальту, оскільки каталізатори на їх основі виявились досить ефективними.

Основні методи отримання поліоксометалатів мангану та кобальту мають певні недоліки – потреба у складному устаткуванні, тривалий час синтезу тощо. Крім того, дані взаємодії досить чутливі до умов реакції: температури, співвідношення реагентів, кислотності середовища. Для деяких реакційних систем навіть невеликі варіювання можуть призвести до зниження виходів, утворення сумішей або навіть до невідтворюваності результатів. Щоб запобігти цьому, актуальним є пошук нових методів синтезу, що забезпечать високу

відтворюваність та виходи продуктів, з метою подальшого масштабування. Так, ефективним є використання методу самозбірки, а саме, окисного розчинення порошків металів та синтезу із використанням солей вихідних металів, що відбуваються в водних розчинах за невисоких (50–60 °C) температур. Це значно пришвидшує час синтезу та збільшує виходи продуктів.

Оскільки раніше вже було показано, що гібридні сполуки на основі комплексів Co та Mn з поліоксованадатами виявляють високу каталітичну активність в реакціях фотохімічного окиснення води, було запропоновано розширити коло таких сполук та вивчити їх електрохімічні властивості.

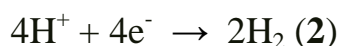
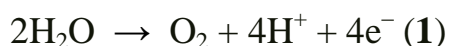
Мета дослідження – вивчення взаємодії порошків або солей металів (кобальту та мангану) з водними розчинами амінокислот (гліцин, аланін, фенілгліцин та фенілаланін) у присутності сполук ванадію; встановлення складу продуктів взаємодії та вивчення їх електрохімічної поведінки.

РОЗДІЛ 1

ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРИ

1.1. Основні процеси, що відбуваються при «штучному фотосинтезі». Гібридні сполуки на основі комплексів перехідних металів у реакціях фотохімічного розкладу води.

Новий підхід до використання енергії сонячного світла полягає у розробці фотохімічних процесів, здатних замінити існуючі методи на екологічно нешкідливі. Так, фотосинтез вуглеводів із CO₂ та води, що відбувається в природних біосистемах, є ідеальною моделлю для вивчення. Штучний фотосинтез розглядається як один з методів отримання водневого палива. Отримання водню в рамках штучного фотосинтезу можна розділити на два процеси, що є послідовними та взаємопов'язаними. Першою стадією є окиснення води з утворенням молекулярного кисню, протонів та електронів (1). Друга стадія – це відновлення утворених на першій стадії H⁺ з утворенням водню (2) згідно із рівняннями [1]:



Окиснення води кінетично складніше, ніж протонне відновлення. Система, що уможливує проходження наведених вище процесів, має складатися з трьох компонентів. Перший компонент – аналог хлорофільних мультимерів P₇₀₀ та P₆₈₀, що виконують функцію поглинання видимого світла та перетворення енергії збудженого стану в окисно-відновну енергію шляхом переносу заряду (рис. 1.1, а) [2] У якості синтетичних сенсibilізаторів широкого застосування набули комплекси на основі рутенію та церію, що мають головну перевагу перед молекулами хлорофілу – стійкість.

Другим компонентом в цій системі є функціональний аналог ферумвмісної гідрогенази. Головна її роль в цьому процесі – це перетворення протонів та

електронів, що утворилися під час окиснення води, на водень. Основною особливістю є те, що атоми феруму координують нехарактерні для живої природи ліганди CO та CN, які стабілізують ступень окиснення заліза +1. На рис. 1.1, б стрілкою вказано місце координації протону.

Третій компонент – функціональний аналог манган-кальцієвого кофактора – повинен виконувати роль донора електронів в системі штучного фотосинтезу (рис. 1.1, в). Електрони відриваються від молекул води, що координовані до активного центру фотосистеми II, одночасно з чим відбувається перетворення води в кисень, протони та електрони.

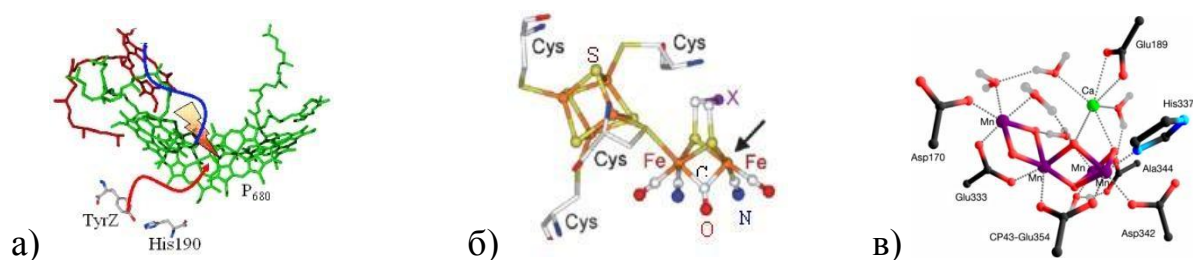


Рис. 1.1. Аналог хлорофільних мультимерів P680 ФС I та II (а);
аналог залізовмісної гідрогенази (б);
аналог манган-кальцієвого активного центра ФС II (в) [2]

Хоча про існування ФСII було відомо дуже давно, подробиці про її структуру були отримані лише у XXI столітті. Так, перші науковці, які займалися дослідженням її складу, запропонували кубоподібну структуру Mn_3CaO_4 або Mn_4CaO_4 [3]. У 2011 році були проведені дослідження, які ілюструють, що у структурі кожний четвертий атом марганцю зв'язаний з двома атомами кисню. Кисень, що виділяється, передбачає поетапне окиснення атомів окиснення мангану до Mn^{4+} та/або Mn^{5+} з утворенням високовалентних оксо-комплексів, до яких атоми кисню «приєднуються» для подальшого вивільнення молекул O_2 [4]. Роль редокс-неактивного кальцію досі не повністю зрозуміла. Швидше за все, кальцій діє як кислота Льюїса та координує молекули води, тим самим промотуючи взаємодію. Також, кальцій

може впливати на окисно-відновний потенціал кластеру марганцю. [5, 6, 7]. Крім того, було продемонстровано, що Ca^{2+} необхідний для утворення центру, що виділяє кисень [8, 9].

Механізм дії ФСII був предметом численних експериментальних та теоретичних досліджень, які наразі далекі від остаточного висновку.

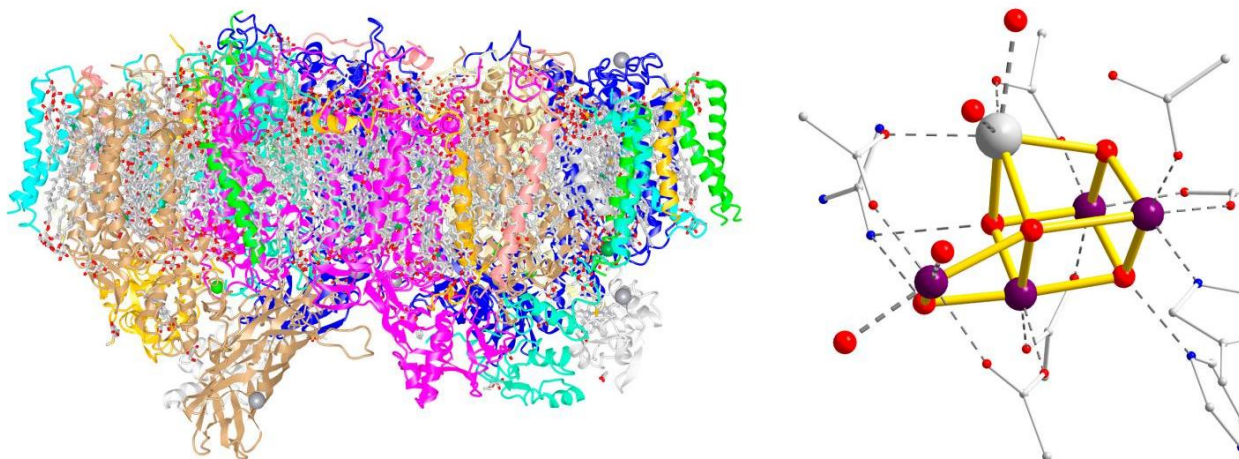
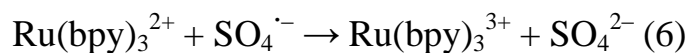
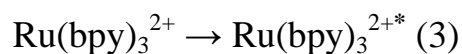


Рис. 1.2. Загальна структура та Mn_4CaO_4 у ФСII. Mn - фіолетовий; Ca - сірий; O - червоний; N - синій; C - сірий (маленькі кульки). Зв'язки M – O – M виділені жовтим кольором [10].

Оскільки відомо багато каталізаторів для проведення другої стадії – відновлення H^+ до молекулярного водню, більше уваги потребує пошук та розробка каталізаторів для проведення першої стадії – окиснення води.

Так, для мімікування ФСII як сенсibilізатор найчастіше у дослідженнях використовують комплекс рутенію(II) $[\text{Ru}(\text{bpy})_3](\text{ClO}_4)_2$ (bpy – 2,2'-біпіридил), а як акцептор електронів – персульфат натрію. Для створення близького до нейтрального (pH ~ 7) середовища застосовують буфери, найчастіше фосфатні або боратні. Ці компоненти дають можливість протіканню наступних реакцій, де K – каталізатор:



Схематичне зображення протікання вищезазначених реакцій узагальнено на рис. 1.3.

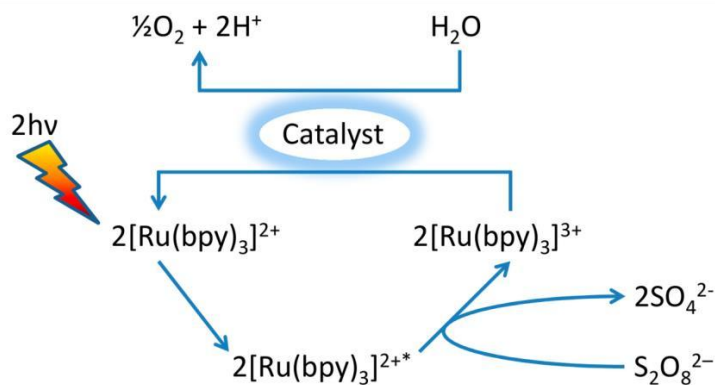


Рис. 1.3. Загальний механізм фотохімічного окиснення води $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ /каталізатор/ $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ [10] [10]

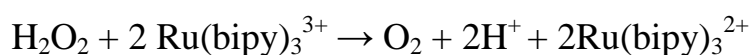
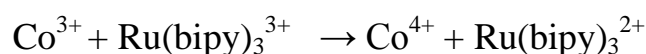
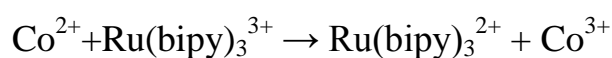
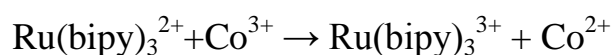
Важливим моментом є те, що для проходження реакції (5) потрібен потенціал близький 1,24 В (відносно НВЕ). При цьому значенні потенціалу відбувається перетворення $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{3+}/[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$. І саме реакція (5) забезпечує необхідний потенціал для розкладу води. Вона є ключовою та останньою на шляху до отримання водневого палива за участю протонів та електронів, що утворюються згідно (1).

Існує обмежена кількість систем, що здатні до фотохімічного окиснення води. Перші роботи стосовно каталітичного окиснення води були опубліковані у 1979 році групою радянських вчених під керівництвом Шилова [11]. Вченими було досліджено, що в присутності колоїдного MnO_2 сполуки на основі Ce^{4+} , $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{3+}$ та $\text{Fe}(\text{bpy})_3^{3+}$ здатні до виділення кисню з води. Потім були проведені інші дослідження, де було показано здатність MnO_2 каталізувати фотохімічне окиснення води в присутності фотосенсибілізатора $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{3+}$ та пірофосфату $\text{Mn}(\text{IV})$ в якості акцептора електронів.

Загалом, каталізатори для фотокаталітичного окиснення води поділяють на 2 групи: гомогенні та гетерогенні. До першої групи відносяться неорганічні координаційні сполуки, до другої ж - нерозчинні у воді оксиди металів.

Таким чином, окремо можна виділити сполуки кобальту, які зарекомендували себе як гарні каталізатори гомогенних процесів фотохімічного розкладу води. Було помічено, що при використанні комплексів Co в O-донорному оточенні (CoO₅ та CoO₆), проявляється їх максимальна активність, а використання комплексів із складними органічними лігандами є недоцільним через низьку стійкість у доволі жорстких умовах окиснення.

Рівняння, що наведені нижче, ілюструють перетворення, які відбуваються за участю вихідних сполук кобальту(III) як каталізатора:



В останнє десятиліття зростає кількість каталізаторів на основі Co для проведення відповідних реакцій. Так, у 2008 році Конан та Ноцера представили електро-каталітичну плівку Co-P для проведення реакції окиснення води, дану сполуку отримують «in situ» з водного розчину солі Co²⁺ у фосфатному буфері при нейтральному рН [12]. У 2009 році вченими Дзяо і Фрей було встановлено, що система із складом Co₃O₄ працює як каталізатор для окиснення води за кімнатної температури та рН 5.8 [13]. У системі складу [Ru(bpy)₃]Cl₂/Co₃O₄/Na₂S₂O₈ зафіксовано значення TOF більше 1000 с⁻¹ на наночастку Co₃O₄. Для порівняння, TOF природної ФСII становить від 100 до 400 с⁻¹ в живих системах та близько 1000 с⁻¹ в системах *in vitro*. Також у 2010 році опубліковано дослідження, де описано стабільну систему на основі тетраядерного комплексу на основі кобальту з ПОМ [Co₄(H₂O)₂(PW₉O₃₄)₂]¹⁰⁻, що показує значення TON – 78, а у 2011 році для цієї сполуки у оптимізованій системі одержано значення TON вже біля 220 [14,15].

Дані дослідження викликали значний інтерес в цій галузі, але також продемонстрували складність чіткої ідентифікації механізму процесу.

Така зацікавленість дала поштовх для нових досліджень, так у 2018 році Д. Нестеровим та О. Нестеровою було отримано ряд сполук на основі кобальту, для яких виміряні значення TON та TOF [10]. Так, комплекс $[\text{Co}(\text{L}^1)]$ рис. 1.4. (1) з основою Шиффа N,N-біс(саліциліден)-етилендіамін як лігандом демонструє високі значення TOF і TON, а також квантовий вихід O_2 , у присутності $[\text{Ru}(\text{bpy})_3](\text{ClO}_4)_2$ як фотосенсибілізатор. Коли в системі аніон ClO_4^- був замінений на Cl^- або SO_4^{2-} , значення TON знижується до 780 та 190, відповідно.

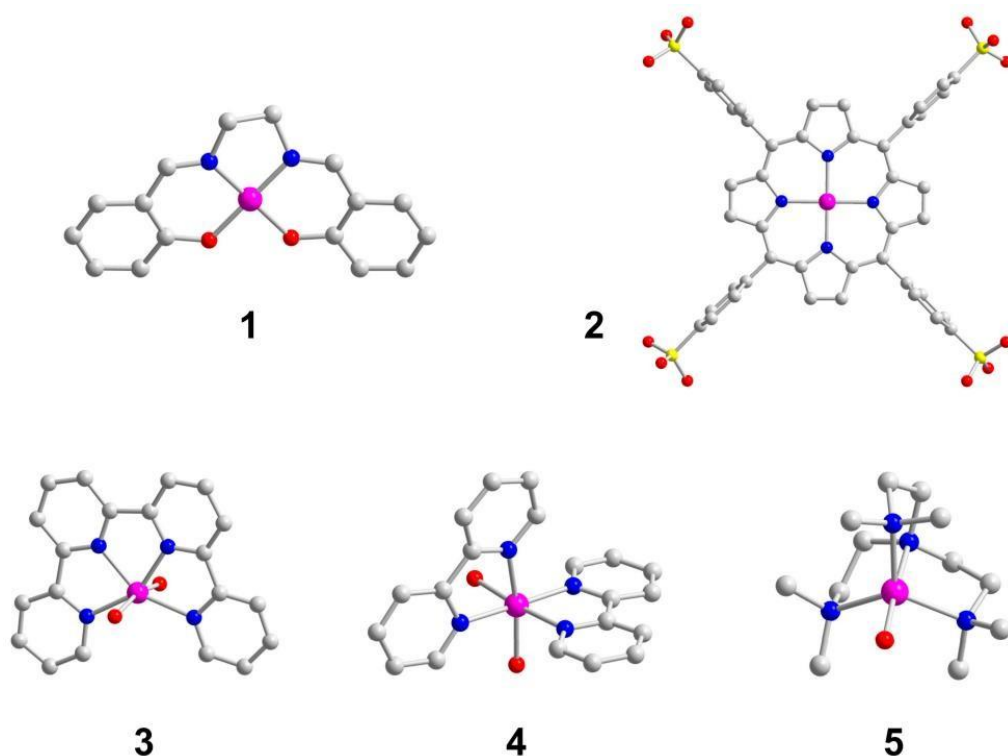


Рис. 1.4 Структури комплексів 1-5. 1) $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Salen})]$; 2) $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{TPPS})]$; 3) $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{bpy})(\text{H}_2\text{O})_2](\text{ClO}_4)_2$; 4) $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{bpy})_2(\text{H}_2\text{O})](\text{ClO}_4)_2$; 5) $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Me}_6\text{TREN})(\text{H}_2\text{O})](\text{ClO}_4)_2$

де Co рожевий; O червоний; N блакитний; S жовтий; C сірий. [10]

Відомо, що комплекси з порфірином каталізують велику кількість реакцій завдяки хімічній стабільності порфірину, його високій окиснювально-відновній активності та здатності стабілізувати високі ступені окиснення деяких металів. Найкращий результат показав комплекс **2** $[\text{Co}(\text{TPPS})]$ з порфіриновим лігандом TPPS (мезо-тетракіс(4-сульфофеніл)порфірин) із значенням $\text{TOF } 0.17 \text{ s}^{-1}$ при рН

11, а при меншому або вищому значенні рН TOF не перевищував 0.05 c^{-1} . На рисунку 1.5 наведено схему окиснення води у присутності цього комплексу.

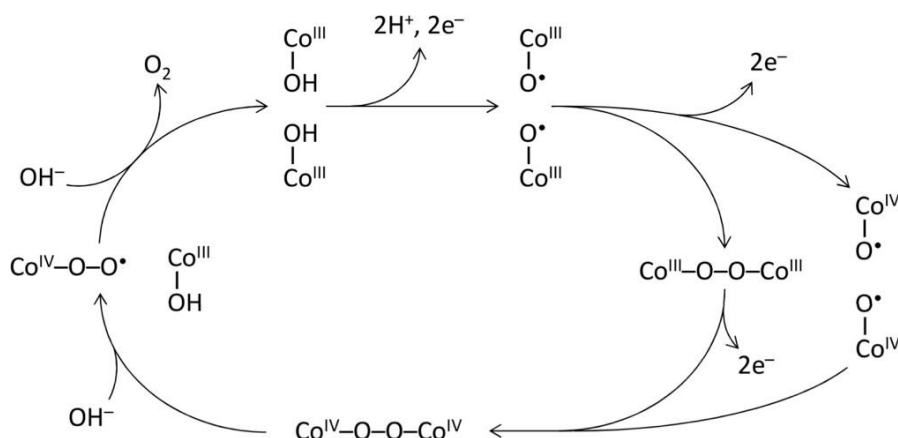


Рис. 1.5. Запропонований механізм окиснення води за участі каталізатора **2**.

[10]

Для інших двох комплексів, **3** і **4**, з поліпіридиновими лігандами значення TON були 160 та 70, відповідно. Також були проведені дослідження сполук із полідентатними N-донорними лігандами. Найактивнішим виявився комплекс **5** $[\text{Co}(\text{L}_3)]$, де *L-трис*(N,N'-(диметиламіно)етил)амін, значення TON для нього становить 54 і квантовий вихід O_2 до 32%. Подібні результати були отримані для розчину $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$.

1.2. Синтез гібридних сполук на основі поліоксованадатів.

Поліоксометалати – це аніони, що складаються з декількох центрів перехідних металів, що зв'язані між собою атомами кисню та утворюють закриті 3D структури. Поліоксометалати найчастіше утворюють елементи V-VI груп у високих ступенях окиснення ($d^0 - d^1$) – W(VI), Mo(VI), V(V), V(VI), Nb(V) чи Ta(V).

Наявність ряду метастабільних ступенів окиснення у даних металів дозволяє очікувати каталітичну активність у окисно-відновних процесах, а здатність ПОМ зворотно приєднувати (без зміни структури) від одного до

декількох протонів свідчить про можливість їх використання у кислотно-основних реакціях. Крім того, сполуки на основі ПОМ широко застосовують у різних галузях: медицина, хіральне розділення, але наразі переважає їх застосування саме у каталізі.

На сьогодні відома велика кількість сполук на основі поліоквованадатів (ПОВ), що показали гарний результат в якості каталізаторів для гомогенних і гетерогенних процесів. Головними вимогами до каталізаторів є їх окиснювальна, гідролітична та термічна стабільність. Вимоги, якими не можна нехтувати – це перші дві, оскільки при отриманні палива з води не використовують той діапазон температур, що може спричинити розклад каталізатора. Також відомо, що більшість комплексів із великими та складними органічними лігандами є термодинамічно та окиснювально нестійкими, але комплекси на основі ПОВ є достатньо стійкими в певному інтервалі рН. Одним з критеріїв вибору каталізаторів є їх доступність, невелика собівартість, а також можливість витримати більш ніж 10^8 каталітичних циклів.

Зазвичай, гібридні сполуки на основі ПОВ отримують гідротермальним методом, під час якого відбувається самозбірка поліоксоаніона. Таким методом, наприклад, отримано три комплекси, до складу яких входить декаванадат-аніон $[[\text{Cu}(\text{pyr})(\text{H}_2\text{O})_4]_2(\text{H}_3\text{O})_2[\text{V}_{10}\text{O}_{28}] \cdot 13.5\text{H}_2\text{O}]$, $[[\text{Ni}(\text{pyr})(\text{H}_2\text{O})_4]_2(\text{H}_3\text{O})_2[\text{V}_{10}\text{O}_{28}] \cdot 9.5\text{H}_2\text{O}]$, $[\text{Zn}_2(\text{H}_2\text{O})_{14}(\text{V}_{10}\text{O}_{28})] \cdot \text{H}_2\text{PPZ}$ [16]. Перші дві сполуки мають подібну структуру, що складається з кластерів декаванадат-аніону та катіонів $\{[\text{M}(\text{pyr})(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}\}_n$ ($\text{M} = \text{Cu}, \text{Ni}$) поєднаних містковим піразином у ланцюги. Третя гібридна сполука має катіон-аніонну будову. Утворення гетерометалічного аніона $\{[\text{Zn}_2(\text{H}_2\text{O})_{14}(\text{V}_{10}\text{O}_{28})]^{2-}\}$ відбувається за рахунок поєднання двох блоків $\{[\text{Zn}_2(\text{H}_2\text{O})_{14}]\}$ у аксіальних позиціях декаванадат-аніоном (рис. 1.6.). Координаційним поліедром ванадію є викривлений октаедр.

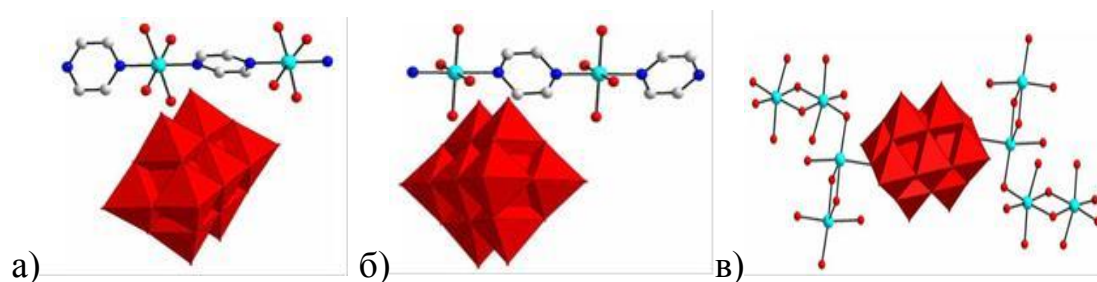


Рис. 1.6. Будова гетерометалічного катіона $\{[\text{Cu}(\text{pyr})(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}\}$ та поліедру $[\text{V}_{10}\text{O}_{28}]^{6-}$ (а); будова гетерометалічного катіона $\{[\text{Ni}(\text{pyr})(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}\}$ та поліедру $[\text{V}_{10}\text{O}_{28}]^{6-}$ (б); будова гетерометалічного катіона $\{[\text{Zn}_2(\text{H}_2\text{O})_{14}]^{4+}\}$ та поліедру $[\text{V}_{10}\text{O}_{28}]^{6-}$ (в) [16]

Гібридні сполуки на основі ванадію отримують також при безпосередньому зливанні розчинів солей. Так, при зливанні гарячих розчинів метаванадату амонію і нітратної кислоти з гарячим розчином нікель(II) сульфату і персульфату амонію було отримано сполуку $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]_2[\text{H}_2\text{V}_{10}\text{O}_{28}] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (6) (Рис. 1.7).

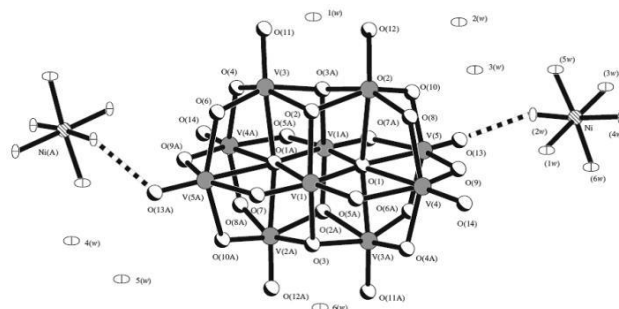


Рис. 1.7. Будова комплексу (6) $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]_2[\text{H}_2\text{V}_{10}\text{O}_{28}] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ [17].

Згідно з даними РСТА сполука складається з ізополіаніонів, катіонів $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ та молекул кристалізаційної води. Аксіальні та екваторіальні позиції нікелю(II) займають шість атомів кисню від шести монодентатно координованих молекул води. Ізополіаніон $[\text{H}_2\text{V}_{10}\text{O}_{28}]^{4-}$ складається з десяти витягнутих октаедрів VO_6 , що мають спільні ребра.

Координаційну сполуку $(\text{NH}_4)_2[\text{M}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{NH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COO})]_2\text{V}_{10}\text{O}_{28} \cdot n\text{H}_2\text{O}$, (де $\text{M} = \text{Zn}$, $n = 4$ (рис. 1.8, а.); $\text{M} = \text{Mn}$ (рис. 1.8, б),) [18] було також отримано зливанням розчинів солей. За даними РСТА сполуки мають катіон-аніонну будову.

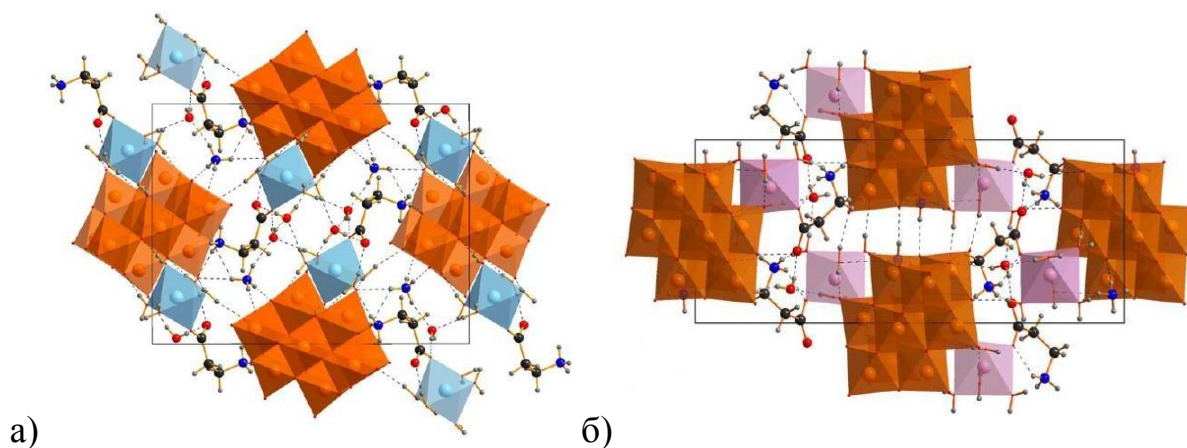


Рис. 1.8. Кристалічна будова сполук (а)
 $(\text{NH}_4)_2[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{NH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COO})]_2\text{V}_{10}\text{O}_{28}\cdot n\text{H}_2\text{O}$ та (б)
 $(\text{NH}_4)_2[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{NH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COO})]_2\text{V}_{10}\text{O}_{28}\cdot n\text{H}_2\text{O}$ [18]

Гетерометалічну сполуку $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{Zn}_2\text{V}_{10}\text{O}_{28}(\text{H}_2\text{O})_{10}]\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (7) було отримано при взаємодії розчину цинк(II) нітрату, купрум(II) гідроксиду та оксиду ванадію(V). Отриману суміш нагрівали до температури кипіння і витримували протягом однієї години [19]. За даними РСТА сполука має катіон-аніонну будову.

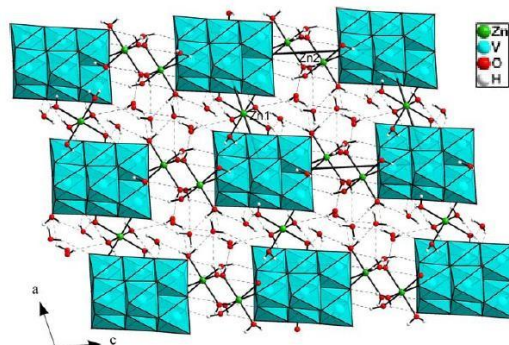
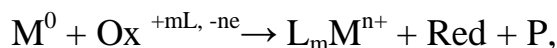


Рис. 1.9. Кристалічна будова елементарної комірки сполуки
 $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{Zn}_2\text{V}_{10}\text{O}_{28}(\text{H}_2\text{O})_{10}]\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (7) [20]

Також для одержання гібридних сполук використовуються метод окисного розчинення металів, який є досить простим експериментально, не потребує додаткового обладнання, дозволяє проводити реакції у доволі м'яких умовах та підходить для практично всіх основних типів координаційних сполук з широким рядом металів та лігандів. Головний принцип методу можн буди описаний схемою [1]:



де M – метал, O_x – окисник, L – комплексоутворювач (ліганд), Red – відновлена форма окисника, P – продукти взаємодії компонентів середовища.

В якості окисників раніше застосовували галогеніди, сульфати, перхлорати, бромати і хромати [21]

З літератури відомо багато прикладів синтезу з використанням металічних порошків. Таким чином було отримано багато гібридних сполук міді в оточенні ПОВ. На рис.1.10 [22] бачимо залежність стійкості аніону від середовища.

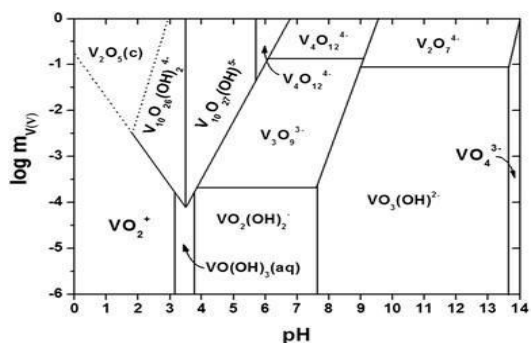


Рис.1.10. Стабільність аніонів ванадію у розчині в залежності від рН та концентрації $V(V)$. [22]

Спираючись на данні літератури [22], можна припустити, що у розчинах реакційних сумішей, які частіше за все є слабкокислими, можна очікувати на утворення тетра- та декаванадатів, тому частіше реакційні суміші мали співвідношення вихідних компонентів $Cu:V$ 1:4 або 1:10. У системі із першим співвідношенням ($Cu:V = 1:4$) отримували нерозчинний продукт, склад якого не змогли ідентифікувати.

Також очікувалося, що присутність V_2O_5 значно прискорюватиме високотемпературну корозію металів та сплавів, названу W.C. Leslie та M.G. Fontana «катастрофічною» [23]. Що і було експериментально доведено, оскільки у системах з оксидом ванадію розчинення металічної міді, відбувалося набагато швидше, порівнюючи з іншими його сполуками, наприклад, метаванадатом. Згідно з [24], мідь розчинилася за 20 хв проти 1 години у присутності NH_4VO_3 , коли ж у систему водили ванадил сульфат, не вдалося отримати монофазний продукт, тому інші дослідження проводили лише із V_2O_5 .

Згідно з даними дослідженнями, розчинення міді пришвидшується при додаванні до систем солей амонію, краще за все взаємодія проходить у присутності амоній оксалату при співвідношенні $V:(NH_4)_2C_2O_4 = 1:1$, тоді як при використанні інших солей амонію (ацетат, хлорид або нітрат) утворюється неідентифікований продукт. В якості розчинника використовували dmf або воду. Але використання dmf, унеможлиблює подальшу перекристалізацію, через це частіше розчинником є вода, оскільки це призводить до збільшення виходів при перекристалізації та пришвидшення часу взаємодії вихідних сполук, тому що V_2O_5 добре розчинний у воді.

Узагальнюючи всі літературні дані можна виділити основну систему для отримання комплексів з ПОВ, в якій в залежності від металу та ліганду можуть змінюватися розчинники та буферні солі: $M - L - V_2O_5 - NH_4(X) - H_2O$. У такій системі отримано декілька сполук. Тож при взаємодії у різних співвідношеннях $Cu:V$ з en як лігандом, катіони та поліоксоаніони є ізольованими (а) рис.1.11 [25], спостерігається приєднання комплексів купруму до ПОВ з утворенням фрагментів $Cu-\{V_{10}\}-Cu$ (рис. 1.11) (б) або координаційних полімерів (рис. 1.11) (в).

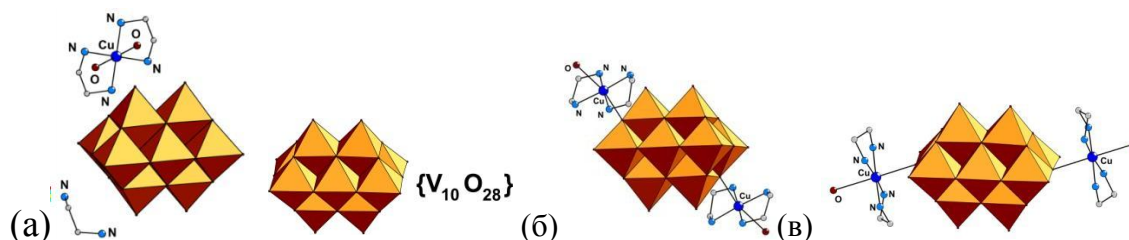


Рис. 1.11. Фрагменти будови (а) $(H_2en)_2[Cu(en)_2(H_2O)_2][V_{10}O_{28}] \cdot 4H_2O$
 (б, в) $(H_3O)_2[\{Cu(en)_2(H_2O)\}2V_{10}O_{28}] \cdot 3H_2O$. [25]

Гібридні сполуки з кобальтом отримують переважно гідротермальним методом. Використовуючи, вказаний метод отримано сполуку складу $[(H_2O)_2K-\mu-(H_2O)_3-Co(H_2O)_3]_2[V_{10}O_{28}]$ (рис.1.12).

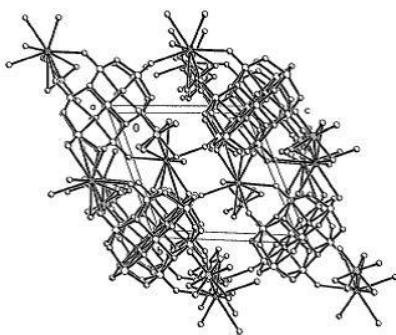


Рис. 1.12. Вигляд елементарної комірки $4 \{ (\text{H}_2\text{O})_2\text{K}-\mu-(\text{H}_2\text{O})_3-\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_3 \}_2 [\text{V}_{10}\text{O}_{28}] [26]$

За даними РСТА сполука складається з кластерних аніонів $[\text{V}_{10}\text{O}_{28}]^{6-}$ поєднаних мітками $[(\text{H}_2\text{O})_2\text{K}-\mu-(\text{H}_2\text{O})_3-\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_3]$ [26].

Сполуку $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]_2[\text{H}_2\text{V}_{10}\text{O}_{28}] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ було отримано з використанням хлоридної кислоти у якості ініціатора, структура має в складі катіон $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ та аніон $[\text{H}_2\text{V}_{10}\text{O}_{28}]^{4-}$, а також молекули кристалізаційної води (рис.1.13).

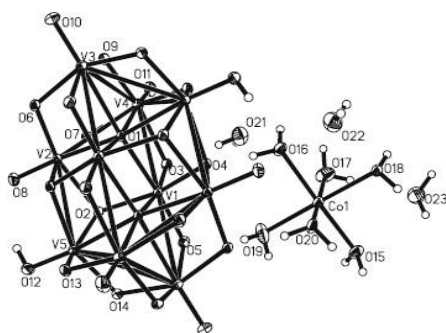


Рис. 1.13 Будова сполуки $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]_2[\text{H}_2\text{V}_{10}\text{O}_{28}] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ [26].

РОЗДІЛ 2. МЕТОДИКА ЕКСПЕРИМЕНТУ, ВИХІДНІ РЕЧОВИНИ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ

2.1. Вихідні речовини та методи дослідження

Для синтезу брали відсіви порошків марганцю та кобальту з розміром часток, менших ніж 0,05 мм. Без попередньої очистки використовували: оксид ванадію(V) («ч.д.а.»), манган(II) ацетат тетрагідрат («ч.д.а.»), кобальт(II) ацетат тетрагідрат («ч.д.а.»); фенілгліцин, фенілаланін, α -аланін, β -аланін, гліцин фірми «Sigma Aldrich». Попередньо висушували амонію ацетат («ч.д.а.»).

ІЧ спектри реєстрували в області 400–4000 cm^{-1} на спектрометрі з Фур'є-перетворенням PerkinElmer Spectrum BX FT-IR. Зразки готували перетиранням сполук з KBr із подальшим їх пресуванням у таблетки. Віднесення частот поглинання виконано у відповідності до баз даних, літературних даних та при порівнянні із відомими сполуками [27, 28].

Вміст C, N та H визначали на аналізаторі Perkin-Elmer 2400 CHNS. Наведені результати аналізу є середніми з 2–3 визначень.

Спектри ЕПР X-діапазону (9,6 ГГц) були зареєстровані на приладі Bruker ELEXSYS E500 CW-EPR при кімнатній температурі та 77 K (університет м. Вроцлава, Польща). Визначення параметрів спектрів ЕПР проводилось за допомогою комп'ютерного моделювання із використанням пакету програм Bruker WinEPR 2.11 та SimFonia 1.25 [29]

Циклічні вольтамперометричні дослідження сполук було проведено з використанням стандартної триелектродної схеми із скловуглецевими електродами, як робочим та допоміжним, та з хлорсрібний Ag/AgCl як електродом порівняння. Сполуки розчиняли у 4 мл боратного буферу (pH = 8), розчин KCl (0,1 M) використовували як допоміжний електроліт. Всі дослідження проводили в інертній атмосфері.

2.2. Загальна методика експерименту

Синтез координаційних сполук проводився двома способами. Перший з них – метод окисного розчинення металу – що базується на взаємодії порошку металу ($M^0 = Mn, Co$) з лігандом (органічною амінокислотою) у присутності джерела протийону (V-вмісні сполуки) у водних розчинах. Другий спосіб – «сольовий», де M^0 було замінено на його ацетат.

Наважки вихідних речовин вносили у конічну колбу на 50 мл, додавали 15 мл води та перемішували на магнітний мішалці при температурі 60-80°C та вільному доступі кисню повітря. У випадку використання металічних порошоків завершенням взаємодії вважалось їх повне розчинення, а у випадку використання солей металів реакції проводили протягом 1 год. У разі появи під час проходження реакції нерозчинного продукту, його було відфільтровано. Кристалічні зразки, що утворювалися з одержаних розчинів впродовж декількох діб, відфільтровували та висушували.

Методики синтезу сполук наведено у розділі 3.

РОЗДІЛ 3.

ДОСЛІДЖЕННЯ ВЗАЄМОДІЇ В СИСТЕМАХ

{M} – V₂O₅ – NH₄OAc – L – H₂O (L – АМІНОКИСЛОТИ)

3.1. Дослідження взаємодії в системах, що містять гліцин та аланін.

У попередніх роботах [30, 31] було показано, що взаємодія в системах, які містять металічний порошок (кобальт або манган), з оксидом ванадію(V) у водних розчинах амінокислот приводить до утворення гібридних сполук на основі декаванадат-аніону. У цих реакційних сумішах спостерігалась тенденція до формування комплексної частки другого металу (Co, Mn), що містила лише одну молекулу амінокислоти, координованої до металу (рис.3.1) (б), або у деяких випадках органічна молекула не входила до складу комплексу (а, в).

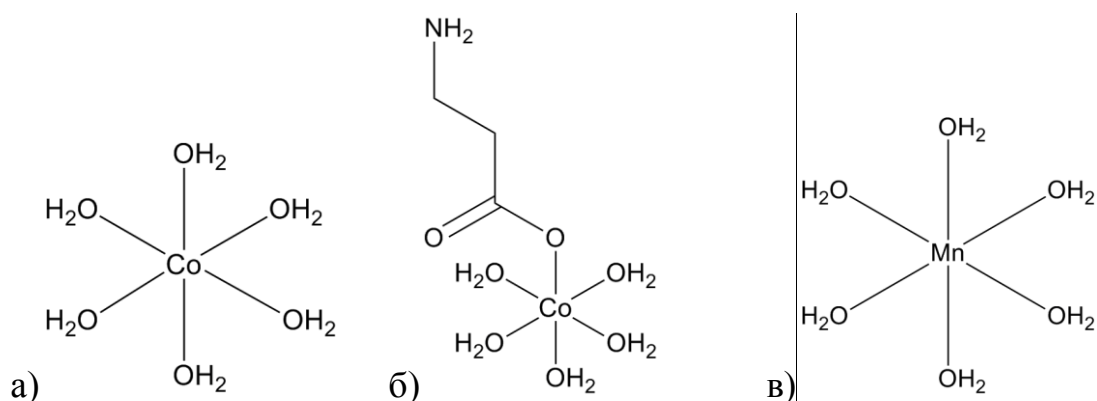


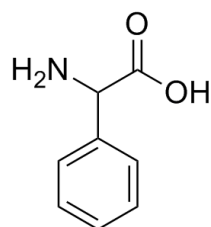
Рис. 3.1. Будова комплексних часток, присутніх у гібридних сполуках [30, 31].

Тому було вирішено дослідити, як буде впливати зміна природи вихідної сполуки другого металу на склад продуктів взаємодії. Було досліджено системи $M(OAc)_2 - nV_2O_5 - mNH_4OAc - L - H_2O$ (де M – Co, Mn; $n = 4, 10$; $m = 4, 10, 0$; L – H-Gly, H- α -Ala, H- β -Ala). Було встановлено, що заміна порошку металу на його сіль у даних системах не приводить до утворення гібридних сполук із координованими до перехідного металу амінокислотами. За даними ІЧ-спектроскопії, в усіх випадках були виділені вже відомі сполуки складу $(NH_4)_2[M(H_2O)_6]_2[V_{10}O_{28}] \cdot xH_2O$ (M – Co, Mn) [32], і не спостерігалось

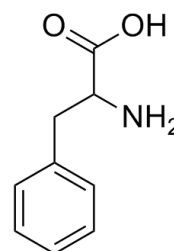
ступінчатої кристалізації, як при окисному розчиненні металу. У випадку мангану протийоном у описаній в літературі сполуці виступає катіон тетраметиламонію, а не амонію, як у виділеній нами сполуці. Крім того, зміна співвідношення $M(OAc):V_2O_5$ з 1: 10 на 1:4 також не привела до утворення іншого поліоксоаніона, а впливала лише на вихід продуктів. Виявилось, що на відміну від методу окисного розчинення металу, у даному випадку не є необхідним використання великого надлишку ацетату амонію: взаємодія проходить і за його відсутності, а середовище залишається слабкокислим. Тому можна припустити, що, крім створення рН середовища (фактично, ролі буфера), для розчинення металів ацетат амонію був необхідний як джерело протонів.

3.2. Дослідження взаємодії в системах, що містять фенілгліцин та фенілаланін.

З метою розширення кола сполук, потенційних каталізаторів окиснення води, було вирішено використати як органічні ліганди фенілгліцин та фенілаланін:



Phenylglycine



Phenylalanine

Спершу ці амінокислоти було введено до реакційних сумішей, що містили порошок металу: $M^0 - nV_2O_5 - nNH_4OAc - L - H_2O$ (де $M - Co, Mn; n = 4, 10;$ $L - HphGly, HphAla$).

У результаті виділено з невисокими виходами гібридні сполуки $(NH_4)_2[M(H_2O)_6]_2[V_{10}O_{28}] \cdot xH_2O$ ($M - Co, Mn$), склад яких встановлено з ІЧ спектрів (рис. 3.2). Про присутність аквакатіонів $[M(H_2O)_6]^{2+}$ свідчить присутність лише смуг поглинання $\delta(OH)$ деформаційних коливань координованої H_2O . Наявність декаванадату підтверджена характерним для

нього патерном нижче 1100 см^{-1} . Компенсація заряду аніону може відбуватись за рахунок катіонів амонію, оскільки у спектрі спостерігаються смуги характеристичних $\delta_s(\text{NH}_2)$ коливань.

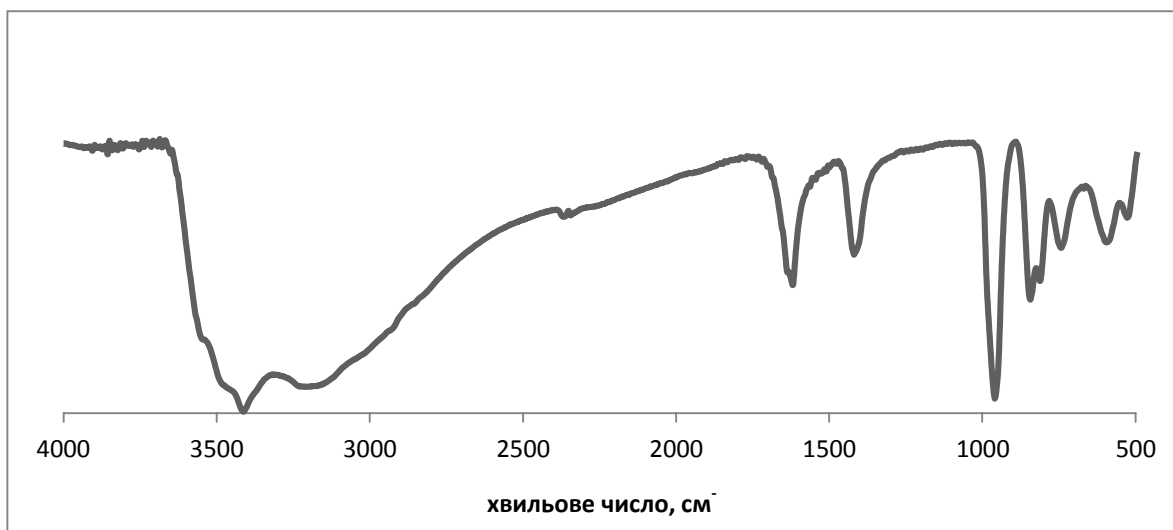


Рис. 3.2. ІЧ спектр сполуки $(\text{NH}_4)_2[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]_2[\text{V}_{10}\text{O}_{28}] \cdot x\text{H}_2\text{O}$.

На наступному етапі металічні порошки було замінено на відповідні ацетати металів: $\text{M}(\text{OAc})_2 - n\text{V}_2\text{O}_5 - m\text{NH}_4\text{OAc} - \text{L} - \text{H}_2\text{O}$ (де $\text{M} - \text{Co}, \text{Mn}$; $n = 4, 10$; $m = 4, 10, 0$; $\text{L} - \text{HphGly}, \text{HphAla}$). Також варіювались співвідношення $\text{M}(\text{OAc}):\text{V}_2\text{O}_5 = 1:4$ та $1:10$. Склад реакційних сумішей та продуктів взаємодії наведено в таблиці 3.1.

Таблиця 3.1.

Склад реакційних сумішей $\text{M}(\text{OAc})_2 - n\text{V}_2\text{O}_5 - m\text{NH}_4\text{OAc} - \text{L} - \text{H}_2\text{O}$ та продукти взаємодії

$\text{Co}(\text{OAc})_{2-x}\text{V}_2\text{O}_5\text{-HphGly-NH}_4\text{OAc-H}_2\text{O}$				
Co:V:NH ₄ OAc	Результати аналізу Знайдено/розраховано			Продукт
	C	H	N	
1:10:10				Суміш
1:4:4		3,1 /2,88	2,2 /2,00	$(\text{NH}_4)_2[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]_2[\text{V}_{10}\text{O}_{28}] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
1:10:0	12,0 /11,66	3,3 /3,18	3,2 /3,40	$(\text{NH}_4)_2[\text{Co}(\text{HphGly})(\text{H}_2\text{O})_5]_2[\text{V}_{10}\text{O}_{28}] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (1)
				$(\text{NH}_4)_4[\text{H}_2\text{V}_{10}\text{O}_{28}] \cdot x\text{H}_2\text{O}$
1:4:0	11,78 /11,66	3,15 /3,18	3,1 /3,40	$(\text{NH}_4)_2[\text{Co}(\text{HphGly})(\text{H}_2\text{O})_5]_2[\text{V}_{10}\text{O}_{28}] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (1)

Co(OAc)₂-xV₂O₅-HphAla-NH₄OAc- H₂O				
Co:V:NH ₄ OAc	Результати аналізу Знайдено/розраховано			Продукт
	С	Н	N	
1:10:10				Суміш
1:4:4	-	3,0 /2,88	2,26 /2,00	(NH ₄) ₂ [Co(H ₂ O) ₆] ₂ [V ₁₀ O ₂₈] ₂ ·4H ₂ O
1:10:0				(NH ₄) ₄ [H ₂ V ₁₀ O ₂₈] ₂ ·xH ₂ O
1:4:0				(NH ₄) ₄ [H ₂ V ₁₀ O ₂₈] ₂ ·xH ₂ O
Mn(OAc)₂-xV₂O₅-HphGly-NH₄OAc-H₂O				
Mn:V:NH ₄ OAc	Результати аналізу Знайдено/розраховано			Продукт
	С	Н	N	
1:10:10				Суміш
1:4:4	12,0/ 11,85	3,30/ 3,11	3,25/ 3,45	(NH ₄) ₂ [Mn(HphGly)(H ₂ O) ₅] ₂ [V ₁₀ O ₂₈] ₂ ·2H ₂ O (2)
1:10:0	11,9/ 11,85	3,24/ 3,11	3,60/ 3,45	(NH ₄) ₂ [Mn(HphGly)(H ₂ O) ₅] ₂ [V ₁₀ O ₂₈] ₂ ·2H ₂ O (2)
1:4:0	12,1/ 11,85	3,32/ 3,11	3,74/ 3,45	(NH ₄) ₂ [Mn(HphGly)(H ₂ O) ₅] ₂ [V ₁₀ O ₂₈] ₂ ·2H ₂ O (2)
Mn(OAc)₂-xV₂O₅-HphAla-NH₄OAc-H₂O				
Mn:V:NH ₄ OAc	Результати аналізу Знайдено/розраховано			Продукт
	С	Н	N	
1:10:10				Суміш
1:4:4	-	3,2 /2,76	1,8 /1,94	(NH ₄) ₂ [Mn(H ₂ O) ₆] ₂ [V ₁₀ O ₂₈] ₂ ·4H ₂ O
1:10:0				(NH ₄) ₄ [H ₂ V ₁₀ O ₂₈] ₂ ·xH ₂ O
1:4:0				(NH ₄) ₄ [H ₂ V ₁₀ O ₂₈] ₂ ·xH ₂ O

З реакційних систем із співвідношенням {M}:V₂O₅:NH₄OAc = 1:10:10 в усіх випадках одержано суміші, які не вдалося ідентифікувати. У той же час, заміна співвідношення на 1:4:4 у системі з фенілгліцином привела до утворення гібридної сполуки, до складу якої входить амінокислота, лише у випадку мангану: (NH₄)₂[Mn(HphGly)(H₂O)₅]₂[V₁₀O₂₈]₂·2H₂O (2). У присутності кобальту кристалізується продукт, що містить аквакомплекс. З систем з HphAla з обома металами кристалізуються сполуки складу (NH₄)₂[M(H₂O)₆]₂[V₁₀O₂₈]₂·xH₂O (M – Co, Mn).

У системах з HphGly без амоній ацетату цільові продукти одержано як для кобальту $(\text{NH}_4)_2[\text{Co}(\text{HphGly})(\text{H}_2\text{O})_5]_2[\text{V}_{10}\text{O}_{28}] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (**1**), так і для мангану $(\text{NH}_4)_2[\text{Mn}(\text{HphGly})(\text{H}_2\text{O})_5]_2[\text{V}_{10}\text{O}_{28}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**2**). До складу комплексних часток (рис. 3.3) водить тільки одна молекула органічного ліганду, як і у попередньо досліджених комплексах з гліцином та аланіном. Тому у подальшому буде доцільним у подібних системах проводити регулювання рН середовища з метою зсуву у слабколужне, щоб запобігти протонуванню аміногруп.

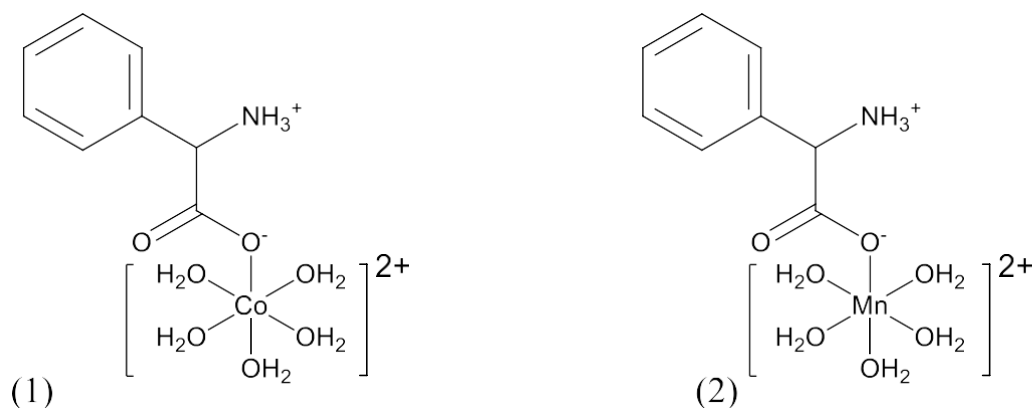


Рис.3.3. Структурні формули сполук (**1**) (**2**)

Треба зазначити, що у присутності HphAla з реакційних сумішей без амоній ацетату виділено лише велику кількість осаду гірчичного кольору. Але за даними ІЧ спектроскопії, дані осади не містили цільових продуктів, а тільки велику кількість неорганічних сполук на основі оксованадатів. Після подальшої кристалізації з фільтрати також не вдалося отримати цільовий продукт.

Для синтезу сполук 1 та 2 використовували «сольовий» метод. Так, до розчинів сполук $\text{Co}(\text{OAc})_2$ та $\text{Mn}(\text{OAc})_2$ відповідно, додавали оксид ванадію у співвідношенні 1:4, та при перемішуванні присипали порошок HphGly. Одержані реакційні суміші перемішували на магнітній мішалці протягом 1 години при 70°C . Нерозчинний осад було відфільтровано, а з фільтратів було кристалізовано сполуки складу $(\text{NH}_4)_2[\text{Co}(\text{HphGly})(\text{H}_2\text{O})_5]_2[\text{V}_{10}\text{O}_{28}] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (**1**) та $(\text{NH}_4)_2[\text{Mn}(\text{HphGly})(\text{H}_2\text{O})_5]_2[\text{V}_{10}\text{O}_{28}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**2**).

Присутність амінокислот у складі сполук **1** та **2** було підтверджено методом ІЧ спектроскопії (рис. 3.4). В області $1650\text{--}1300\text{ cm}^{-1}$ спостерігається ряд смуг валентних симетричних та асиметричних коливань карбоксилатних груп $\nu(\text{COO})$. Патерни є досить подібними до некоординованих HphGly та HphAla, а зміщення положення смуг підтверджує координацію органічних молекул.

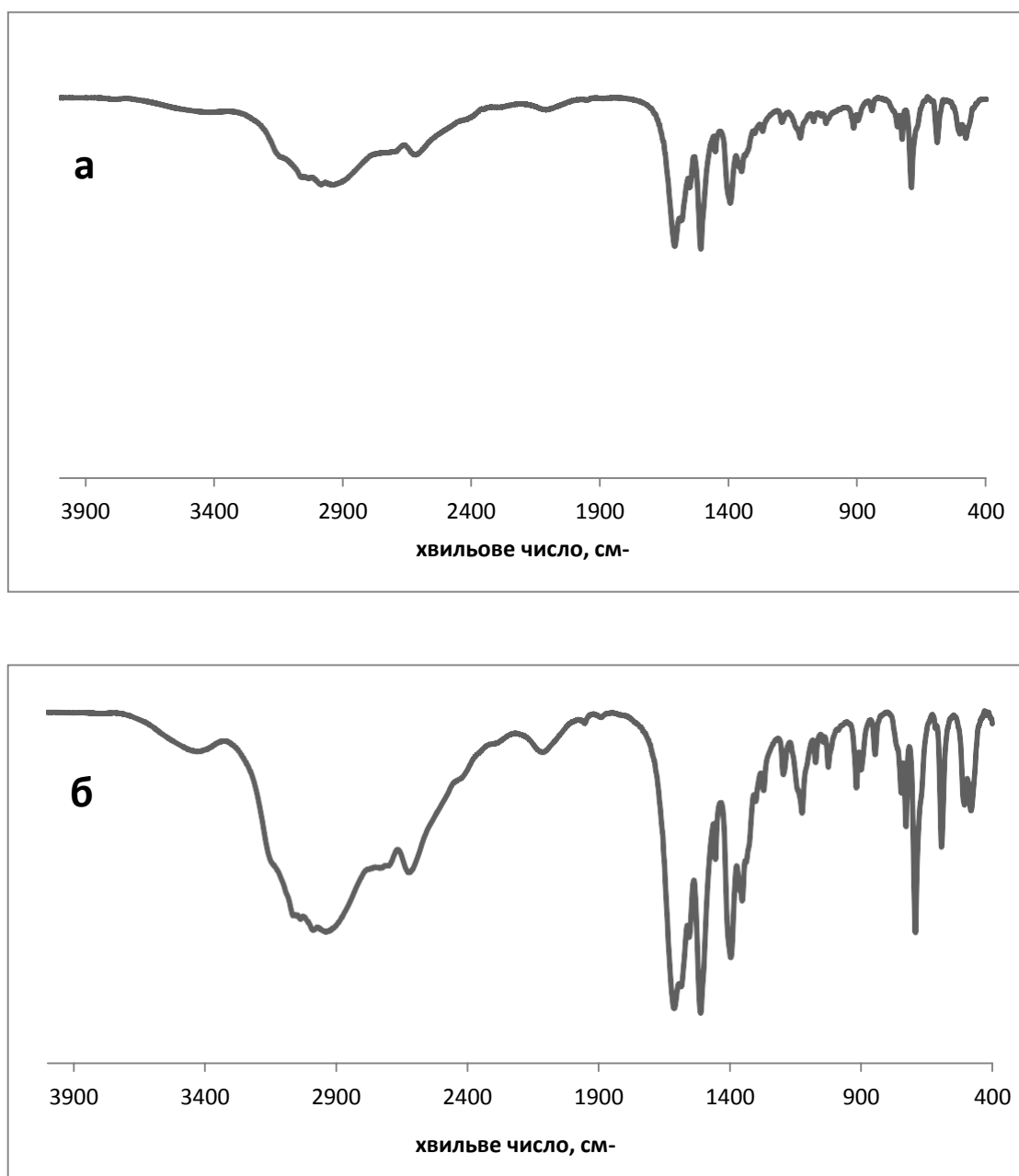


Рис. 3.4. ІЧ спектри сполук $(\text{NH}_4)_2[\text{Co}(\text{HphGly})(\text{H}_2\text{O})_5]_2[\text{V}_{10}\text{O}_{28}] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (а) та $(\text{NH}_4)_2[\text{Mn}(\text{HphGly})(\text{H}_2\text{O})_5]_2[\text{V}_{10}\text{O}_{28}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (б).

Одержані сполуки **1** та **2** було досліджено ЕПР-спектроскопічно. Тверді зразки перед перенесенням до ампул ретельно перетирали у агатовій ступці щоб уникнути появи у спектрах піків, що відповідають кристалітам. Для приготування розчинів гетерометалічних сполук використовували бідистильовану воду. Одержані розчини заморожували у рідкому азоті (77 К). Також до одержаних зразків додавали по 1 краплі гліколю щоб запобігти склуванню розчину при заморожуванні.

Для кобальтвмісних сполук не було зафіксовано сигналів як для полікристалічних зразків, так і для заморожених розчинів. У той же час, у спектрі ЕПР полікристалічного зразка **2** спостерігається широка симетрична смуга ($g_{\text{ef}} = 2,10$; $\Delta H_{\text{pp}} = 1100$ Гс). Таке уширення зазвичай пояснюється появою розщеплення в нульовому полі у зв'язку з пониженням симетрії оточення мангану(II). При реєстрації спектру у замороженому розчині смуга стає добре розділеною та містить шість компонент надтонкої взаємодії ($g = 2,0023$, $A = 89,3 \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1}$) (рис. 3.5). Це свідчить про присутність центрів Mn(II) зі спіном ядра $I = 5/2$. Ці сигнали відповідають «дозволенним» за спіном переходам ($\Delta m_I = 0$). Додатково на центральних лініях спостерігається присутність слабких сигналів, що зумовлені «забороненими» за спіном переходами ($\Delta m_I = \pm 1, 2$) [33]. Відсутність додаткових сигналів у спектрі свідчить про те, що в декаванадат-аніоні всі металічні центри знаходяться в ступені окиснення +5.

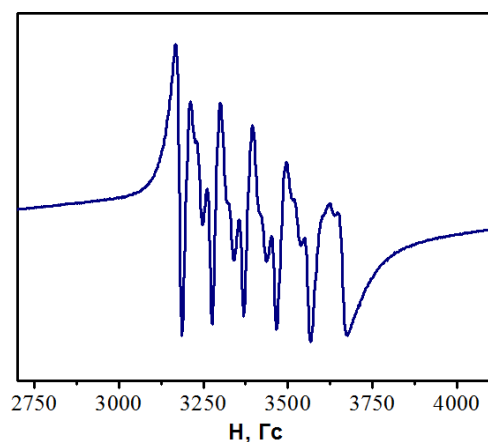


Рис. 3.5. Спектр ЕПР замороженого при 77 К водного розчину **1** (з додаванням гліколю).

Для встановлення потенційної можливості використання одержаних сполук **1** та **2** в каталітичному окисненні води було проведено електрохімічні дослідження їх водних розчинів. На рис. 3.6 наведено циклічні вольтамперограми для сполук $(\text{NH}_4)_2[\text{Co}(\text{HphGly})(\text{H}_2\text{O})_5]_2[\text{V}_{10}\text{O}_{28}] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (**1**) та $(\text{NH}_4)_2[\text{Mn}(\text{HphGly})(\text{H}_2\text{O})_5]_2[\text{V}_{10}\text{O}_{28}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**2**). Вони досить подібні та їх вигляд свідчить про два окисних процеси, що відбуваються в розчині ($E_1 = +1,31$ В, $E_2 = +1,59$ В для **1**; $E_1 = +1,26$ В, $E_2 = +1,55$ В для **2**, всі потенціали наведено відносно НВЕ). Перший процес, найімовірніше, відповідає квазіоборотним переходам $\text{Co}^{2+}/\text{Co}^{3+}$ та $\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}^{3+}$ [34]. Порівнюючи одержані ЦВА із літературними даними [35, 36], із високою ймовірністю можна вважати другий окисний процес, так звану «каталітичну хвилю», каталітичним розкладом води [37, 38]. З огляду на одержані дані, доцільним буде подальше дослідження одержаних сполук та продуктів їх термічного розкладу як гомогенних та гетерогенних каталізаторів окиснення води.

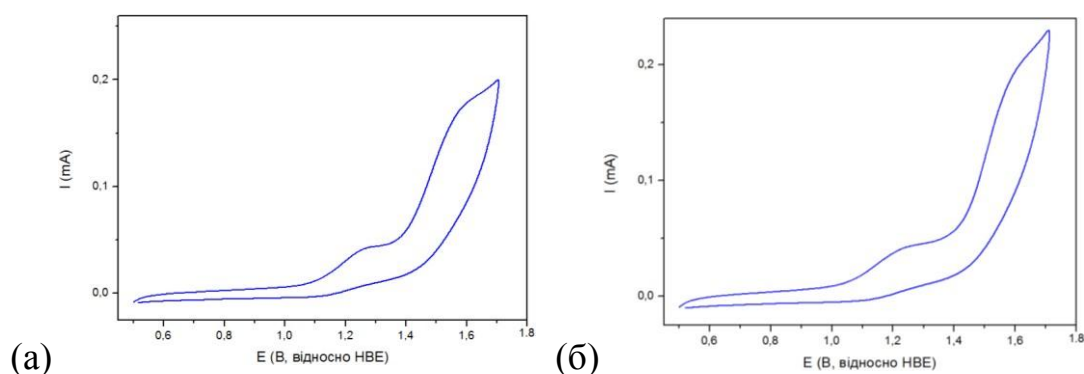


Рис. 3.6. Циклічні вольтамперограми розчинів сполук **1** (а) та **2** (б) у боратному буфері (рН = 8), швидкість розгортки 1 В/с.

Короткі висновки.

Керуючись даними попередніх робіт, можна зробити висновок, що при використанні методу окисного розчинення металу вдалося отримати лише комплексні частки, які містили лише одну молекулу амінокислоти, координованої до металу (Co, Mn), або у деяких випадках органічний ліганд взагалі не входив до складу комплексу.

Але згідно з результатами, наведеними у даному розділі, при використанні ацетатів відповідних металів замість металічних порошків, є можливість синтезувати гібридні сполуки на основі ПОВ, до складу комплексних часток яких входить молекула амінокислоти. Їх склад було підтверджено ІЧ спектроспією та елементним аналізом. Також проведено дослідження, які показують здатність отриманих сполук до окиснення води, що було підтверджено за допомогою ЦВА.

ВИСНОВКИ

1. Досліджено взаємодію в системі $M(OAc)_2 - nV_2O_5 - mNH_4OAc - L - H_2O$ (де $M - Co, Mn; n = 4, 10; m = 4, 10, 0; L - HphGly, HphAla$) і показано, що:

- у присутності солей металів (кобальту та мангану) та надлишку ацетату амонію гібридні сполуки утворюються при співвідношенні реагентів $M(OAc):V_2O_5 = 1: 4$;

- при використанні солей металів як реагентів немає необхідності використовувати надлишок ацетату амонію, на відміну від окисного розчинення металів;

- гібридні сполуки, до складу комплексних часток яких входять молекули амінокислоти, утворюються лише у присутності фенілаланіну;

- було синтезовано 2 нові гібридні сполуки, склад яких підтверджено за допомогою ІЧ спектроскопії та CHN аналізу.

2. Показано, що з системи $M(OAc)_2 - nV_2O_5 - mNH_4OAc - L - H_2O$ (де $M - Co, Mn; L - HGly, HAla$) кристалізуються гібридні сполуки складу $(NH_4)_2[M(H_2O)_6]_2[V_{10}O_{28}] \cdot xH_2O$.

3. Методом ЕПР спектроскопії підтверджено ступені окиснення металів, що входять до складу одержаних сполук: V^{+5}, Mn^{+2} .

4. За даними циклічної вольтамперометрії, окисний процес при 1,55В (1) та +1,59 В (2) можна віднести до окиснення води, тому одержані сполуки можуть бути каталізаторами у даній реакції.

ПЕРЕЛІК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. H. Yamazaki, A. Shouji, M. Kajita, M. Yagi. Electrocatalytic and photocatalytic water oxidation to dioxygen based on metal complexes // *Coord. Chem. Rev.*, 2010, P. 2483–2491.
2. Müh, F.; Zouni, A. The Nonheme Iron in Photosystem II. *Photosynth. Res.* 2013, 116 (2–3), 295–314.
3. Nesterov, D.; Nesterova, O. Polynuclear Cobalt Complexes as Catalysts for Light-Driven Water Oxidation: A Review of Recent Advances. *Catalysts* 2018, 8 (12), 602.
4. Pantazis, D.A. Missing Pieces in the Puzzle of Biological Water Oxidation. *ACS Catal.* 2018, 8, 9477–9507.
5. Zhang, C.; Chen, C.; Dong, H.; Shen, J.-R.; Dau, H.; Zhao, J. A synthetic Mn₄Ca-cluster mimicking the oxygen-evolving center of photosynthesis. *Science* 2015, 348, 690–693.
6. Kanady, J.S.; Tsui, E.Y.; Day, M.W.; Agapie, T. A Synthetic Model of the Mn₃Ca Subsite of the Oxygen-Evolving Complex in Photosystem II. *Science* 2011, 333, 733–736.
7. Tsui, E.Y.; Tran, R.; Yano, J.; Agapie, T. Redox-inactive metals modulate the reduction potential in heterometallic manganese-oxido clusters. *Nat. Chem.* 2013, 5, 293–299.
8. Bao, H.; Burnap, R.L. Photoactivation: The Light-Driven Assembly of the Water Oxidation Complex of Photosystem II. *Front. Plant Sci.* 2016, 7.
9. Yocum, C.F. The calcium and chloride requirements of the O₂ evolving complex. *Coordi.Chem. Rev.* 2008, 252.
10. Nesterov, D.; Nesterova, O. Polynuclear Cobalt Complexes as Catalysts for Light-Driven Water Oxidation: A Review of Recent Advances. *Catalysts* 2018, 8 (12), 602.

-
11. Shafirovich V.Y., Shilov A.E. Catalytic water oxidation on manganese compounds in neutral and acid media // *Kinet. Katal.* – 1979 – V. 20 – 1156.
 12. Kanan, M.W.; Nocera, D.G. In situ formation of an oxygen-evolving catalyst in neutral water containing phosphate and Co^{2+} . *Science* 2008, 321, 1072–1075.
 13. Jiao, F.; Frei, H. Nanostructured Cobalt Oxide Clusters in Mesoporous Silica as Efficient Oxygen-Evolving Catalysts. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2009, 48, 1841–1844.
 14. Yin, Q.; Tan, J.M.; Besson, C.; Geletii, Y.V.; Musaev, D.G.; Kuznetsov, A.E.; Luo, Z.; Hardcastle, K.I.; Hill, C.L. A Fast Soluble Carbon-Free Molecular Water Oxidation Catalyst Based on Abundant Metals. *Science* 2010, 328, 342–345.
 15. Huang, Z.; Luo, Z.; Geletii, Y.V.; Vickers, J.W.; Yin, Q.; Wu, D.; Hou, Y.; Ding, Y.; Song, J.; Musaev, D.G.; et al. Efficient Light-Driven Carbon-Free Cobalt-Based Molecular Catalyst for Water Oxidation. *J. Am. Chem. Soc.* 2011, 133, 2068–2071
 16. J. F. Hull, D. Balcells, J. D. Blakemore, C. D. Incarvito, O. Eisenstein, G. W. Brudvig, R. H. Crabtree, *J. Am. Chem. Soc.* 2009, 131, 8730–8731.
 17. Kaziev, G. Z.; Oreshkina, A. V.; Quinones, S. H.; Alekseev, D. A.; Zavodnik, V. E.; Glazunova, T. Y. Acid Nickel Oxovanadate $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]_2[\text{H}_2\text{V}_{10}\text{O}_{28}] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$: Synthesis, IR Spectra, Thermal Analysis, and Crystal Structure. *Russ. J. Coord. Chem.* 2007, 33 (8), 582–587.
 18. Klištincová, L.; Rakovský, E.; Schwendt, P. Decavanadates with Complex Cations: Synthesis and Structure of $(\text{NH}_4)_2[\text{M}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{NH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COO})]_2 \cdot \text{V}_{10}\text{O}_{28} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($\text{M} = \text{Zn}^{\text{II}}$, $n = 4$; $\text{M} = \text{Mn}^{\text{II}}$, $n = 2$). *Transit. Met. Chem.* 2010, 35 (2), 229–236.
 19. Q. Yin, J. M. Tan, C. Besson, Y. V. Geletii, D. G. Musaev, A. E. Kuznetsov, Z. Luo, K. I. Hardcastle, C. L. Hill, *Science* 2010, 328, 342–345.
 20. Graia, M.; Ksiksi, R.; Driss, A. Preparation and Characterization of $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{Zn}_2\text{V}_{10}\text{O}_{28}(\text{H}_2\text{O})_{10}] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ Single Crystals with a Novel Metallic Heteropolyoxoanion. *J. Chem. Crystallogr.* 2008, 38 (11), 855–859.
 21. Гарновский, А.Д.; Рябухин, Ю.И.; Кужаров, А.С. Координац. химия. 1984, 10, 1011–1033.

-
22. Baes, C. F.; Mesmer, R. E. *The hydrolysis of cations*; Wiley: New York, 1976.
23. Leslie, W.C.; Fontana, M.G. *Transactions, Am. Soc. Metals* 1949, 41, 1213–1247.
24. Badruzzaman, A.; Yuda, A.; Ashok, A.; Kumar, A. Recent Advances in Cobalt Based Heterogeneous Catalysts for Oxygen Evolution Reaction. *Inorganica Chim. Acta* 2020, 511 (119854), 119854.
25. Pavliuk, M. V.; Makhankova, V. G.; Khavryuchenko, O. V.; Kokozay, V. N.; Omelchenko, I. V.; Shishkin, O. V.; Jezierska, J. *Polyhedron* 2014, 81, 597–606.
26. Khan, M. I.; Tabussum, S.; Zheng, C. J. *Cluster Sci.* 2001, 12 (4), 583–594.
27. Беллами, Л. *Инфракрасные спектры сложных молекул*; Москва: Иностранная литература, 1963; с 590.
28. Soerates, G. Ed. *Infrared Characteristic Group Frequencies*; New York–Brisbane–Toronto: John Wiley Sons, LTD. Chichester, 1980; p 153.
29. Bruker Corporation. Magnetic resonance.
<https://www.bruker.com/products/mr/epr/epr-software.html> (accessed Dec 7, 2015)].
30. Pavliuk, M. V.; Mijangos, E.; Makhankova, V. G.; Kokozay, V. N.; Pullen, S.; Liu, J.; Zhu, J.; Styring, S.; Thapper, A. Homogeneous Cobalt/Vanadium Complexes as Precursors for Functionalized Mixed Oxides in Visible-Light-Driven Water Oxidation. *ChemSusChem* 2016, 9 (20), 2957–2966; Pavliuk, M. V.
31. Makhankova, V. G.; Kokozay, V. N.; Omelchenko, I. V.; Jezierska, J.; Thapper, A.; Styring, S. Structural, Magnetic, Thermal and Visible Light-Driven Water Oxidation Studies of Heterometallic Mn/V Complexes. *Polyhedron* 2015, 88, 81–89.
32. *ChemSusChem* 2016; Shan, Y., Huang, S.D. Hydrothermal crystallization and X-ray structure determination of a new decavanadate with mixed cations [Mn(H₂O)₆]₂[N(CH₃)₄]₂[V₁₀O₂₈]·2H₂O. *Journal of Chemical Crystallography* 1999, 29, 93–97.
33. Rapheal, P. F.; Manoj, E.; Kurup, M. R. P. Syntheses and EPR Spectral Studies of Manganese(II) Complexes Derived from Pyridine-2-Carbaldehyde Based N(4)-

Substituted Thiosemicarbazones: Crystal Structure of One Complex. *Polyhedron* 2007, 26 (17), 5088–5094.

34. Berggren, G.; Thapper, A.; Huang, P.; Kurz, P.; Eriksson, L.; Styring, S.; Anderlund, M. F. *Dalton Trans.* **2009**, (45), 10044–10054.

35. Pavliuk, M. V.; Mijangos, E.; Makhankova, V. G.; Kokozay, V. N.; Pullen, S.; Liu, J.; Zhu, J.; Styring, S.; Thapper, A. *ChemSusChem* **2016**, 9 (20), 2957–2966.

36. Pavliuk, M. V.; Makhankova, V. G.; Kokozay, V. N.; Omelchenko, I. V.; Jezierska, J.; Thapper, A.; Styring, S. *Polyhedron* **2015**, 88, 81–89.

37. Dogutan, D. K.; Mcguire, R.; Nocera, D. G. Electrocatalytic Water Oxidation by Cobalt(III) Hangman β -Octafluoro Corroles. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, 133 (24), 9178–9180.

38. Pizzolato, E.; Natali, M.; Posocco, B.; López, A. M.; Bazzan, I.; Valentin, M. D.; Galloni, P.; Conte, V.; Bonchio, M.; Scandola, F.; Sartorel, A. *Chem. Commun.* **2013**, 49 (85), 9941–9943.