
 КАТАЛИЗ  
 CATALYSIS

Статья поступила в редакцию 25.02.19. Ред. рег. № 2719-1

The article has entered in publishing office 25.02.19. Ed. reg. No. 2719-1

УДК 544.47

**ОКСИДЫ КАЛЬЦИЙ-МАРГАНЦА(III) ( $\text{CaMn}_2\text{O}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ )  
 В КАЧЕСТВЕ БИОМИМЕТИЧЕСКИХ КАТАЛИЗАТОРОВ  
 ВЫДЕЛЕНИЯ КИСЛОРОДА\***
*М.М. Наджафпур<sup>1,2</sup>, Т. Эренберг<sup>1</sup>, М. Вихен<sup>1</sup>, Ф. Курц<sup>1</sup>*
<sup>1</sup>Институт неорганической химии, Кильский университет имени Кристиана Альбрехта  
 д. 2, ул. Макс-Айт, 24118 Киль, Германия

факс: (+49) 431-880-1520; e-mail: phkurz@ac.uni-kiel.de, WEB-страница: www.ac.uni-kiel.de/phkurz

<sup>2</sup>Институт передовых исследований в области фундаментальных наук (IASBS)  
 Зенджан, Иран

doi: 10.15518/isjaee.2019.28-33.086-092

Заключение совета рецензентов: 25.04.19 Заключение совета экспертов: 15.05.19 Принято к публикации: 10.07.19

Биомиметический и эффективный: выяснилось, что смешанные оксиды кальций-марганца(III) (см. структуру, где Ca – зеленый, Mn – красный, O – белый) с химическим составом и структурами, имитирующими активный участок фотосистемы-II, являются высокоактивными катализаторами окисления воды до молекулярного кислорода. Присутствие  $\text{Ca}^{2+}$  в ФС-II значительно повышает производительность катализатора по сравнению с соответствующей марганцевой системой  $\text{Mn}_2\text{O}_3$ .

Ключевые слова: бионеорганическая химия; гетерогенный катализ; марганец; окисление; химия воды.

**CALCIUM MANGANESE(III) OXIDES ( $\text{CaMn}_2\text{O}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ )  
 AS BIOMIMETIC OXYGEN-EVOLVING CATALYSTS**
*Mohammad Mahdi Najafpour<sup>1,2</sup>, Till Ehrenberg<sup>1</sup>, Mathias Wiechen<sup>1</sup>, Philipp Kurz<sup>1</sup>*

 Institute for Inorganic Chemistry, Christian-Albrechts-University Kiel  
 2 Max-Eyth-Strasse, Kiel, 24118, Germany

факс: (+49)431-880-1520, e-mail: phkurz@ac.uni-kiel.de, homepage: www.ac.uni-kiel.de/phkurz

 Institute for Advanced Studies in Basic Sciences (IASBS)  
 Zanjan, Iran

doi: 10.15518/isjaee.2019.28-33.086-092

Referred 25 April 2019 Received in revised form 15 May 2019 Accepted 10 July 2019

Biomimetic and efficient: Mixed calcium manganese(III) oxides (see structure; Ca green, Mn red, O white) with elemental compositions and structures mimicking the active site of photosystem II were found to be highly active catalysts for the oxidation of water to molecular oxygen. As for PS II, the presence of  $\text{Ca}^{2+}$  greatly enhances the catalyst performance in comparison to the related manganese-only system  $\text{Mn}_2\text{O}_3$ .

\*Наджафпур М.М., Эренберг Т., Вихен М., Курц Ф. Оксиды кальций-марганца(III) ( $\text{CaMn}_2\text{O}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ) в качестве биомиметических катализаторов выделения кислорода // Международный научный журнал «Альтернативная энергетика и экология» (ISJAE), 2019;28-33:86-92.

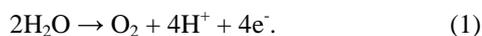
Ранее публиковалась: Angew. Chem. Int. Ed., 2010;49:2233–2237. © 2010 Wiley-VCH Verlag GmbH &amp; Co. KGaA, Weinheim



Keywords: bioinorganic chemistry; heterogeneous catalysis; manganese oxidation; water chemistry.

Список обозначений	
Аббревиатуры	
ААС	Атомно-абсорбционная спектрометрия
КВК	Кислород-выделяющий комплекс
ПЭМ	Просвечивающая электронная микроскопия
ФС	Фотосистема

Сегодня в научных публикациях стал активно обсуждаться метод расщепления воды на водород и кислород под действием света в качестве альтернативного способа преобразования солнечной энергии в «солнечное топливо» [1–3]. Одной из главнейших задач по реализации такого подхода является разработка на основе имеющихся в изобилии ресурсов эффективных катализаторов для реакции окисления воды до молекулярного кислорода:



За идею был взят процесс естественного фотосинтеза, при котором окисление воды под действием света катализируется  $\mu$ -оксидным Mn<sub>4</sub>Ca-кластером кислород-выделяющего комплекса (КВК) фотосистемы II (ФС-2) [3–7].

На сегодняшний день все усилия по синтезу функциональных имитаторов сосредоточились главным образом на «восходящем» подходе; таким образом, были подготовлены и досконально изучены  $\mu$ -оксидные марганцевые комплексы с двумя (намного реже – с тремя-четырьмя) марганцевыми (реакционными) центрами [8, 9]. Однако хорошего катализатора окисления воды в исследованных марганцевых комплексах обнаружить не удалось. Результаты проведенных на сегодня исследований каталитических свойств марганцевых соединений показали необходимость использования кислородоносителей и/или

двухэлектронных окислителей в качестве катализаторов процесса образования кислорода в однородных соединениях [3, 5, 9–11]. Например, КВК эффективно катализирует реакцию (1) после четырехкратного удаления одиночного электрона с участием окисленного остатка тирозина ( $\text{Y}_z^{\cdot}$ ) в комплексах ФС-2 [3–5].

В настоящей статье предлагается «нисходящий» подход к биомиметическому окислению воды и показывается, что частицы оксида марганца и кальций-марганца являются активными катализаторами реакции (1). Таким образом, авторы продолжают предыдущее исследование, показавшее, что гидроксиды и оксиды марганца оказались весьма перспективными катализаторами процесса окисления воды как в фотохимических [12, 13], так и в электрохимических [14–16] системах. Результаты экспериментов с участием оксидов в качестве электрокатализаторов показали, что рабочие характеристики материалов, содержащих марганец со степенью окисления +III, превосходят характеристики чистого Mn<sup>IV</sup>O<sub>2</sub>, что позволяет предположить, что скопления Mn<sup>III</sup> на поверхностях оксидов обладают каталитической активностью [15, 16].

Сначала в статье рассматриваются каталитические свойства оксидов марганца(III) ( $\alpha$ -Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). Затем исследуется оксидная система гидроксидов кальций-марганца(III) CaMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>·xH<sub>2</sub>O, которая еще более тесно связана с химическим составом ядра Mn<sub>4</sub>O<sub>x</sub>Ca в комплексе КВК.

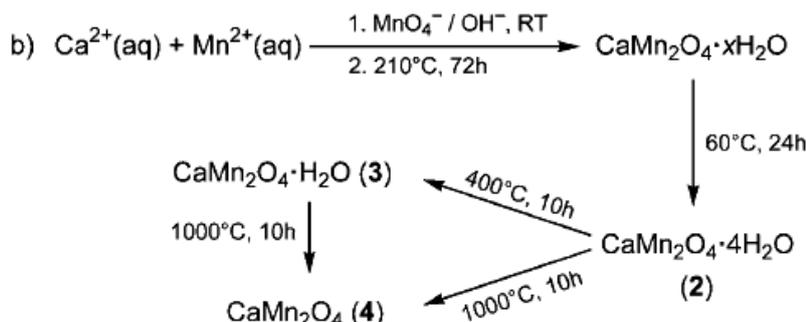
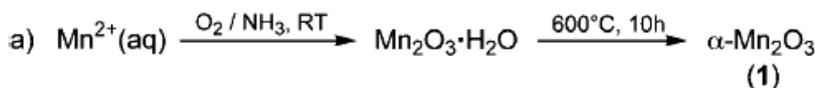


Диаграмма 1 – Подготовка образцов в водном растворе: a –  $\alpha$ -Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; b – CaMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>·xH<sub>2</sub>O

Scheme 1 – The preparation of a)  $\alpha$ -Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and b) CaMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>·xH<sub>2</sub>O particles in aqueous solution



Первоначально предполагалось, что описанный выше довольно медленный катализ в реакции (1) с участием  $Mn_2O_3$  обусловлен незначительной площадью поверхности (около  $1m^2g^{-1}$ ) используемого образца  $Mn_2O_3$  [13]. Поэтому были разработаны синтетические способы приготовления частиц  $\alpha-Mn_2O_3$  и  $CaMn_2O_4 \cdot xH_2O$  с увеличенной площадью поверхности путем осторожного окисления ионов марганца

(II) в исходных водных растворах с участием дополнительных ионов кальция, а также без них (диаграмма 1). Результаты ИК- и КР-спектроскопии, а также определение содержания марганца методом атомно-абсорбционной спектрометрии (ААС) показали, что свежесаженные, слегка подсушенные оксидные материалы содержат значительное количество воды (рис. 1).

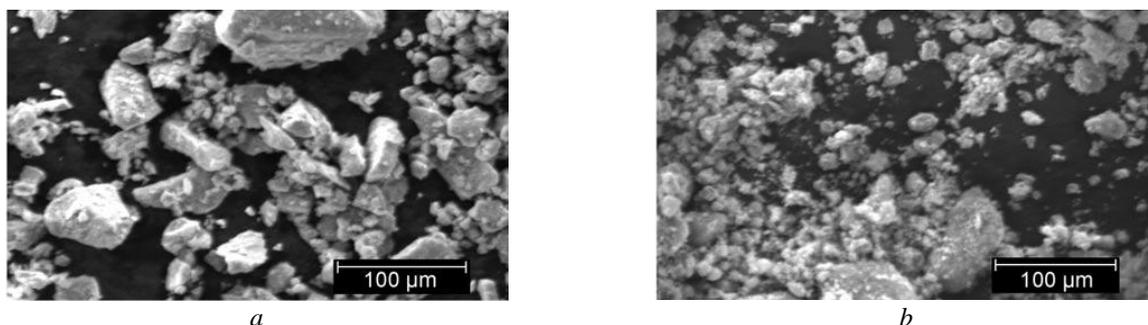


Рис. 1 – Микрография ПЭМ образцов: а –  $\alpha-Mn_2O_3$  (1); б –  $CaMn_2O_4 \cdot H_2O$  (3), подготовленных для исследования катализа выделения кислорода

Fig. 1 – SEM micrographs of a)  $\alpha-Mn_2O_3$  (1) and b)  $CaMn_2O_4 \cdot H_2O$  (3) prepared for the oxygen-evolving catalysis study

При нагреве  $Mn_2O_3 \cdot H_2O$  до  $600^\circ C$  или  $CaMn_2O_4 \cdot 4H_2O$  (2) происходит дегидрирование (рис. 2) и образование оксидов  $Mn_2O_3$  (1) или  $Mn_2O_4 \cdot H_2O$  (3) соответственно с однородным химическим составом.

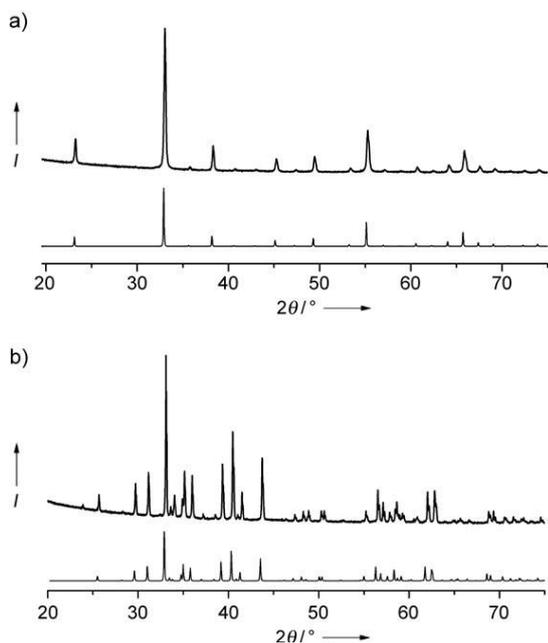


Рис. 2 – Порошковая дифрактограмма: а –  $Mn_2O_3$  (1); б –  $CaMn_2O_4$  (4), подготовленных по схеме, представленной на Диаграмме 1. Нижние кривые под каждой схемой показывают прогнозируемое брэгговское отражение для  $\alpha-Mn_2O_3$  и марокита соответственно

Fig. 2 – Powder XRD for a)  $Mn_2O_3$  (1) and b)  $CaMn_2O_4$  (4) prepared according to Scheme 1. The lower curves below each of the patterns indicate the expected Bragg reflections for  $\alpha-Mn_2O_3$  and marokite, respectively

Морфология полученных оксидов исследовалась с помощью просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ), в результате которой был обнаружен порошок с размером частицы около  $5 \div 50$  нм (см. рис. 1). Результаты адсорбционных экспериментов с азотной поверхностью подтвердили, что разработанный метод приготовления действительно позволил значительно увеличить площадь поверхности полученных оксидов. Анализ  $Mn_2O_3$  (1) методом БЭТ определил значение  $S_{вет}$  на уровне  $16,6 m^2g^{-1}$ , в то время как  $S_{вет}$  промышленного образца  $Mn_2O_3$  составляет  $1,09 m^2g^{-1}$  (аналогично стандартному материалу) [13]. В эксперименте с синтезированным  $CaMn_2O_4 \cdot xH_2O$  соотношение площади к массе оказалось еще больше ( $303 m^2g^{-1}$  (2) и  $205 m^2g^{-1}$  (3) соответственно) (табл. 1).

Идентификация образовавшихся оксидных фаз осуществлялась с помощью порошковой рентгеновской дифрактометрии. Как предполагалось из диаграммы фазы  $Mn-O$  и результатов предыдущих работ [17, 18], путем синтеза был получен оксид марганца(III) (1) в виде  $\alpha-Mn_2O_3$  (см. рис. 2). Материалы (2) и (3), полученные в процессе приготовления оксида кальций-марганца, оказались аморфными, что не позволило идентифицировать фазу. Однако при нагревании материала до  $1000^\circ C$  образовался марокит  $CaMn_2O_4$  (4) – минерал природного происхождения, обнаруженный в 1963 г. в Марокко [19]. Как  $\alpha-Mn_2O_3$ , так и марокит содержат структурные элементы, предложенные для структуры КВК [3], что делает обе модели весьма привлекательными для каталитического участка  $Mn_4O_xCa$  в комплексе ФС-2 (рис. 3 и 4). На основании аналитических данных был сделан вывод о том, что в процессах синтеза, протекающих по представленной в диаграмме 1 схеме, образуются оксиды марганца(III) и кальций-

марганца(III), обладающие определенным составом и большой площадью поверхности частиц.

Затем на экспериментальной установке исследовалась способность оксидов выступать в качестве катализатора реакции выделения кислорода [11]. Водные суспензии оксидов подготавливались в измерительной ячейке полярографического кислородного электрода Кларка. Прежде чем добавить в ячейку растворы трех разных сильных окислителей (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, HSO<sub>5</sub><sup>-</sup> или Ce<sup>IV</sup>), растворенный кислород удалялся продувкой аргоном, после чего следовал процесс образования кислорода (рис. 3–5). Значения скорости выделения O<sub>2</sub> в каждом центре марганцево-

го кластера определялись методом линейного приближения данных (табл. 1).

Как и предполагалось, результаты измерений, проведенных с помощью электрода Кларка, показали, что все оксиды марганца проявили себя в качестве эффективных катализаторов диспропорционирования H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> в O<sub>2</sub> и H<sub>2</sub>O. Образование кислорода наблюдалось также в реакциях с двухэлектронным окислителем HSO<sub>5</sub><sup>-</sup> (оксоном), который часто используется в химической модели КВК [11, 20] (табл. 1, рис. 5). Эти данные подтвердились результатами измерений на газовом хроматографе свободного пространства над суспензией самых эффективных катализаторов (1 и 3) (рис. 6).

Таблица 1  
Значения скорости выделения O<sub>2</sub> (ммоль<sub>O<sub>2</sub></sub>·моль<sub>Mn</sub><sup>-1</sup>·с<sup>-1</sup>), полученные методом обнаружения с помощью электрода Кларка

Oxygen evolution rates [mmol<sub>O<sub>2</sub></sub>·mol<sub>Mn</sub><sup>-1</sup>·s<sup>-1</sup>] determined by Clark electrode detection

Катализатор	S <sub>ВЕТ</sub> <sup>[b]</sup>	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	Окислитель <sup>[a]</sup>		
			HSO <sub>5</sub> <sup>-</sup>	Ce <sup>IV</sup>	Ru <sup>III</sup> <sub>фото</sub> <sup>[c]</sup>
Коммерческий Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,09	0,3	следы	следы	0,022
α-Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (1)	16,6	0,2	следы	0,027	0,023
CaMn <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ·4H <sub>2</sub> O (2)	303	>5,0 <sup>[d]</sup>	0,325	0,325	0,325
CaMn <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ·H <sub>2</sub> O (3)	205	4,2	0,255	0,540	0,350
CaMn <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (4)	2,62	0,9	0,024	следы	0,012
CaMn <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ·4H <sub>2</sub> O(5)	14,8	>5,0 <sup>[d]</sup>	0,012	0,290	0,225

[a] Концентрация окислителя в 1 мл реакционной смеси: [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>] = 4,4 мк%масс., [HSO<sub>5</sub><sup>-</sup>] = 7,4 мк%масс., [Ce<sup>IV</sup>] = 0,24%масс., [Ru(bipy)<sub>3</sub>]<sup>2+</sup> = 1,5 мк%масс./[Co(NH<sub>3</sub>)<sub>5</sub>Cl]<sup>2+</sup> = 12,5 мк%масс.  
 [b] в м<sup>2</sup>·г<sup>-1</sup>  
 [c] Значения скорости на стадии устойчивого образования O<sub>2</sub> (2÷3 мин с начала воздействия видимого (светового) излучения).  
 [d] Значение скорости выше верхнего предела обнаружения экспериментальной установки на уровне около 5 ммоль<sub>O<sub>2</sub></sub>·моль<sub>Mn</sub><sup>-1</sup>·с<sup>-1</sup>.

Несмотря на то, что процесс образования кислорода в реакциях с H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> и HSO<sub>5</sub><sup>-</sup> в двухъядерных марганцевых комплексах изучен достаточно хорошо, на сегодняшний день марганцевый комплекс, способный катализировать выделение кислорода в однородном растворе при окислении сильным одноэлектронным окислителем Ce<sup>IV</sup>, все еще не найден (E<sub>0</sub> = +1,7 В, по сравнению с нормальным водородным электродом в кислом растворе [21]) [3, 9, 11]. Поскольку церий(IV) не может служить реагентом для переноса кислорода, эти реакции, представляющие собой модельные реакции окисления воды, подробно изучались в эксперименте с использованием синего рутениевого димера [(bpy)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)Ru<sup>III</sup>(μ-O)ORu<sup>III</sup>(H<sub>2</sub>O)(bpy)<sub>2</sub>]<sup>4+</sup>, выступающего в роли катализатора окисления воды [22, 23].

При этом все исследованные образцы Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и CaMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>·xH<sub>2</sub>O катализировали реакцию (рис. 3, см. табл. 1). Здесь также наблюдался эффективный катализ гидроксидов кальций-марганца, а скорость выделения кислорода оставалась постоянной в течение длительного периода времени.

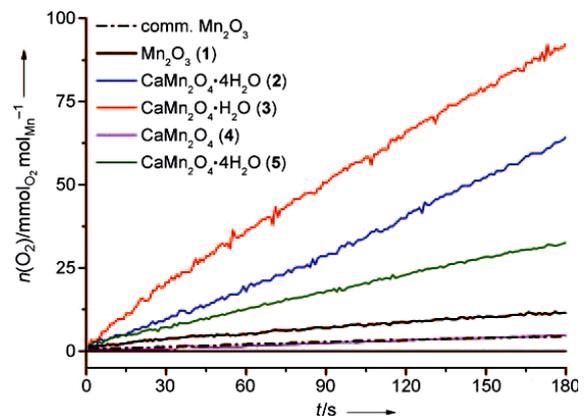


Рис. 3 – Следы выделения кислорода в реакциях с участием различных кальций-марганцевых оксидов с добавлением церия(IV) в оксид; кривые для 1, 4 и Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> промышленного производства увеличены в пять раз

Fig. 3 – Oxygen evolution traces for the reactions of different (calcium) manganese oxides with cerium(IV) added to oxide suspensions at t = 0 s. Curves for 1, 4, and commercially available Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> are magnified fivefold

Значительно меньше O<sub>2</sub> выделялось в реакциях между Ce<sup>IV</sup> и Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> или марокитом (4). Для подтверждения того, что разница в значениях скорости реакции обусловлена не только разницей площадей поверхности используемых материалов, метод синте-

за был несколько видоизменен, и был приготовлен образец  $\text{CaMn}_2\text{O}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (5) с площадью поверхности всего  $14,8 \text{ м}^2\text{г}^{-1}$  аналогично  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  (1). И снова оксид кальций-марганца (5) продемонстрировал намного большую активность в каждом центре марганцевого кластера, чем  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  (1).

Эти результаты подтвердились также с обнаружением продуктов реакции  $\text{O}_2$  на газовом хроматографе. В пределах 60 мин кислород выделялся с постоянной скоростью как в экспериментах с участием  $\text{Mn}_2\text{O}_3$ , так и с кальций-марганцевым оксидом (3). В ходе реакции между  $\text{Ce}^{\text{IV}}$  и кальций-марганцевым оксидом (3) образовалось в 30 раз больше  $\text{O}_2$  на атом марганца, чем в аналогичной реакции с  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  (1) (табл. 2, рис. 6).

Цифры, представленные в табл. 2, сложно перевести в число оборотов, поскольку ни фракции доступных атомов марганца и кальция на окисленной поверхности, ни количество центров марганцевых/кальциевых центров не известны. Тем не менее с помощью простой модели было рассчитано количество атомов марганца на поверхности, что составило один к шести в образце (3) и один к пятнадцати в образце (1) (рис. 7). Поскольку маловероятно, что каждый отдельный атом марганца на поверхности является отдельным каталитическим участком, все реакции, представленные в табл. 2, считаются каталитическими по критерию совершения более одного оборота на каждом участке, однако точное число оборотов определить не удалось.

Таблица 2

Общее содержание кислорода [ $\text{ммоль}_{\text{O}_2}\text{моль}_{\text{Mn}}^{-1}$ ] в свободном пространстве над суспензиями через 1 ч реакции

Table 2

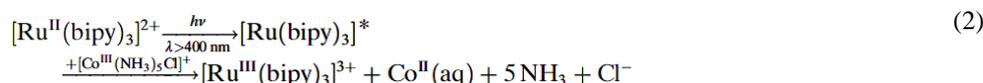
Total oxygen [ $\text{mmol}_{\text{O}_2}\text{mol}_{\text{Mn}}^{-1}$ ] in the headspace above oxide suspensions after a reaction time of 1 hour

Катализатор	Окислитель <sup>[a]</sup>			
	$\text{H}_2\text{O}_2$	$\text{HSO}_5^-$	$\text{Ce}^{\text{IV}}$	$\text{Ru}^{\text{III}}_{\text{фото}}$
$\alpha\text{-Mn}_2\text{O}_3$ (1)	0,10 <sup>[b]</sup>	0,15	0,03	нет данных <sup>[c]</sup>
$\text{CaMn}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (3)	0,18 <sup>[b]</sup>	0,12	0,90	нет данных <sup>[c]</sup>

<sup>[a]</sup> реакционные смеси, содержащие оксиды (1) и (3) ( $1 \text{ мг/мл}^{-1}$ ), и окислители в пропорциях, аналогичных указанным в примечании к табл. 1.  
<sup>[b]</sup> данные, полученные только для реакций, протекавших 30 мин.  
<sup>[c]</sup>  $\text{O}_2$ , обнаруженный методом газохроматографии, но не поддающийся количественному воспроизведению, так как ФС неустойчива в более продолжительные периоды времени.

Хорошие каталитические свойства оксидных материалов, выявленные в экспериментах с участием церия(IV), воодушевили авторов пойти еще дальше и исследовать реакции, управляемые светом, с целью изучения модели фотоокислительно-восстановительной цепи, аналогичной ФС-2. Для

этого использовалась система  $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bipy})_3]^{2+}/[\text{Co}^{\text{III}}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]^{2+}$ , в которой под воздействием видимого (светового) излучения образуется сильный одноэлектронный окислитель  $[\text{Ru}^{\text{III}}(\text{bipy})_3]^{3+}$  ( $E_0 \approx +1,3 \text{ В}$ ), согласно следующей реакции:



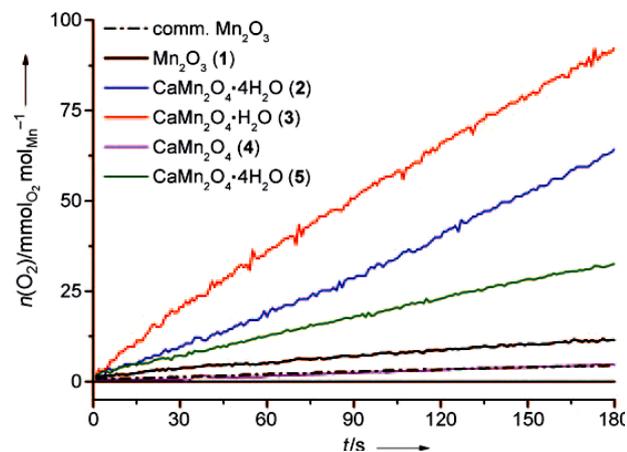
Реакции фотоокисления проводились в ацетатном буфере (рН 4), так как в результате реакции (2) в растворе образуется 5 эквивалентов аммиака на рутений(III), а базисные условия, как известно, способствуют быстрому разрушению рутениевого фотосенсибилизатора [24].

Под воздействием видимого (светового) излучения ( $\lambda > 400 \text{ нм}$ ) наблюдалось выделение кислорода (рис. 4). На начальном этапе ( $2 \div 3 \text{ мин}$ ) процесс протекал медленно, а в реакции (2) образовалась значительная концентрация  $[\text{Ru}^{\text{III}}(\text{bipy})_3]^{3+}$ , которая обнаруживалась при затемнении раствора вследствие образования темно-зеленого соединения рутения(III). Затем, в течение приблизительно 5 мин, скорость образования кислорода оставалась устойчивой, при этом в реакции с участием  $\text{CaMn}_2\text{O}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  скорость

была значительно выше, чем в реакции с  $\text{Mn}_2\text{O}_3$ . Кислород можно также обнаружить при помощи хроматографии газовой фазы над жидкостью, однако точное количественное измерение содержания  $\text{O}_2$  оказалась ненадежным, поскольку значения скорости в более протяженных временных интервалах оказались невоспроизводимыми. Как известно из научной литературы, фотоокислительные системы  $[\text{Ru}(\text{bipy})_3]$  со временем разлагаются, а на их реактивность влияет множество факторов (рН, концентрации реактивов, тип буфера и т.д.) [25–27]. Кроме того, установлено, что катализаторы на основе оксидов кальций-марганца не сохраняют устойчивость в течение более длительного времени реакции в общепотребительном ацетатном буфере. Но несмотря на это, проведенные эксперименты по фотоокислению служат



наглядным доказательством того, что управляемое светом окисление воды возможно с использованием  $\text{CaMn}_2\text{O}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ , причем начальные скорости реакции значительно выше скоростей, достигнутых в реакциях с  $\text{Mn}_2\text{O}_3$ .



**Рис. 4** – Следы выделения кислорода в реакциях с участием различных (кальций-) марганцевых оксидов с фотогенерированными  $[\text{Ru}^{\text{III}}(\text{bipy})_3]^{3+}$ . Воздействие видимого (светового) излучения начиналось при  $t = 0$  с. Графики кривых (1), (4) и оксида  $\text{Mn}_2\text{O}_3$ , промышленного производства, увеличены в пять раз

**Fig. 4** – Oxygen evolution traces for the reactions of different (calcium) manganese oxides with photogenerated  $[\text{Ru}^{\text{III}}(\text{bipy})_3]^{3+}$ . Illumination was started at  $t = 0$  s. Graphs for 1, 4, and commercially available  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  are magnified fivefold

Для измерения стабильности самих оксидных частиц оксиды (1) и (3) в течение 60 мин подвергались воздействию различных окислителей в условиях, идентичных протеканию катализа, а образовавшиеся суспензии анализировались на присутствие растворенных ионов металлов. Во всех исследованных условиях реакции (см. табл. 2), даже в сильно-кислотной среде, содержащей  $\text{HSO}_5^-$  или церий(IV), растворялось лишь незначительное количество марганца (<1% общего объема). В то же время более значительная фракция кальция ( $1 \div 20$  % общего объема) обнаружена после применения к образцу (3) условий катализа, при этом почти половина общего количества кальция образовалась после фотохимической реакции этого образца (46 % растворенного  $\text{Ca}^{2+}$ ). Мы полагаем, что растворению способствует присутствие хелатообразующих ацетатных лигандов. Однако во всех случаях, когда мы могли количественно определить содержание  $\text{O}_2$ , общее количество образовавшегося  $\text{O}_2$  (см. табл. 2) намного превышало количество растворенного оксида, что свидетельствует о том, что образование  $\text{O}_2$  не связано с растворением оксида.

Рентгеновская дифрактограмма оксидов (1) и (4), полученных из суспензий под воздействием окислителей, также показали, что твердые материалы не меняются, но их все же можно идентифицировать как  $\alpha\text{-Mn}_2\text{O}_3$  и марокит соответственно (рис. 8).

Из представленных данных следует, что частицы оксида марганца(III) и кальций-марганца(III) являются активными катализаторами окисления воды. В то время как увеличение площади поверхности лишь незначительно повысило каталитическую активность, включение кальция значительно улучшило характеристики этих гетерогенных каталитических материалов по сравнению с общераспространенной системой, использующей  $\text{Mn}_2\text{O}_3$ . Наличие аква- или гидроксогрупп на поверхности также влияет на катализ, поскольку гидраты (2), (3) и (5) намного активнее безводных марокитов ( $\text{CaMn}_2\text{O}_4$ , (4)).

Полученные результаты имеют большое значение для исследований в области биомиметического окисления воды:

1. Оксиды кальций-марганца являются весьма перспективными катализаторами окисления воды для искусственного фотосинтеза, что подтверждается использованием хорошо известных одноэлектронных окислителей церия(IV) и  $[\text{Ru}^{\text{III}}(\text{bipy})_3]^{3+}$ . Исследуемые в настоящей работе оксидные материалы  $\text{CaMn}_2\text{O}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  могут быть легко синтезированы из дешевых и имеющихся в изобилии исходных материалов. Поэтому наряду с открытыми недавно кобальтовыми системами [28, 29] оксиды марганца-кальция подходят для потенциального крупномасштабного применения гораздо больше, чем хорошо изученные, но дорогие катализаторы  $\text{IrO}_2$ ,  $\text{RuO}_2$  и  $\text{Rh}_2\text{O}_3$  [13, 24].

2. Роль кальция в катализе естественного окисления воды (обедненная кальцием(II) ФС-2 гораздо менее активна, чем естественная система) [30, 31] может быть воспроизведена достаточно просто при помощи несложной модели смешанного оксида кальций-марганца. Кальций может служить в качестве связующего и активирующего участка для  $\text{H}_2\text{O}$  в КВК, причем и в той, и в другой роли кальций можно также использовать в описанных здесь реакциях  $\text{CaMn}_2\text{O}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$

3. И наконец, полученные результаты подтверждают высказанные ранее предположения о том, что миллиарды лет назад протофермент ФС-2 произошел от естественно возникших оксидов марганца [32–34].

#### Благодарности

Авторы выражают признательность Урсуле Корнелиссен, Бастиану Дитлу, Катрин Гервиен, Иохиму Гриппу, Яннес Офи, Энрике Кирога, Монике Шневей, Кристиану Столтенбергу и Адаму Вутковски (Кильский университет имени Кристиана Альбрехта) за помощь в проведении экспериментов. Др. М.М. Наджафпур благодарит Министерство науки и Фонд национальной элиты Ирана за предоставленный грант. Исследование финансировалась Фондом химической промышленности (им. Ю. Либига).

#### Acknowledgments

The authors would like to thank Ursula Cornelissen, Bastian Dietl, Kathrin Gerwien, Joachim Gripp, Jannes Ophey,



Enrique Quiroga, Monika Schneeweis, Christian Stoltenberg, and Adam Wutkowski (all CAU Kiel) for experimental support. M.M.N. thanks the Ministry of Science and the National Elite Foundation of Iran for a travel grant. This work was financed by the Fonds der Chemischen Industrie (Liebig fellowship for P.K.).

### References

- [1] Armaroli N., Balzani V. *Angew. Chem.*, 2007;119:52–67; *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2007;46:52–66.
- [2] Lewis N.S., Nocera D.G. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, 2006;103:15729–15735.
- [3] Lubitz W., Reijerse E.J., Messinger J. *Energy Environ. Sci.*, 2008;1:15–31.
- [4] Lomoth R., Magnuson A., Sjodin M., Huang P., Styring S., Hammarstrom L. *Photosynth. Res.*, 2006;87:25–40.
- [5] Cady C.W., Crabtree R.H., Brudvig G.W. *Coord. Chem. Rev.*, 2008;252:444–455.
- [6] Herrero C., Lassalle-Kaiser B., Leibl W., Rutherford A.W., Aukauloo A. *Coord. Chem. Rev.*, 2008;252:456–468.
- [7] Mullins C.S., Pecoraro V.L. *Coord. Chem. Rev.*, 2008;252:416–443.
- [8] Yagi M., Kaneko M. *Chem. Rev.*, 2001;101:21–35.
- [9] Mukhopadhyay S., Mandal S. K., Bhaduri S., Armstrong W.H. *Chem. Rev.*, 2004;104:3981–4026.
- [10] Shimazaki Y., Nagano T., Takesue H., Ye B. H., Tani F., Naruta Y. *Angew. Chem.*, 2004;116:100–102; *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2004;43:98–100.
- [11] Kurz P., Berggren G., Anderlund M. F., Styring S. *Dalton Trans.*, 2007;4258–4261.
- [12] Elizárova G.L., Zhidomirov G.M., Parmon V.N. *Catal. Today*, 2000;58:71–88.
- [13] Harriman A., Pickering I.J., Thomas J.M., Christensen P. A. *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1*, 1988; 84:2795–2806.
- [14] Matsumoto Y., Sato E. *Mater. Chem. Phys.*, 1986;14:397–426.
- [15] Morita M., Iwakura C., Tamura H. *Electrochim. Acta*, 1979;24:357–362.
- [16] Trasatti S. *J. Electroanal. Chem.*, 1980;111:125–131.
- [17] Chandra N., Bhasin S., Shanna M., Pal D. *Mater. Lett.*, 2007;61:3728–3732.
- [18] Fritsch S., Navrotsky A. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1996;79:1761–1768.
- [19] Gaudefroy C., Jouravsky G., Permingeat F. *Bull. Soc. Fr. Mineral. Cristallogr.*, 1965;86:359–367.
- [20] Chen H.Y., Tagore R., Olack G., Vrettos J.S., Weng T.C., Penner-Hahn J., Crabtree R.H., Brudvig G.W. *Inorg. Chem.*, 2007;46:34–43.
- [21] Holleman A.F., Wiberg E. *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, de Gruyter, Berlin, 1995.
- [22] Hurst J.K. *Coord. Chem. Rev.*, 2005;249:313–328.
- [23] Liu F., Concepcion J.J., Jurss J.W., Cardolaccia T., Templeton J.L., Meyer T.J. *Inorg. Chem.*, 2008;47:1727–1752.
- [24] Morris N.D., Mallouk T.E. *J. Am. Chem. Soc.*, 2002;124:11114–11121.
- [25] Harriman A., Richoux M.C., Christensen P.A., Mosseri S., Neta P. *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1*, 1987;83:3001–3014.
- [26] Hoertz P.G., Mallouk T.E. *Inorg. Chem.*, 2005;44:6828–6840.
- [27] Kalyanasundaram K., Micic O., Pramauro E., Gratzel M. *Helv. Chim. Acta*, 1979;62:2432–2441.
- [28] Jiao F., Frei H. *Angew. Chem.*, 2009;121:1873–1876; *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2009;48:841–1844.
- [29] Kanan M.W., Nocera D.G. *Science*, 2008;321:1072–1075.
- [30] Ghanotakis D.F., Babcock G.T., Yocum C.F. *FEBS Lett.*, 1984;167:127–130.
- [31] Miyao M., Murata N. *FEBS Lett.*, 1984;168:118–120.
- [32] Armstrong F.A. *Philos. Trans. R. Soc. London*, 2007;363:1263–1270.
- [33] Sauer K., Yachandra V.K. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, 2002;99:8631–8636.
- [34] Spiccia L., Casey W.H. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 2007;71:5590–5604.

