

АКАДЕМИЯ НАУК СССР

УСПЕХИ ХИМИИ

ВЫПУСК 9

СЕНТЯБРЬ — 1983

ТОМ LII

МОСКВА

ЖУРНАЛ ОСНОВАН В 1932 ГОДУ
ВЫХОДИТ 12 РАЗ В ГОД

УДК 541.14 + 541.128 + 620.92 + 535.217

РАЗРАБОТКА МОЛЕКУЛЯРНЫХ ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКИХ СИСТЕМ ДЛЯ ПРЕОБРАЗОВАНИЯ СОЛНЕЧНОЙ ЭНЕРГИИ: КАТАЛИЗАТОРЫ ДЛЯ ВЫДЕЛЕНИЯ ВОДОРОДА И КИСЛОРОДА ИЗ ВОДЫ¹

Замараев К. И., Пармон В. Н.

Обсуждены последние результаты, достигнутые в разработке и исследовании гомогенных и гетерогенных катализаторов восстановления воды до молекулярного водорода и ее окисления до молекулярного кислорода, а также в создании микрогетерогенных систем, способных к фотокатализитическому разделению зарядов.

Библиография — 114 ссылок.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	1433
II. Стадия выделения водорода из воды	1437
III. Стадия выделения кислорода из воды	1446
IV. Стадия фотохимического разделения зарядов	1453

I. ВВЕДЕНИЕ

Годовое потребление энергии человечеством составляет в настоящее время огромную величину, $\sim 10^{17}$ ккал, и быстро возрастает, удваиваясь за 15—20 лет [1—3]. В то же время запасы ископаемых топлив, являющихся сейчас основой энергетического баланса ($\sim 80\%$ от первичных энергоресурсов, в том числе $\sim 60\%$ — нефть и газ), ограничены; суммарный энергетический эквивалент разведанных запасов этих топлив оценивается в 10^{19} — 10^{20} ккал [3—5]. Таким образом, поиск новых источников энергии становится актуальной проблемой.

Предполагается, что в ближайшем будущем энергетические потребности мирового сообщества будут удовлетворены за счет опережающего роста добычи и переработки угля (в том числе в искусственное жидкое топливо), а также ядерных источников электроэнергии и тепла. Об эти отрасли энергетики обеспечены исходным сырьем как минимум на столетие вперед. Уровень научных и технологических разработок для этих отраслей уже на сегодня таков, что они смогут, по-видимому, развиваться достаточно быстрыми темпами. Однако следует иметь в виду, что значительное увеличение доли угля и ядерного горючего в энергетическом балансе потребует решить ряд проблем, связанных с возможным отрицательным влиянием использования этих топлив на окружающую среду. Так, сжигание и переработка угля потребует, вероятно, создания дорогостоящих очистных устройств, которые предотвратили бы

¹ Доклад на II Всесоюзной конференции «Физика и химия свободных радикалов» памяти академика В. В. Воеводского, Новосибирск, июнь 1982 г.

выброс в атмосферу окислов серы, канцерогенных и других вредных веществ. Имеются также опасения, что при ожидаемых темпах роста общего энергопотребления уже в середине следующего столетия антропогенное выделение тепла за счет использования энергии ископаемых топлив и ядерного горючего может достичь нескольких процентов от общего теплового баланса Земли, что может повлечь за собой непредсказуемое изменение климата [6]. Непредсказуемы пока и последствия обогащения атмосферы Земли углекислым газом, неизбежно выделяющимся при сгорании органических топлив.

В более далекой перспективе наиболее интересными представляются два источника энергии, обладающие практически неограниченными ресурсами [1]. Это — термоядерная и солнечная энергии. В настоящее время широкое использование этих источников невозможно вследствие пока что недостаточного уровня научных и технологических разработок в указанных областях. Однако есть все основания надеяться на быстрый прогресс. Ведется упорная работа над осуществлением управляемой термоядерной реакции. Хотя такая реакция экспериментально пока не реализована, потенциальные энергетические возможности термоядерного синтеза уже много лет широко обсуждаются в литературе. Что касается солнечной энергии, то о ее возможностях знают, как правило, значительно меньше. Между тем, в солнечных лучах, падающих на Землю, эта энергия содержится в количествах, намного превышающих быстро растущие запросы человечества [1—3, 7, 8]. Проблема состоит лишь в том, чтобы научиться рационально ее использовать.

Не приходится сомневаться, что в ближайшем будущем традиционные источники энергии будут продолжать играть главенствующую роль в общем энергобалансе человечества. Тем не менее даже такая традиционно критически настроенная к солнечной энергии организация как Международная энергетическая конференция предсказывает возможность значительного возрастания роли прямого использования солнечной энергии; в частности, ожидается, что к 2020 году до 10—15% мирового потребления энергии будет обеспечено за счет преобразования энергии Солнца [2].

Среди различных возможных способов утилизации солнечной энергии одним из наиболее многообещающих может оказаться ее прямое преобразование в энергию химических топлив [1, 9—11]. Действительно, запасание солнечной энергии в виде химических топлив позволило бы, во-первых, преодолеть такой существенный барьер для широкого использования солнечной энергии, как зависимость ее потока от сезонных, погодных и других природных условий и, во-вторых, получать энергию в наиболее концентрированном и универсальном виде — в виде высокоэнергетического химического энергоносителя.

В принципе, для преобразования солнечной энергии можно использовать любые химические процессы, происходящие с запасанием свободной энергии. Из них наиболее привлекательными в настоящее время представляются реакции получения высокоэнергетического топлива (водорода, углеводородов, спиртов и углеводов, гидразина, аммиака и т. п.) из воды и газов атмосферы, являющихся легкодоступным и практически неисчерпаемым сырьем (см., например, обзоры [12, 13]). Достоинства этих реакций — высокая энергоемкость получающегося топлива (пары химических соединений горючее — окислитель (кислород)), а также принципиальная возможность достижения достаточно высоких (до $\sim 30\%$ [14—16]) значений к. п. д. преобразования солнечной энергии. Отметим, что получение всех перечисленных топлив реализовано в живой природе в растениях и микроорганизмах — либо путем фотосинтеза с последующими процессами ферментации его продуктов до водорода, метана, спиртов и т. п., либо путем фиксации атмосферного азота.

Однако вне живых организмов эти реакции сами по себе под действием солнечного света не идут. Для их осуществления необходимо разработать фотокаталитические системы, состоящие из фотокатализаторов, обеспечивающих протекание фотохимических стадий, и обычных

катализаторов, обеспечивающих протекание последующих темновых стадий реакции получения богатых энергией химических веществ.

Фотокатализаторы — это вещества, которые способны индуцировать в результате поглощения ими квантов света химические превращения участников реакции, многократно вступая с ними в промежуточные химические взаимодействия и регенерируя свой химический состав после каждого цикла промежуточных взаимодействий. (Вместо термина «фотокатализатор» в литературе в том же самом смысле нередко используется термин «фотосенсибилизатор». По-видимому, термин «фотосенсибилизатор» было бы более правильно использовать для обозначения веществ, индуцирующих реакции не путем промежуточных химических взаимодействий с частицами — участниками реакции, а путем переноса энергии на эти частицы).

Среди перечисленных выше процессов получения топлив наибольший интерес в настоящее время привлекает реакция получения водорода путем разложения воды. Действительно, водород рассматривается как одно из наиболее перспективных и экологически чистых химических горючих для энергетики будущего. Одновременно водород является и ценнейшим сырьем для химической промышленности, позволяющим, в частности, осуществлять реакции катализитического восстановления углекислого газа и молекулярного азота с получением всех перечисленных выше топлив. Кроме того, полученные к настоящему времени данные о механизмах химических реакций позволяют предполагать, что из всех запасающих солнечную энергию в виде топлив процессов реакция фотокатализитического разложения воды окажется и самой простой для реализации.

В настоящее время в создании фотокатализитических систем, способных осуществлять разложение воды на водород и кислород, уже имеются определенные успехи. Разрабатываемые фотокатализитические системы условно можно разделить на две группы: полупроводниковые и молекулярные системы.

Полупроводниковые системы основаны на использовании в качестве фотокатализаторов массивных или высокодисперсных полупроводников, в основном окислов, фосфидов, арсенидов и халькогенидов переходных металлов. При использовании именно этих веществ были разработаны системы, обладающие заметным (до 1—2%) к. п. д. преобразования солнечного света в химическую энергию топлива (см. пионерскую работу [17], а также недавние обзоры [18—21] и цитированную в них литературу). Ожидают, что уже в ближайшее время эффективность полупроводниковых фотокатализитических систем разложения воды удастся существенно повысить. Подробный анализ состояния дел в этой области может быть найден в упомянутых обзورах.

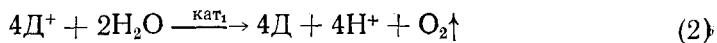
Молекулярные фотокатализитические системы основаны на воспроизведении (моделировании) схемы природного фотосинтеза. Работы над такими системами были начаты позже, чем над полупроводниковыми, и пока не привели к столь же существенным успехам, как в случае полупроводниковых систем. Однако, поскольку известно, что эффективность преобразования солнечной энергии в молекулярных системах природного фотосинтеза весьма высока (до 6—10% для очень сложной реакции между CO_2 и H_2O [22, 23]), есть все основания рассчитывать на создание в будущем высокоеффективных искусственных преобразователей этого типа для существенно более простой реакции разложения воды.

Детальный анализ ситуации в области разработки молекулярных фотокатализитических систем для разложения воды дан в недавно опубликованных обзорах [21, 24—29], а также в нашем обзоре [12]. Среди работ, появившихся после опубликования обзора [12], следует особо отметить работы [30, 31] (см. также [21, 25]), в которых, по сообщениям авторов, была впервые найдена искусственная молекулярная система, осуществляющая полный цикл разложения воды на кислород и водород под действием видимого света, хотя пока и с невысоким к. п. д.

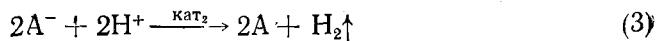
Наиболее часто обсуждаемые схемы разложения воды включают три стадии (см. рис. 1): разделение зарядов, т. е. получение под действием света в присутствии фотокатализатора (ΦK) достаточно сильных химических окислителей (D^+) и восстановителей (A^-):



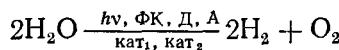
и последующих катализитических процессов выделения из воды кислорода окислителями D^+ :



и водорода восстановителями A^- :



Для осуществления последних двух стадий свет уже не необходим. При этом суммарный процесс описывается уравнением:



Таким образом, для осуществления разложения воды на водород и кислород солнечным светом в молекулярной фотокатализитической системе необходимо разработать эффективные катализаторы для процессов

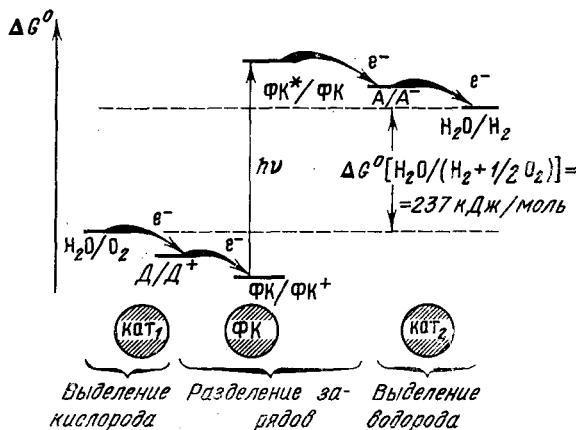


Рис. 1. Схема процесса разложения воды в молекулярной фотокатализитической системе; ΔG^0 — изменение свободной энергии в ходе процесса; изогнутыми стрелками показаны пути переноса электрона

трех типов: разделения зарядов под действием видимого света, выделения кислорода из воды под действием одноэлектронных окислителей и выделения водорода из воды под действием одноэлектронных восстановителей. Например, в упоминавшейся молекулярной фотокатализитической системе, предложенной в работах [30, 31], в качестве соединений ΦK , A , кат₁ и кат₂ были использованы соответственно *трис*-бипиридильный комплекс рутения(II) ($Ru(bipy)_3^{2+}$), органический бикатион N,N' -диметил-4,4'-дипиридин («метилвиологен» — MB^{2+}), коллоидная двуокись рутения и коллоидная платина. Фотокатализатор ΦK выполнял одновременно функции и промежуточного донора D .

В настоящем обзоре приведены основные результаты исследований в области разработки и изучения катализаторов для всех трех приведенных выше стадий процесса разложения воды в молекулярных фотокатализитических системах, полученные в нашей лаборатории после опубликования обзора [12]; рассмотрение начинается со стадии выделения водорода, которая к настоящему времени наиболее разработана.

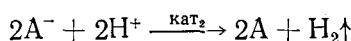
II. СТАДИЯ ВЫДЕЛЕНИЯ ВОДОРОДА ИЗ ВОДЫ

Образующиеся на стадии разделения зарядов (реакция (1)) одноэлектронные восстановители A^- способны выделять водород из воды по реакции (3) лишь в присутствии специальных катализаторов: Уже в пионерских работах [32—38] был предложен целый ряд катализаторов для этого процесса: нанесенные [39—41] или коллоидные (ссылки см. ниже) благородные металлы и биологические ферменты — гидрогеназа и нитрогеназа [28, 34, 39, 42—48]. Для оценки перспективности практического использования этих катализаторов в фотокаталитических системах необходимы детальные количественные исследования их катализической активности и стабильности, а также зависимости указанных свойств от условий формирования катализаторов. Такие исследования сейчас широко ведутся для коллоидных металлических катализаторов (см., например, работы [21, 41—56] и цитированную в них литературу).

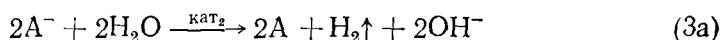
Ниже рассмотрены два типа катализаторов для выделения водорода из воды: 1) высокодисперсные благородные металлы, стабилизированные в проницаемых для частиц восстановителя и молекул воды полимерных глобулах и гранулах; 2) гетерополианионы — соединения, содержащие по несколько ионов переходных металлов и способные легко и обратимо восстанавливаться, принимая по два и даже более электрона. Таким образом, гетерополианионы можно рассматривать как своеобразные структурные и функциональные модели ферментов гидрогеназ и нитрогеназ, активные центры которых также содержат по несколько ионов металлов и способны обратимо восстанавливаться на несколько электронов.

1. Системы родий — этилендиамин и родий — полиэтиленимин

Нами обнаружено [57], что координационно-ненасыщенные комплексы родия(III) с этилендиамином (ен) и его полимерными аналогами (полиэтилениминами) являются активными катализаторами выделения водорода из воды такими одноэлектронными восстановителями, как V^{2+} (aq), Cr^{2+} (aq) и катион-радикал метилвиологена (MB^+), по реакции



или



Из них наибольший интерес с точки зрения дальнейшего практического использования представляют гетерогенные катализаторы на основе полимеров — разветвленного полиэтиленимина (ПЭИ) с молекулярной массой $\sim 20\,000$ и коммерческой ионнообменной смеси АН-221 — гранулированного частично сшитого полиэтиленимина.

Исследование методами ЭПР, рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) и оптической спектроскопии в видимой и УФ-областих позволило установить [58], что в исходных формах катализаторов на основе мономерного этилендиамина практически весь родий находится в виде комплексов родия(III), в то время как в исходных формах катализаторов на основе полиэтиленимина до 5% родия (в зависимости от условий приготовления комплексов) может находиться в форме соединений родия(II); остальная часть родия в этих катализаторах также находится в форме соединений родия(III). Установлено, что в то время как для мономерных лигандов исходные комплексы могут иметь состав $Rh : N = 1 : 6$; $1 : 4$ и $1 : 2$ (комpleксы последнего состава удается получать только в смеси с комплексами состава $Rh : N = 1 : 4$), с полимерными депротонированными лигандами образуются исходные комплексы состава $Rh : N = 1 : 4$ и $1 : 2$. Варьируя при синтезе соотношение металл—лиганд, можно получать гетерогенизированные металлополимерные комплексы с преобладающим составом $Rh : N = 1 : 2$ или $1 : 4$.

Введение комплексов родия с этилендиамином и полиэтиленимином в растворы таких восстановителей как V^{2+} (aq) (окислительно-восстановительный потенциал $E_0 = -0,25$ В относительно н. в. э.) и Cr^{2+} (aq) ($E_0 = -0,4$ В) приводил к выделению молекулярного водорода. Типичные кинетические кривые для выделения H_2 изображены на рис. 2. Эти кривые имеют S-образную форму: в области коротких времен имеется период индукции, в ходе которого реакция постепенно ускоряется. В течение периода индукции происходит, очевидно, образование активных

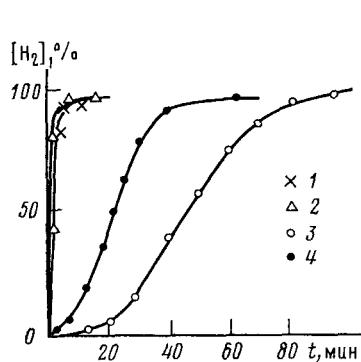


Рис. 2

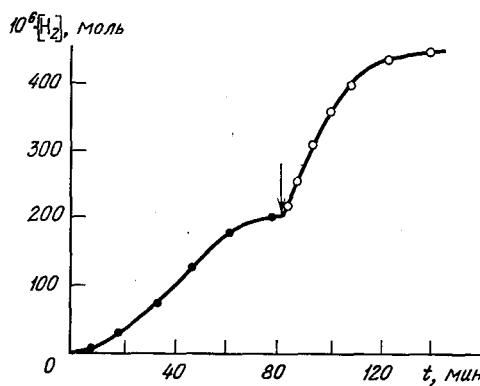


Рис. 3

Рис. 2. Кинетика выделения водорода (в процентах от стехиометрического выхода) из $1,5 \cdot 10^{-2} M$ раствора VSO_4 в воде в присутствии различных катализаторов: 1 — $[Rh \cdot en]Cl_3$, 2 и 3 — Rh — ПЭИ с составом $Rh:N \approx 1:2$ и $1:4$ соответственно, 4 — $[Rh(en)_2Cl_2](ClO_4)$. Объем растворов 20 cm^3 , количество родия в растворах $\sim 10^{-5} \text{ г-атом}$; в растворе поддерживается $pH=0$ при помощи H_2SO_4 ; температура 298 K [57]

Рис. 3. Кинетика выделения водорода из $1,5 \cdot 10^{-2} M$ раствора VSO_4 в воде в присутствии полимерного катализатора Rh — ПЭИ с составом $Rh:N \approx 1:4$; остальные условия см. рис. 2. Стрелка показывает момент добавления второй порции VSO_4 .

форм катализаторов, которыми, по-видимому, являются высокодисперсные частицы металлического родия (см. ниже). Замедление реакции при больших временах обусловлено израсходованием восстановителя. Действительно, в области плато на рис. 2 количество выделившегося водорода составляет практически 100% от стехиометрически ожидаемого по реакциям (3) или (3а). В то же время добавка восстановителя в первоначальной концентрации после остановки реакции вызывает повторное выделение водорода, причем угол наклона кинетической кривой после введения второй порции восстановителя либо совпадает с углом наклона первоначальной кривой, либо превышает его (см. рис. 3). Как видно из рис. 2, как в случае мономерного, так и в случае полимерного лиганда активированные катализаторы, приготовленные из комплексов состава $Rh:N=1:2$, обладают гораздо более высокой активностью, чем катализаторы, приготовленные из комплексов состава $Rh:N=1:4$. В присутствии мономерных координационно-насыщенных комплексов состава $Rh:N=1:6$ водород под действием V^{2+} (aq) и Cr^{2+} (aq) не выделяется.

Как показали рентгеноструктурный анализ и данные РФЭС [58] при активации мономерных комплексов состава $Rh:N=1:2$ происходит их полное восстановление до мелкодисперсного металлического родия. Образование фазы металлического родия с небольшим размером частиц было обнаружено и во всех активированных полимерных катализаторах. Согласно данным электронной микроскопии, частицы металлического родия в полимерных катализаторах имеют сложный фракционный состав, который зависит от условий приготовления катализаторов. Однако во всех случаях наблюдается значительное количество малых частиц размером $10-30 \text{ \AA}$, которые частично срастаются в рыхлые ассоциаты более крупного размера. По-видимому, именно металлический родий и ответствен за каталитическую активность всех изученных катализаторов на основе en и полиэтилениминов.

В то же время в активированных катализаторах с полиэтилениминами, имеющих состав $Rh : N = 1 : 4$, не все ионы родия восстанавливаются до металла. Действительно, спектры отражения таких катализаторов в УФ- и видимой областях свидетельствуют о присутствии в них в значительных количествах исходных комплексов с составом $Rh : N = 1 : 4$ [58]. Спектры РФЭС этих образцов также указывают на то, что на их поверхности основная доля родия находится в виде ионов Rh^{3+} , а не в виде металла. Схематическая структура активированных катализаторов, согласующаяся с результатами их исследования различными физическими методами, представлена на рис. 4. Установлено, что размер вы-

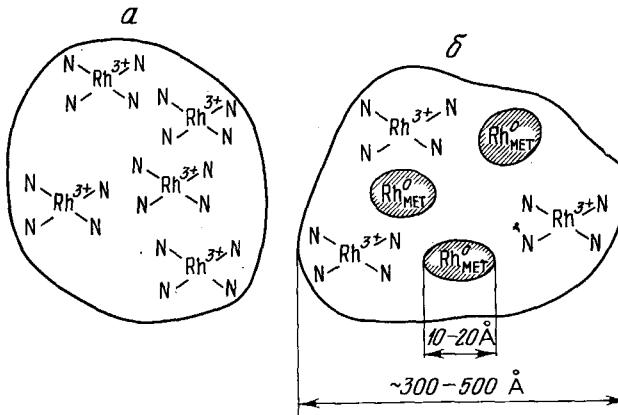


Рис. 4. Структура катализатора $Rh - ПЭИ$ с составом $Rh : N \approx 1 : 4$ до (a) и после (b) активации

сокодисперсных частиц металла в полимерной глобуле существенно зависит от условий активации катализаторов. Так, например, при увеличении pH раствора, в котором производится активация, размер частиц заметно уменьшается.

В качестве количественной характеристики каталитической активности использована максимальная скорость α выделения водорода в ходе протекания реакции (т. е. скорость, измеренная в области максимального угла наклона S-образных кинетических кривых), отнесенная к грамм-атому введенного родия [59]. В табл. 1 сопоставлены значения α для катализаторов, приготовленных различными способами. Для ряда наиболее активных катализаторов в табл. 1 (номера 7, 8, 11, 12) приведена не сама величина α , а лишь ее нижняя граница. Это связано с тем, что уже за время отбора первой пробы газа для хроматографического анализа реакция (3) успевала пройти почти нацело, так что ее скорость не могла быть точно измерена, а могла лишь быть оценена снизу.

Из табл. 1 видно, что катализаторы, приготовленные из комплексов с мономерными лигандами состава $Rh : N = 1 : 2$, обладают на несколько порядков большей активностью, чем комплексы состава $Rh : N = 1 : 4$ с теми же лигандами. Можно полагать, что меньшая активность катализаторов, приготовленных из комплексов состава $Rh : N = 1 : 4$, обусловлена меньшей степенью превращения ионных форм родия в высокодисперсный металл. Действительно, для мономерного комплекса состава $Rh : N = 1 : 2$ при активации в растворах визуально наблюдается выпадение металлического родия, в то время как при активации комплексов состава $Rh : N = 1 : 4$ выпадения металлического родия незаметно.

Для мономерных комплексов состава $Rh : N = 1 : 4$ была изучена зависимость каталитической активности α от концентрации ионов H^+ [59]. Из табл. 1 видно, что величина α для этих катализаторов монотонно возрастает с увеличением концентрации H^+ в растворах, в которых вслед за активацией катализатора происходит реакция (3). Однако этот рост α происходит значительно медленнее, чем можно было бы ожидать на

ТАБЛИЦА 1

Катализическая активность (α , моль H_2 /моль $\text{Rh}\cdot\text{ч}$) комплексов родия с полиаминами в реакции выделения водорода из $1,5 \cdot 10^{-2} M$ раствора VSO_4 в воде при 298 К, значение pH поддерживается при помощи H_2SO_4 [59]

Номер	Исходная форма катализатора	pH	$[\text{V}^{2+}]/[\text{Rh}^{3+}]$	α
1	$[\text{Rh}(\text{en})_3](\text{ClO}_4)_3$ ($\text{Rh} : \text{N} = 1 : 6$)	0	30	<0,01
2	$[\text{Rh}(\text{en})_2\text{Cl}_2](\text{ClO}_4)$ ($\text{Rh} : \text{N} = 1 : 4$)	0	6	5,0
3	То же	1	6	2,9
4	»	2	6	1,6
5	»	3	6	0,75
6	»	4	6	0,15
7	$[\text{Rh}\cdot\text{en}]\text{Cl}_3$ ($\text{Rh} : \text{N} \approx 1 : 2$)	0—2	30	>300
8	То же	2	240	>1700
9	Rh — ПЭИ ($\text{Rh} : \text{N} \approx 1 : 4$)	0	30	16
10	То же	2	30	0,82
11	Rh — ПЭИ ($\text{Rh} : \text{N} \approx 1 : 2$)	0	30	>400
12	То же	2	30	>300
13	Rh — АН-221 ($\sim 7\% \text{Rh}$, $\text{Rh} : \text{N} \sim 1:3,4$)	2	120	8,7
14	То же	2	120	640*

* Гранулы катализатора измельчены в порошок с размером частиц менее 0,1 мм; исходный размер гранул ~ 2 мм.

основании закона действующих масс для реакции, в которой в лимитирующей стадии участвует ион H^+ . Для выяснения природы наблюдаемой зависимости α от $[\text{H}^+]$ требуются дальнейшие исследования.

При переходе от полимера с соотношением $\text{Rh} : \text{N} = 1 : 4$ к полимеру с соотношением $\text{Rh} : \text{N} = 1 : 2$, как и в случае мономерного комплекса, наблюдается значительный рост катализической активности. Как и для мономерного катализатора состава $\text{Rh} : \text{N} = 1 : 2$, по причинам, указанным выше, в случае полимеров с $\text{Rh} : \text{N} \approx 1 : 2$ для величины α была получена лишь оценка снизу.

Для катализатора Rh — АН-221, представляющего собой гранулы анионита АН-221 с содержанием $\sim 7\%$ родия ($\text{Rh} : \text{N} = 1 : 3,4$), была изучена зависимость скорости выделения водорода от размеров гранул и от концентраций катализатора и обоих реагентов — ионов H^+ и $\text{V}^{2+}(\text{aq})$ [59]. Было найдено, что при достаточно высокой скорости перемешивания раствора скорость выделения водорода возрастает пропорционально количеству катализатора, т. е. α не зависит от количества катализатора. Таким образом, скорость выделения водорода лимитируется в этих условиях процессами с участием катализатора, а не массопереносом в растворе и на границах раствора с газовой фазой. Было, однако, обнаружено существенное увеличение скорости при уменьшении размера частиц катализатора (ср. значение $\alpha = 8,7$ для гранул диаметром 2 мм и $\alpha = 640$ для того же самого катализатора, но в измельченном состоянии с диаметром частиц менее 0,1 мм; см. номера 13 и 14 табл. 1). Это свидетельствует о том, что скорость катализической реакции лимитируется процессами массопереноса внутри полимерной частицы, а не собственно катализической реакцией.

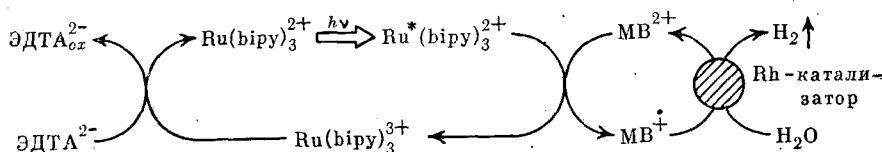
Исследование зависимости величины α от концентрации $\text{V}^{2+}(\text{aq})$ показало [59], что α возрастает с ростом $[\text{V}^{2+}(\text{aq})]$ в области малых концентраций $\text{V}^{2+}(\text{aq})$ ($< 5 \cdot 10^{-3} M$) и не зависит от $[\text{V}^{2+}(\text{aq})]$ при более высоких концентрациях в интервале $5 \cdot 10^{-3} \div 2 \cdot 10^{-2} M$. Этот факт указывает на то, что при малых концентрациях $\text{V}^{2+}(\text{aq})$ процесс лимитируется реакциями с участием этих ионов. Однако при больших концентрациях $\text{V}^{2+}(\text{aq})$ скорость данных стадий возрастает настолько, что они перестают быть лимитирующими. Таким образом, скорость процесса на-

чинает лимитироваться диффузией внутри полимерной частицы какого-то другого участника реакции (продукта или реагента).

Зависимость α от концентрации ионов H^+ была изучена только при малых концентрациях V^{2+} (aq) при постоянной ионной силе раствора, поддерживаемой добавками сульфата натрия на уровне $\mu=2 M$; в этом случае α описывается законом $\alpha \sim [H^+]^{0.2}$. Данные были получены путем измерений при различных величинах pH значений α для одного и того же образца катализатора, предварительно активированного при pH 2 и 298 K в растворе, содержащем $10^{-2} M$ VSO_4 при соотношении $[V^{2+} \text{ (aq)}]/[Rh^{3+}] = 20$. Таким образом, в этом случае зависимость α от $[H^+]$ является более слабой, чем это можно было бы ожидать на основании закона действующих масс для стадии, лимитирующей реакцией с участием H^+ . Для выяснения природы наблюдаемой зависимости α от $[H^+]$ для данного катализатора так же, как и в случае мономерного катализатора, необходимы дальнейшие исследования. Здесь лишь отметим, что эта зависимость, возможно, отражает влияние ионов H^+ на структуру полимерной частицы, содержащей, как известно, легко протонирующиеся атомы азота.

Из приведенных данных следует, что при высоких концентрациях V^{2+} (aq) скорость катализического процесса с участием анионитных родиевых катализаторов определяется (наиболее вероятно) диффузией внутри полимерных частиц продуктов реакции (3), а именно катионов V^{3+} или молекул водорода.

Как и следовало ожидать, все упомянутые родиевые катализаторы сохраняют свою активность при использовании их в классической фотокатализитической системе для выделения водорода из воды на основе *трис*-бипиридильного комплекса рутения(II) (фотокатализатор), метилвиологена MB^{2+} (промежуточный акцептор-переносчик электрона) и анионов этилендиаминететрауксусной кислоты ЭДТА $^{2-}$ (необратимо расходуемый донор электрона):



Здесь и далее ЭДТА $^{2-}$ обозначены продукты необратимого окисления ЭДТА $^{2-}$.

Использование полимерных родиевых катализаторов так же, как и других катализаторов, содержащих после их активации дисперсные металлы, приводит к достаточно быстрой дезактивации данной фотокатализитической системы, по-видимому, вследствие гидрирования переносчика MB^{2+} .

Интересно сравнить активность описанных выше катализаторов в реакциях выделения водорода из водных растворов с активностью в этих реакциях ферментов гидрогеназ. Известные из литературы значения α для гидрогеназ лежат в интервале 10^4 — 10^7 моль H_2 /моль фермента в час [48], т. е. существенно превосходят значения α для катализаторов на основе полимерных комплексов родия. Различие заметно уменьшается при сопоставлении активностей α' , отнесенных не к грамм-молю родаия или фермента, а к единице массы родиевого катализатора и фермента. Действительно, для наиболее активных катализаторов на основе анионита величина α' может превышать $\sim 0,5$ моль H_2 /г катализатора в час, в то время как для гидрогеназ значения α' лежат в интервале 0,2—200 моль H_2 /г фермента в час [48].

Уступая лучшим гидрогеназам по катализитической активности, отнесенной к единице массы, катализаторы на основе полимерных комплексов родия значительно превосходят их по стабильности, особенно в кислых средах, где гидрогеназы дезактивируются практически мгновенно.

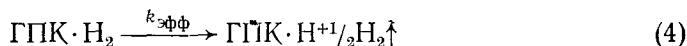
Кроме того, в отличие от гидрогеназ, активированные катализаторы на основе анионитов и ПЭИ могут длительно храниться на воздухе без заметной потери активности. Отметим также, что активность полимерных родиевых катализаторов может, по-видимому, быть повышена путем устранения или уменьшения диффузионного торможения реакции.

Каталитическая активность в реакции выделения водорода из воды под действием одноэлектронных восстановителей была обнаружена также для комплексов ПЭИ с рутением [57], палладием и платиной [60]. Таким образом, катализаторы выделения водорода из воды могут быть получены при закреплении на ПЭИ и последующем восстановлении ионов не только родия, но и других металлов. Важным достоинством такого типа катализаторов с точки зрения их практического использования в будущем является их стабильность в водных растворах в очень широком интервале значений pH, а также возможность приготовления катализаторов в виде гранул и пленок с регулируемыми геометрическими характеристиками.

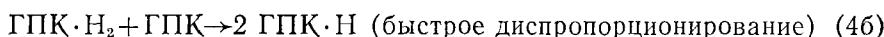
2. Системы с гетерополисоединениями

Перспективным классом соединений с точки зрения поиска на их основе систем для выделения водорода из воды представляются гетерополисоединения, являющиеся, как уже отмечалось выше, своеобразными моделями активных центров гидрогеназ и нитрогеназ. Известно, например, что достаточно глубоко восстановленные формы гетерополикислот (ГПК) 12-го ряда имеют отрицательные или близкие к нулю (относительно н. в. э.) восстановительные электрохимические потенциалы, т. е. удовлетворяют термодинамическим требованиям для процесса выделения водорода из кислых водных растворов. Так, восстановительные электрохимические потенциалы E_0 для кислоты $H_3[PMo_{12}O_{40}]$ (ГПК-I), восстановленной на шесть электронов, и кислоты $H_4[SiMo_{12}O_{40}]$ (ГПК-II), восстановленной на четыре электрона, близки, по-видимому, к +0,1 В, а для восстановленных на два электрона гетерополикислот $H_3[PW_{12}O_{40}]$ (ГПК-III) и $H_4[SiW_{12}O_{40}]$ (ГПК-IV) значения E_0 близки к 0 и -0,2 В соответственно [61—63]. Нами было обнаружено [64, 65], что действительно указанные восстановленные формы этих гетерополикислот самопроизвольно и с заметной скоростью выделяют водород из кислых водных растворов, причем для этого не требуется каких-либо дополнительных катализаторов.

Наиболее подробно данный процесс изучен для растворов ГПК-IV (кремневольфрамовой кислоты) [64, 66]. Структура этой кислоты схематически изображена на рис. 5. Оказалось, что ГПК-IV, восстановленная на амальгаме цинка на два электрона ($\text{ГПК}\cdot\text{H}_2$), достаточно быстро выделяет водород из водных растворов с выходом, близким к 100% от стехиометрически ожидаемого для реакции:



Кинетика этого процесса удовлетворяет схеме:



которой соответствует уравнение первого порядка для изменения концентраций реагентов в суммарной реакции. В приведенной схеме ГПК и $\text{ГПК}\cdot\text{H}$ — соответственно исходная окисленная и восстановленная на один электрон формы ГПК-IV. Константа скорости k_1 , измеренная в трех независимых экспериментах — по исчезновению $\text{ГПК}\cdot\text{H}_2$ (измерялось оптическим методом) и по накоплению H_2 (измерялось хроматографически) или $\text{ГПК}\cdot\text{H}$ (измерялось методом ЭПР), при комнатной температуре составляет $k_1 = (3,5 \pm 2) \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1}$ (здесь приводится значение k_1 , несколько уточненное по сравнению с приведенным ранее в [64] значением $k_1 = k_{\text{эфф}}/2 = (6 \pm 4) \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1}$).

В качестве примера на рис. 6 приведены результаты измерений k_1 по исчезновению ГПК· H_2 и по накоплению H_2 . Наличие быстрой стадии диспропорционирования (4б) подтверждается также тем, что при добавлении в раствор окисленной формы уменьшается выход H_2 , но сохраняется при этом величина k_1 для процесса выделения H_2 .

Обнаружено [66], что константа скорости выделения водорода k_1 практически не зависит от pH в диапазоне pH 1—4. Это означает, что реакция протонирования восстановленных на один и два электрона форм ГПК не может быть лимитирующей стадией процесса. Таким образом,

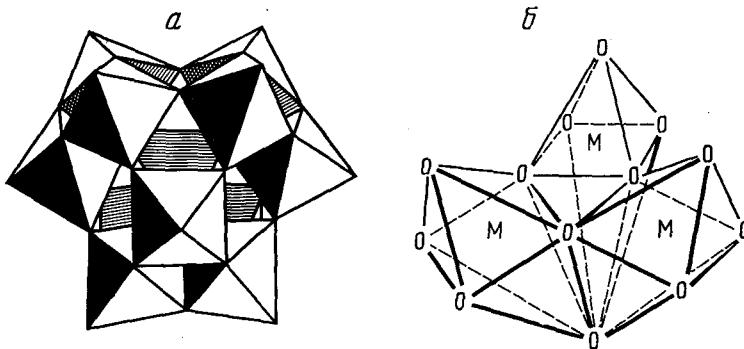


Рис. 5. Типичная структура гетерополианионов 12-го ряда (а). Катионы металла M находятся внутри соприкасающихся вершинами и ребрами октаэдров, образованных анионами кислорода. Гетероатом находится в центре гетерополианиона; б — схема расположения ионов в «триаде» соприкасающихся октаэдров

можно полагать, что стадией, определяющей скорость выделения H_2 , является реакция восстановления сильно связанных («изолированных») протонов, наблюдавшихся ранее в кристаллогидратах восстановленных форм некоторых ГПК методом ЯМР [67], или реакция восстановления молекул воды, сольватирующих частицы ГПК· H_2 . Механизм этой реакции пока полностью не изучен, однако уже теперь можно отметить ряд интересных особенностей. Так, нами [66] обнаружен заметный изотопный эффект, заключающийся в почти двукратном замедлении реакции при переходе от обычной воды к тяжелой. Наличие изотопного эффекта подтверждает, что лимитирующей стадией реакции (4) является процесс с участием протонов или молекул воды. Найдено также, что данная реакция имеет низкую энергию активации $E^\ddagger = 6 \pm 3$ ккал/моль, но высокую отрицательную энтропию активации $\Delta S^\ddagger \approx -50$ э. е. Высокое значение $|\Delta S^\ddagger|$ может быть объяснено, например, тем, что реакция восстановления внутренних протонов является сложным элементарным актом, в ходе которого два электрона переносятся с каркаса ГПК· H_2 на два связанных протона, оказавшихся рядом друг с другом, что приводит к образованию H_2 . Отметим также, что эта реакция заметно ускоряется под действием видимого, в том числе и красного света, возбуждающего уровня межвалентного переноса заряда восстановленных форм ГПК [62, 68] и тем самым облегчающего перенос электронов от каркаса ГПК· H_2 к связанным с ним протонам или молекулам воды.

Выделение водорода наблюдалось также и из водно-спиртовых (0,1—10 М спирта) растворов восстановленной на шесть электронов фосфорномолибденовой (ГПК-I), восстановленной на четыре электрона кремнемолибденовой (ГПК-II) и восстановленной на два электрона фосфорновольфрамовой (ГПК-III) кислот [65]. При этом константы $k_1 \approx 10^{-4} \div 10^{-3}$ с⁻¹ для всех указанных ГПК оказались близки к приведенному выше значению $k_1 = (3,5 \pm 2) \cdot 10^{-4}$ с⁻¹ для ГПК-IV в водном растворе. На этом основании можно полагать, что реакция выделения H_2 достаточно глубоко восстановленными формами всех изученных гетерополикислот имеет одну и ту же лимитирующую стадию.

Обнаруженная способность восстановленных форм ГПК выделять водород из водных растворов и хорошо известная склонность ГПК восстанавливаться под действием восстановителей различной природы позволяли надеяться, что ГПК могут действовать как гомогенные катализаторы реакции выделения водорода из воды различными восстановителями.

Действительно, ГПК-І и ГПК-ІІ катализируют выделение водорода из кислых водных растворов различных двухэлектронных восстановителей, в том числе достаточно умеренных, например таких как олово(ІІ) ($E_0=0,15$ В относительно н. в. э.) или сульфит-ион SO_3^{2-} ($E_0 \approx 0,07$ В). Отметим, что при действии указанных восстановителей на

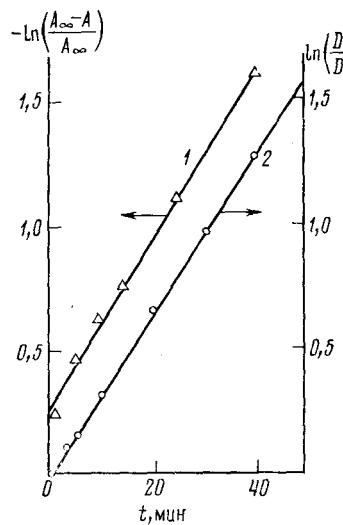


Рис. 6

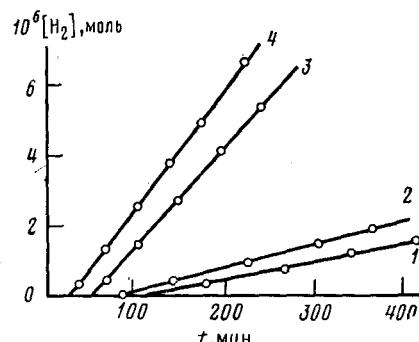


Рис. 7

Рис. 6. Кинетика выделения водорода (1) и исчезновения ГПК- H_2 (2) в водных растворах восстановленной 12-кремневольфрамовой гетерополиикислоты (ГПК-ІV) при pH 2 и комнатной температуре в анаэробных условиях; A — высота пика водорода на хроматограмме, A_∞ соответствует полному количеству выделившегося водорода (полная исходная концентрация гетерополиикислоты равна $2,2 \cdot 10^{-3}$ М); D — оптическая плотность раствора на $\lambda=650$ нм при длине оптического пути 1 см, D_0 относится к исходному моменту времени (полная исходная концентрация гетерополиикислоты равна $5 \cdot 10^{-4}$ М)

Рис. 7. Кинетика выделения водорода из $8 \text{ см}^3 8,7$ М раствора этанола в воде, содержащего также $0,25$ М H_2SO_4 и 1 — $1,3 \cdot 10^{-4}$ М ГПК-І, 2 — 10^{-4} М ГПК-ІІ, 3 — $5 \cdot 10^{-4}$ М ГПК-ІІІ, 4 — $4 \cdot 10^{-4}$ М ГПК-ІV, при облучении фильтрованным УФ-светом ($\lambda < 400$ нм) от лампы ДРШ-1000 [65]

ГПК-І и ГПК-ІІ не наблюдалось появления заметных количеств форм, восстановленных до максимальных из упомянутых степеней восстановления, а скорость выделения H_2 была много меньше скорости выделения водорода глубоко восстановленными формами ГПК в сопоставимых условиях. На этом основании можно предположить, что наблюдаемое в данных экспериментах медленное (за десятки часов) выделение водорода происходит либо за счет непосредственно самих слабо восстановленных форм ГПК-І и ГПК-ІІ (например, по реакции типа ГПК- $\text{H} + \text{ГПК-Н} \rightarrow 2\text{ГПК} + \text{H}_2$, которая при малых давлениях H_2 может идти слева направо), либо за счет диспропорционирования этих форм гетерополиикислот с образованием более глубоко восстановленных форм ГПК, способных, как было показано выше, выделять водород с достаточно высокими константами скорости.

Гетерополиикислоты могут выступать также в качестве фотокатализаторов, обеспечивающих при облучении светом осуществление эндоэнергических ($\Delta G > 0$) реакций выделения водорода из воды за счет необратимого расходования доноров-«жертв». Так, мы наблюдали [65] вы-

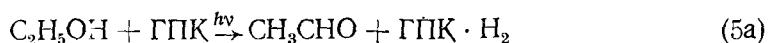
деление водорода при облучении мягким УФ-светом окисленных форм гетерополикислот в водно-этанольных ($0,1$ — $10 M$ спирта) растворах с pH 1—4. Типичные кинетические кривые для этого процесса изображены на рис. 7. Видно, что выделение водорода начинается после периода индукции и затем происходит с постоянной скоростью. При этом скорость выделения H_2 не меняется и при длительном облучении, когда количество молей выделившегося водорода намного превышает количество молей ГПК в облучаемом растворе.

Таким образом, процесс выделения водорода действительно носит катализический характер. В результате анализа спектров поглощения в видимой и УФ-областях, а также быстрого окислительно-восстановительного титрования растворами $KMnO_4$ было обнаружено, что в течение периода индукции под действием света с длиной волны $\lambda \leq 400$ нм происходит последовательное восстановление ГПК-I на два, четыре и шесть электронов, ГПК-II — на два и четыре электрона, а ГПК-III и ГПК-IV — на один и два электрона. При этом квантовый выход образования восстановленных форм ГПК на начальных участках кинетических кривых рис. 7 составляет при $\lambda = 333$ нм несколько процентов для ГПК-I и ГПК-II и $\sim 20\%$ для ГПК-III и ГПК-IV [65, 69]. Следовательно, период индукции на кинетических кривых выделения H_2 связан, по-видимому, с накоплением достаточно глубоко восстановленных форм ГПК, способных к самопроизвольному выделению водорода в кислых водно-этанольных растворах. Указанные восстановленные формы ГПК образуются в результате окисления этанола. В согласии с этим выводом после проведения фотокаталитической реакции в растворе был обнаружен ацетальдегид в отношении $\sim 1 : 1$ к выделившемуся водороду [65].

Уменьшение интенсивности УФ-света в несколько раз приводит к существенному удлинению периода индукции, однако скорость выделения H_2 на линейном участке кривой его накопления уменьшается незначительно. Накопление водорода не прекращается и после выключения света; наблюдается лишь постепенное замедление этого процесса за счет израсходования восстановленной формы ГПК [65].

Для водно-этанольных растворов кремневольфрамовой кислоты (ГПК-IV) была оценена константа скорости $k_1 \approx 5 \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1}$ выделения водорода на стационарном участке кривой накопления (рис. 7). За эту константу было принято отношение скорости выделения H_2 к стационарной концентрации двухэлектронно-восстановленной формы ГПК- H_2 . Видно, что величина k_1 близка к значению k_1 для темновой реакции выделения H_2 из кислых водных растворов формы ГПК- H_2 этой гетерополикислоты (см. выше).

Перечисленные факты позволяют предположить, например, для ГПК-III и ГПК-IV, следующую брутто-схему фотокаталитической реакции выделения H_2 из водно-этанольных растворов окисленных форм гетерополикислот:

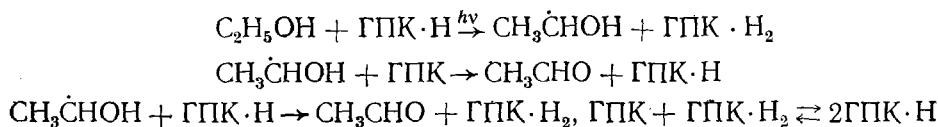


При этом лимитирующей стадией является реакции (5б), которая идет самопроизвольно и в отсутствие света, но, как уже отмечалось, может несколько ускоряться при облучении видимым светом с длиной волны, соответствующей полосе поглощения межвалентного переноса заряда. В отличие от реакции (5б), реакция (5а) идет только при облучении. Данная реакция заведомо является сложной, т. е. состоит из нескольких стадий [69]. Для выяснения относительной роли двухэлектронных (типа)



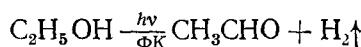
и одноэлектронных (типа)





процессов в осуществлении реакции (5а) необходимы дальнейшие исследования.

Таким образом, в исследованном фотохимическом процессе гетерополикислоты принимают участие в циклических превращениях, включающих стадии восстановления ГПК на два и более электрона, и последующего выделения водорода восстановленными формами ГПК с регенерацией исходных окисленных форм этого соединения. При этом ГПК выполняет сразу две функции: фотокатализатора и катализатора «темновой» реакции выделения H_2 . Фотокаталитическое выделение водорода



в рассматриваемой системе — эндоэргический процесс, который приводит к небольшому ($\sim 0,2$ эВ) запасанию энергии света на каждый акт выделения молекулы H_2 .

III. СТАДИЯ ВЫДЕЛЕНИЯ КИСЛОРОДА ИЗ ВОДЫ

Данная стадия значительно более трудна для осуществления по сравнению с выделением водорода, поскольку в реакции (2) должны переноситься четыре электрона и, кроме того, должны быть обеспечены условия для образования в этой реакции молекулы продукта (кислорода) в триплетном, а не в синглетном состоянии. Систематический поиск катализаторов для реакции (2) был начат лишь в последнее время. Недавно [70—73] нами был найден ряд гомогенных металлокомплексных катализаторов для реакции (2) в том случае, когда в качестве окислителя D^+ используются соединения $\text{Ru}(\text{bipy})_3^{3+}$, $\text{Fe}(\text{bipy})_3^{3+}$ и $\text{Fe}(\text{phen})_3^{3+}$. Некоторые из указанных катализаторов позволяют осуществлять выделение кислорода из воды не только в щелочных и нейтральных растворах, но и в слабокислых растворах вплоть до $\text{pH} 5$. Одновременно ряд гомогенных катализаторов для стадии выделения кислорода был предложен также в работах [74—77]. В работах [21, 52, 75—87] были найдены также и гетерогенные катализаторы для данной стадии, такие как окислы рутения, платины, иридия, кобальта и марганца.

1. Системы с гомогенными катализаторами на основе комплексов переходных металлов

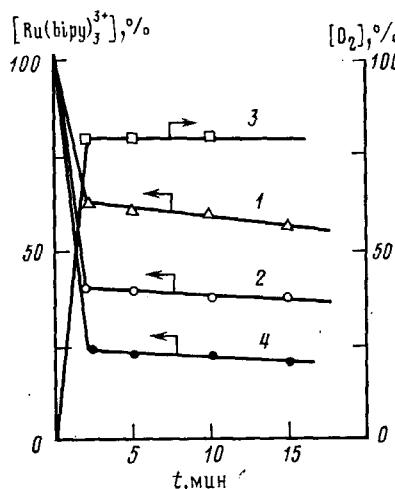
Нами изучались два класса соединений, являющихся гомогенными катализаторами реакции (2): 1) способные частично гидролизоваться или аквратироваться комплексы различных переходных металлов с азот- или кислородсодержащими лигандами [70, 71, 73] (см. также [76]), и 2) водорасторимые фталоцианины и порфирины различных металлов [72]. Найдено, что катализаторы первого типа более эффективны, при этом наибольшую активность (до одной молекулы O_2 на атом металла катализатора в минуту при 20°C) имеют комплексы железа, кобальта и меди, однако в то же время они менее стабильны, чем катализаторы второго типа. Как показали исследования [75—77, 79, 84], соединения первого типа проявляют высокую каталитическую активность не только при «темновом» выделении кислорода из воды, но также и в модельных фотокаталитических системах, в которых выделение кислорода из воды сопряжено с необратимым восстановлением акцептора электронов — «жертвы».

Изучение механизма действия гомогенных катализаторов для реакции (2) в настоящее время еще продолжается, однако уже теперь можно отметить ряд важных особенностей реакций с их участием. Отметим

прежде всего некоторые трудности, возникающие при экспериментальном исследовании реакции (2). В том случае, когда в качестве окислителя D^+ используются упомянутые комплексы с bipy или phen, реакция (2) весьма чувствительна к влиянию стенок реакционного сосуда. Так, например, в стеклянных реакторах кислород выделяется по реакции (2) иногда даже в отсутствие специальных катализаторов, причем количество выделяющегося кислорода зависит от состава стекла, а также от наличия шероховатостей и микротрещин на его поверхности. Наиболее полно требованиям инертности стенок отвечают сосуды из полистирила.

Еще одна трудность в изучении механизма действия катализаторов в реакции (2) связана с отсутствием в настоящее время достаточно быстродействующих методов регистрации кинетики выделения молекулярного кислорода. Действительно, характерные времена протекания быстрой стадии реакции (2) в присутствии катализаторов после подщелачивания до требуемой величины pH , как правило, не превосходят нескольких секунд (см. ниже, а также рис. 8). В то же время постоянная

Рис. 8. Кинетика восстановления окислителя и образования кислорода при быстром подщелачивании $8 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ растворов $\text{Ru}(\text{bipy})_3^{3+}$ в $0,01 \text{ N HCl}$: 1 и 4 — подщелачивание соответственно до конечного значения $\text{pH} 3,5$ и 6 в отсутствие катализатора; 2 и 3 — подщелачивание до конечного $\text{pH} 3,5$ в присутствии катализатора $5 \cdot 10^{-5} \text{ M} \text{ CoCl}_2$; температура 298 К. Стхиометрия выделения кислорода рассчитана по отношению к восстановившейся доле окислителя [73]



времени наиболее быстродействующего из приемлемых способов регистрации кислорода непосредственно в растворе — с помощью электрода Кларка — составляет 20—30 с. Поэтому наиболее информативные данные о кинетике выделения кислорода, т. е. непосредственно об активности катализаторов, получить не удается. Эффективность действия катализаторов приходится характеризовать отношением количества выделившегося кислорода к его количеству, ожидаемому из стхиометрических соображений. Это отношение (β), выраженное в процентах, мы будем называть эффективностью катализатора.

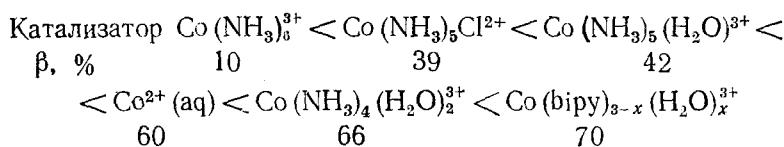
Оказалось, что $\sim 100\%$ -ной эффективности катализаторов удается достичь лишь в исключительных случаях; как правило, наблюдаемая величина β ниже. Это, по-видимому, обусловлено частичным расходованием окислителя D^+ в быстрых побочных реакциях окисления лигандов, входящих в состав как окислителей, так и катализаторов. В отсутствие катализаторов восстановление окислителей происходит лишь за счет побочных реакций. Отметим, что происходящие в отсутствие катализаторов побочные реакции приводят к существенному ($\sim 40\%$ в кислой и ~ 90 — 95% в щелочной среде, см. ниже) восстановлению D^+ за время менее десятка секунд (см. рис. 8); кислород в этом случае не выделяется. Таким образом, роль катализатора в осуществлении реакции (2) заключается в том, чтобы направить процесс восстановления D^+ в сторону выделения кислорода, а не окисления лигандов.

В присутствии катализаторов после добавления к кислым ($\text{pH} 1$ — 2) растворам, содержащим исходные реагенты (окислитель и катализатор), щелочи до желаемого значения pH (именно такая процедура используется в описываемых экспериментах для инициирования реакции

выделения кислорода [70—72]) в быстрых (длительностью порядка нескольких секунд) процессах выделения кислорода и окисления лигандов расходуется тоже лишь часть окислителя (см. рис. 8). Оставшийся окислитель D^+ восстанавливается значительно медленнее, за времена порядка десятка минут. Для некоторых (но не всех) катализаторов этот медленный процесс восстановления окислителя также сопровождается выделением кислорода из воды по реакции (2).

Расход окислителя в быстрой стадии процесса существенно зависит от pH раствора. Так, при добавлении щелочи до исходного значения pH 3 обычно быстро восстанавливается примерно половина окислителя; при pH 9 его расход составляет уже 80—90%.

Интересно, что измеренные при pH 3 значения эффективности β для большинства гомогенных катализаторов в оптимальных по их концентрации условиях при расчете на количество окислителя, восстановливающегося в быстрых реакциях, близки друг к другу (табл. 2). Следует также отметить весьма сложное поведение некоторых из исследованных гомогенных катализаторов в растворах с различными значениями pH. Так, в то время как при pH 3 все комплексы кобальта при использовании в качестве окислителя $\text{Ru}(\text{bipy})_3^{3+}$ обнаруживают примерно одинаковую эффективность в катализе (см. табл. 2), в растворах с pH 9—10 их можно расположить по эффективности в следующий ряд:



Приведенный ряд, по-видимому, отражает роль координации молекул воды или гидроксил-ионов к молекулам катализатора при выделении кислорода в этих условиях.

На сложность процесса гомогенного катализа с использованием описанных выше катализаторов и *трист-биридильных*, и *трист-фенантролиновых* комплексов в качестве окислителей указывает и существенное влияние на величину β методики проведения эксперимента, в частности,

ТАБЛИЦА 2

Расход Q окислителя в быстрой стадии процесса окисления воды и эффективность β различных гомогенных катализаторов в $8 \cdot 10^{-4} M$ растворе $\text{Ru}(\text{bipy})_3^{3+}$ при подщелачивании раствора до $\text{pH} 3,0-3,2$ при 298 K (c — концентрация катализатора).
[73]

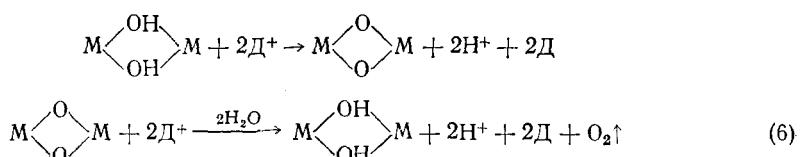
$10^4 c, M$	$Q, \%$	$\delta, \%$	$10^4 c, M$	$Q, \%$	$\beta, \%$
0	40	0			
	CoCl_2			$[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{H}_2\text{O})]\text{Cl}_3$	
			0,9	30	45
			8,3	55	85
0,5	60	85	30,0	55	85
2,2	55	75			
4,3	30	65			
6,4	20	27			
			$[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Cl}_3$		
			2,0	50	70
			20,0	40	70
	<i>Цис- и транс-$[\text{Co}(\text{en})_2\text{Cl}_2]\text{Cl}$,</i>				
	<i>транс-$[\text{Co}(\text{en})_2\text{Cl}(\text{H}_2\text{O})]\text{Cl}_2$</i>				
			Тетрасульфофталоцианин кобальта(II)		
0,5	60	80			
2,2	60	75			
8,3	60	75			
20,0	45	70			
			$[(\text{bipy})_2\text{FeOFe}(\text{bipy})_2]\text{Cl}_4$		
	$[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$				
			0,25	60	85
5,0	50	80	1,0	60	85
10,0	50	80	10,0	50	90

Причесание: точность определения О и В составляет $\pm 5\%$.

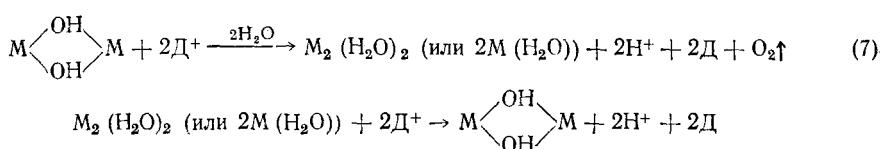
величины pH и длительности выдерживания растворов катализатора перед началом реакции, а также процедуры смешивания реагентов (например, введение катализатора в кислый раствор окислителя и последующее его подщелачивание или введение катализатора в щелочной раствор и последующее смешивание его с кислым раствором окислителя). По-видимому, эти данные можно объяснить участием в активации катализаторов процессов их гидролиза: как известно, скорость и направление этих процессов может существенно зависеть от pH среды.

Роль гидролиза в превращении исходных комплексов в катализитически активные соединения была непосредственно продемонстрирована на примере систем, содержащих в качестве катализаторов комплексы типа $\text{Fe}_m(\text{bipy})_n(\text{OH})_{p^{(3m-p)}}^+$ или $\text{Fe}_m(\text{phen})_n(\text{OH})_{p^{(3m-p)}}^+$ при $\text{pH} > 4$ [70]. Было найдено, что бипиридильные и фенантролиновые комплексы железа(III), содержащие в качестве лигандов ионы OH^- , являются намного более эффективными катализаторами, чем комплексы такого же типа, но без лигандов OH^- . Сопоставление данных об эффективности таких комплексов с данными о механизме их гидролиза позволяет высказать предположение о том, что для некоторых из изученных нами систем в качестве катализитически активных промежуточных соединений могут выступать биядерные ди- μ -гидроксо- $\left(\begin{array}{c} \text{OH} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{M} \quad \text{M} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{OH} \end{array} \right)$ или ди- μ -оксо- $\left(\begin{array}{c} \text{O} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{M} \quad \text{M} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{O} \end{array} \right)$ структуры (здесь M — металл).

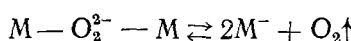
По-видимому, реакция выделения кислорода начинается с серии из четырех последовательных одноэлектронных реакций окисления катализатора частицей D^+ , причем каждый из ионов металла биядерного катализатора способен отдавать окислителям до двух электронов. Последующие реакции выделения кислорода и регенерации активных форм катализатора происходят, вероятно, без образования свободных (некоординированных) форм таких промежуточных продуктов окисления воды, как радикалы OH , а также, по крайней мере для некоторых из изученных катализаторов, молекул H_2O_2 и радикалов HO_2 [70]. Например, катализитическое действие частично гидролизованных бипиридильных комплексов железа(III) можно интерпретировать в рамках следующих двух альтернативных схем:



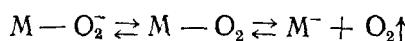
или



При этом для катализаторов с $\text{M} = \text{Fe}(\text{III})$ или $\text{Co}(\text{III})$ выделение молекулярного кислорода с окисленного центра $\begin{array}{c} \text{OH} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{M} \quad \text{M} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{OH} \end{array}$ может, по-видимому, происходить путем образования и диссоциации либо биядерного μ -пероксокомплекса



или моноядерного надоксокомплекса



в качестве интермедиатов. Действительно, такие процессы обратимого оксигенирования комплексов кобальта (II) и железа (II) в щелочных средах хорошо известны (см., например, обзорные работы [88—91]).

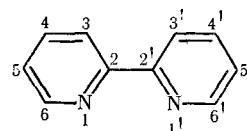
Среди катализаторов второго типа наибольшую эффективность ($\beta \approx 70\%$) имеют тетрасульфофталоцианин и тетрасульфофенилпорфирин кобальта(II) [72]. В случае использования $\text{Ru}(\text{bipy})_3^{3+}$ в качестве окислителя D^+ эффективность тетрасульфофталоцианинов различных металлов при $\text{pH} 9$ может быть представлена следующим рядом:

Металлы	$\text{Co}(\text{II})$	$> \text{Fe}(\text{II})$	$> \text{Zn}(\text{II})$	$> \text{Cu}(\text{II})$	$> \text{Ni}(\text{II})$	$> \text{Mn}(\text{II})$	$> \text{Cr}(\text{II})$
$\beta, \%$	65	47	25	21	18	14	5

Фталоцианины без иона металла не проявляют заметной катализитической активности. Механизм действия катализаторов второй группы также пока не ясен. Следует тем не менее отметить, что катализитическая активность металлофталоцианинов не вызвана их диссоциацией с образованием аквакомплексов ионов металла. Действительно, например, при концентрации $\sim 10^{-5} M$ акваионы $\text{Cr}(\text{III})$, $\text{Mn}(\text{II})$, $\text{Ni}(\text{II})$ и $\text{Al}(\text{III})$ не проявляют никакой катализитической активности в окислении воды при воздействии окислителей типа $\text{Ru}(\text{bipy})_3^{3+}$, в то время как фталоцианины с теми же металлами и в тех же концентрациях катализитическую активность проявляют [72]. Следует также отметить и то, что в достаточно кислых растворах, в которых реакция (2) не осуществляется, наблюдается очень быстрое и количественное двухэлектронное окисление некоторых из изученных металлофталоцианинов, сопровождающееся одноэлектронным восстановлением окислителя $\text{Ru}(\text{bipy})_3^{3+}$. Не исключено, что в более щелочных растворах такие дважды окисленные формы металлофталоцианинов являются промежуточными продуктами в реакции выделения кислорода.

Интересной чертой изученных катализаторов, также отражающей сложность катализитического процесса (2), является существование в области $\text{pH} > 4$ ярко выраженных максимумов на кривых зависимости эффективности катализаторов от их концентрации. Так, например, при $\text{pH} 9$ оптимальная концентрация для катализаторов первой группы составляет $\sim 10^{-4} M$, а для катализаторов второй группы $\sim 10^{-5} M$. Наличие оптимальных концентраций гомогенных катализаторов прослеживается при выделении кислорода и при $\text{pH} 3$ (см. табл. 2), однако в этом случае зависимость β от концентрации катализатора чаще всего является монотонной, без экстремумов.

Не исключено, что роль рассмотренных выше окислителей D^+ в реакции (2) в действительности не сводится лишь к участию в процессах переноса электрона от частиц катализатора на окислитель. Действительно, добавление в раствор анионов (хлоридов, хлоратов, сульфатов, карбонатов, ацетатов, боратов и т. д.) в виде натриевых солей частично подавляет как выделение кислорода в реакции (2), так и побочный процесс восстановления D^+ за счет окисления лигандов (в том числе и в отсутствие катализаторов). Интересно, однако, что эффективность катализаторов β , рассчитанная на количество восстановленного окислителя D^+ , меняется при этом несущественно. Это заставляет предполагать, что процесс (2) и побочная реакция при используемых нами окислителях D^+ имеют общие стадии, на которые влияет взаимодействие окислителя с анионами, но не влияет присутствие катализатора. Действительно, в спектрах протонного магнитного резонанса комплекса $\text{Ru}(\text{bipy})_3^{3+}$ наблюдается сильный химический сдвиг сигналов 6- и 6'-протонов бипиридила



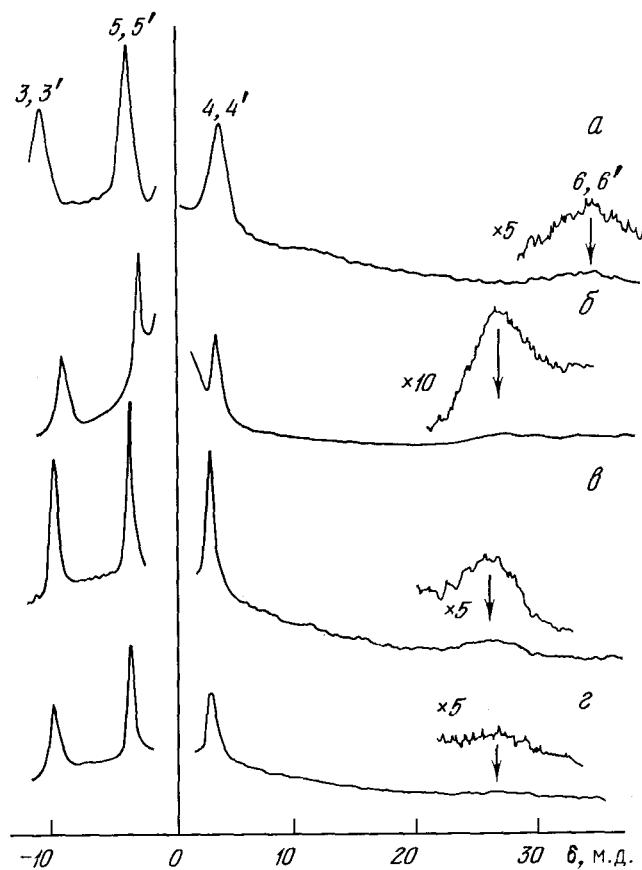


Рис. 9. Спектры ПМР (Фурье-спектрометр «Bruker CXP-300», частота 300 МГц) $10^{-3} M$ раствора $\text{Ru}(\text{bipy})_3^{3+}$ в D_2O , содержащего также: *а* — $0,01 M$ DCl , *б* — $1 M$ DCl , *в* — $1 M$ NaCl , *г* — $1 M$ Na_2SO_4 ; температура 293 К; 200 сканирований спектра. Химические сдвиги измерены относительно сигналов протонов воды. Нумерация пиков соответствует расположению протонов в 2,2'-бипиридилиде

при добавлении анионов различной природы (см. рис. 9), обусловленный, по-видимому, внешнесферной координацией анионов к бипиридильному лиганду. Не исключено, что такая координация анионов препятствует осуществлению какого-то (вероятно, также внешнесферного и играющего не выясненную пока роль в протекании как процесса (2), так и побочного процесса) взаимодействия окислителя с молекулами воды или ее ионными формами. Исследование описанного явления продолжается.

В то же время внутрисферная координация воды к катиону окислителя за счет замещения хотя бы одного из координирующих атомов азота лигандов, по-видимому, не является промежуточной стадией реакции [2]. Действительно, обнаружено [73], что комплексы рутения(III) смешанного состава $[\text{Ru}(\text{bipy})_2(\text{Py})_2]^{3+}$ (Py — пиридин), для которых процессы замещения лигандов осуществляются, вероятно, с другими скоростями и константами равновесия, чем для *трист*-бипиридильнного комплекса, при использовании их в качестве D^+ позволяют в присутствии гомогенных катализаторов выделять из воды кислород с той же эффективностью, что и при использовании $\text{Ru}(\text{bipy})_3^{3+}$ [73]. Однако комплексы состава $[\text{Ru}(\text{bipy})_2 \cdot (\text{Py})(\text{H}_2\text{O})]^{3+}$, содержащие воду в первой координационной сфере, таким свойством уже не обладают из-за их недостаточно высокого окислительного потенциала. Интересно отметить, что еще более глубоко гидролизованная форма этого комплекса $[\text{RuO}(\text{bipy})_2]^{2+}$, хотя и не способна сама по себе окислять воду, является тем не менее эффективным гомогенным катализатором окисления

воды при использовании $\text{Ru}(\text{bipy})_3^{3+}$ в качестве D^+ [73] (см. также работы [92, 93]).

Можно надеяться, что дальнейшие исследования механизма гомогенного катализа реакции (2) с использованием $\text{Ru}(\text{bipy})_3^{3+}$ как окислителя позволят разработать достаточно эффективные и более стабильные катализаторы для стадии выделения кислорода, способные функционировать в замкнутых циклах разложения воды, в которых в стадии (1) в качестве фотокатализатора используется комплекс $\text{Ru}(\text{bipy})_3^{2+}$.

2. Системы с гетерогенными катализаторами на основе гидроокисей и смешанных окислов переходных металлов

Важной проблемой в настоящее время является поиск и исследование потенциальных возможностей не только гомогенных, но и гетерогенных катализаторов для реакции (2). Выше уже приведены примеры таких катализаторов, исследованных в различных лабораториях и представляющих, как правило, простые окислы металлов. Нами была исследована [94] возможность использования в качестве катализаторов реакции (2) другого класса гетерогенных катализаторов — гидроокисей неблагородных металлов и шпинелей, представляющих смешанные окислы общей формулы $\text{M}^{\text{II}}\text{M}_2^{\text{III}}\text{O}_4$, где M^{II} — дву-, а M^{III} — трехвалентный атом металла. Шпинели различного состава широко используются как катализаторы окисления соединений различной природы, а также как аноды при электрохимическом выделении кислорода [95].

Результаты измерения эффективности β гетерогенных катализаторов — гидроокисей и шпинелей, при использовании в качестве окислителей D^+ *трист-бипиридильных комплексов рутения(III)* и *железа(III)* приведены в табл. 3. Как и при исследовании гомогенных катализаторов, количество выделившегося кислорода определяли после смешивания с 0,1 N раствором NaOH либо слабокислых ($\text{pH} \sim 2$, в случае шпинелей), либо нейтральных (в случае гидроокисей) растворов окислителей, содержащих катализаторы. Количество введенного катализатора составляло 20 мг на 10 мл раствора; в отсутствие подщелачивания выделения кислорода не наблюдалось.

Следует отметить, что приготовленные по стандартным методикам шпинели могут содержать различные примеси в виде солей, из которых они получены, или гидроокисей либо свободных оксидов, не вошедших в шпинель. При контакте шпинелей со слабокислыми растворами эти примеси достаточно быстро растворяются, что приводит к появлению в исследуемых растворах ионов металлов, способных, как показано выше, выступать в качестве гомогенных катализаторов реакции (2) даже при

ТАБЛИЦА 3

Эффективности β гетерогенных катализаторов в $8 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ растворах $\text{Ru}(\text{bipy})_3^{3+}$ и $\text{Fe}(\text{bipy})_3^{3+}$ при 298 К

Катализатор	β %	Катализатор	β %
Окислитель $\text{Fe}(\text{bipy})_3^{3+}$		Окислитель $\text{Ru}(\text{bipy})_3^{3+}$	
$\text{NiCo}_2\text{O}_4 \cdot \text{CoAl}_2\text{O}_4$	70	CoFe_2O_4	60
$\text{CuCr}_2\text{O}_4 \cdot \text{CoCr}_2\text{O}_4$	50	$\text{CoFe}_2\text{O}_4^*$	60
CoFe_2O_4	40	$\text{CoFe}_2\text{O}_4^{**}$	17
FeCr_2O_4	40	$\text{Co}^{\text{II}}\text{Co}_2^{\text{III}}\text{O}_4$	35
$\text{Co}^{\text{II}}\text{Co}_2^{\text{III}}\text{O}_4$	37	$\text{Cr}(\text{OH})_3$	60
CoCr_2O_4	35	$\text{Cu}(\text{OH})_2$	45
		$\text{Fe}(\text{OH})_3$	40
		$\text{Co}(\text{OH})_3$	25
		$\text{Ni}(\text{OH})_3$	20
		$\text{Al}(\text{OH})_3$	0

* $\text{pH} = 5 \div 6$, ** $\text{pH} = 3 \div 4$, в остальных случаях $\text{pH} = 10 \div 11$.

Примечание: точность измерения β составляет $\pm 5\%$. Катализатор измельчен в порошок с размером частиц менее 0,05 мм и присутствует в количестве 20 мг на 10 см³ раствора.

их незначительной (10^{-4} — 10^{-5} M) концентрации. Поэтому при определении величины β все растертые в пудру образцы шпинелей перед исследованием многократно промывались 0,1 N соляной кислотой до получения отрицательных качественных реакций на ионы металлов, что гарантировало отсутствие влияния побочного процесса гомогенного катализа на полученные результаты.

На катализическую активность гидроокисей железа(III) и кобальта(III) в реакции (2) указывалось также в работе [76].

По своей эффективности изученные нами гетерогенные катализаторы близки к гомогенным (ср. данные табл. 2 и 3). В то же время гетерогенные катализаторы значительно превосходят гомогенные по стабильности. Кроме перечисленных в табл. 3 веществ катализически активными в реакции (2) оказались также ферриты цинка и меди и кобальтиты железа и меди.

В настоящее время еще преждевременно обсуждать механизм процесса окисления воды по реакции (2) в присутствии шпинелей. В частности, пока неясно влияние на этот процесс структурных особенностей шпинелей и природы содержащихся в них катионов двух- и трехвалентных металлов. Однако очевидно, что для осуществления реакции (2) важную роль должны играть поверхностные соединения, содержащие воду либо ее фрагменты. Не исключено, что при контакте шпинелей с водой их поверхность может достаточно быстро гидроксилироваться, вследствие чего катализически активными центрами могут оказаться уже не собственно шпинели, а соединения, близкие к гидроокисям соответствующих металлов. В этом случае естественно ожидать образования на поверхности катализаторов мостиковых соединений типа комплексов, участвующих в реакциях типа (6) или (7).

IV. СТАДИЯ ФОТОХИМИЧЕСКОГО РАЗДЕЛЕНИЯ ЗАРЯДОВ

Отсутствие достаточно эффективных способов осуществления реакции (1) является сейчас основным препятствием на пути создания молекулярных фотокаталитических систем с замкнутым (т. е. не требующим для своего проведения необратимого расхода каких-либо других веществ, кроме воды) циклом разложения воды. Основной проблемой является подавление обратной реакции рекомбинации $D^+ + A^- \rightarrow D + A$, которая, будучи простым экзотермическим процессом, обычно протекает намного быстрее, чем сложные катализические реакции (2) и (3).

В настоящее время в нашей лаборатории изучаются несколько возможных путей подавления обратного процесса. Ниже обсуждаются два из них: первый основан на использовании липидных везикул, другой — на использовании микроэмulsionей.

1. Разделение зарядов в растворах липидных везикул

Везикулы, структура которых схематически изображена на рис. 10, состоят из оболочки, образованной двуслойной липидной мембраной. Для создания описываемых ниже везикул использовали либо природный липид лецитин, либо синтетический — дипальмитоилфосфатидилхолин (ДПФХ). Внутренний объем везикул заполнялся водным раствором доноров электрона — натриевой соли этилендиаминтетрауксусной кислоты (Na-ЭДТА) или никотинамиддинуклеотида (НАДН), в то время как внешний объем содержал акцептор электрона — метилвиологен MB^{2+} . Как было показано в пионерских работах [81, 96—99], при облучении растворов везикул, содержащих в мембранах фотокатализаторы, может идти перенос электронов через мембрану, приводящий к образованию разделенных мембраной и поэтому не рекомбинирующих друг с другом частиц D^+ и A^- . В качестве фотокатализаторов в этих работах использовались соединения с длинными гидрофобными группировками: хлорофилл [97, 100] и поверхностно-активные производные порфирина цинка [98] или *трис*-биридильного комплекса рутения

[81, 96, 99]. Нами в качестве фотокатализатора было использовано более простое соединение, не содержащее таких группировок — тетрафенилпорфин цинка (Zn-ТФП) [101—104].

При облучении раствора везикул светом с λ , соответствующей как полосе Соре Zn-ТФП ($\lambda \approx 425$ нм), так и его длинноволновым полосам поглощения ($\lambda > 500$ нм), наблюдается фотоперенос электрона от частиц донора внутри везикул к частицам акцептора вне везикулы (см. данные, представленные на рис. 11), причем металлопорфирий многократно участвует в цикле восстановления MB^{2+} донорами электрона, т. е. действительно служит фотокатализатором процесса [101]. Квантовый

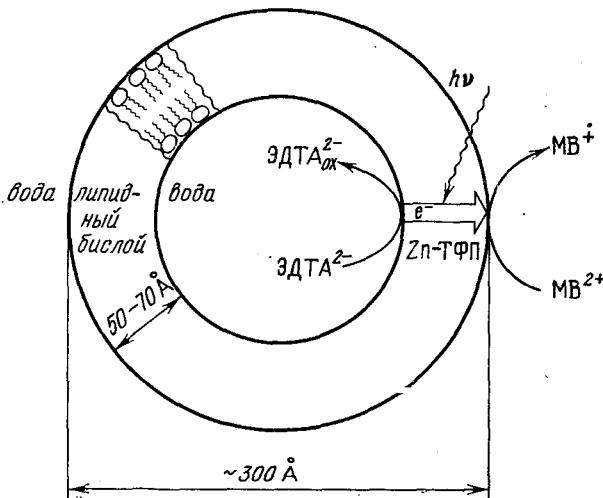
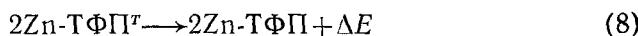


Рис. 10. Схема фотопереноса электрона через мембранные липидные везикулы, содержащие Zn-ТФП в качестве фотокатализатора

выход процесса восстановления MB^{2+} в системе с природным лецитином при облучении сфокусированным фильтрованным светом от лампы ДКСШ-1000 как с λ в области полосы Соре, так и длинноволновых полос поглощения Zn-ТФП, лежал в интервале $0,01 \div 0,1\%$, максимальная измеренная нами величина квантового выхода при облучении светом с λ в области длинноволновых полос поглощения оказалась равной $0,15 \pm 0,04\%$ [104].

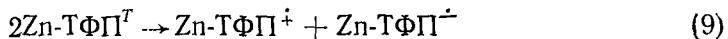
Наблюдение фотопереноса электрона через мембрану при облучении светом с λ , соответствующей длинноволновым полосам поглощения, т. е. при действии квантов света, способных возбудить только первый возбужденный синглетный уровень Zn-ТФП, свидетельствует о важной роли в фотопереносе электрона нижних возбужденных состояний Zn-ТФП.

При импульсном фотолизе раствора везикул, содержащих лишь Zn-ТФП и не содержащих донора и акцептора электронов, в переходном оптическом спектре наблюдается поглощение, принадлежащее триплетному электронно-возбужденному состоянию порфирина (Zn-ТФП⁺) и катион-радикалу порфирина (Zn-ТФП⁺). Обращает на себя внимание очень быстрая дезактивация триплетных состояний, вызванная, по-видимому, их аннигиляцией:



Существенно большая скорость этого процесса в растворе везикул (по сравнению с гомогенным раствором, содержащим такое же общее количество порфирина) обусловлена очень высокой (до $2,5 \cdot 10^{-2} M$, что намного превышает среднюю концентрацию) локальной концентрацией порфирина в липидном бислой. Возможно, что наблюдаемый катион-радикал Zn-ТФП⁺ также является продуктом аннигиляции триплетных

состояний:



К сожалению, непосредственно наблюдать анион-радикалы Zn-TFP^- нам не удалось из-за сильного поглощения триплетных состояний в области характерных линий поглощения Zn-TFP^- .

При наличии MB^{2+} снаружи везикул сразу после вспышки облучающего света наблюдается интенсивное долгоживущее поглощение, принадлежащее катион-радикалам MB^+ и Zn-TFP^+ . Гибель этих продуктов импульсного фотолиза, вызванная их рекомбинацией, происходит

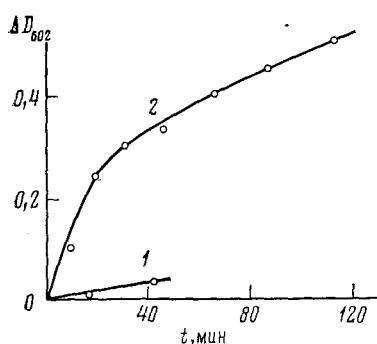


Рис. 11

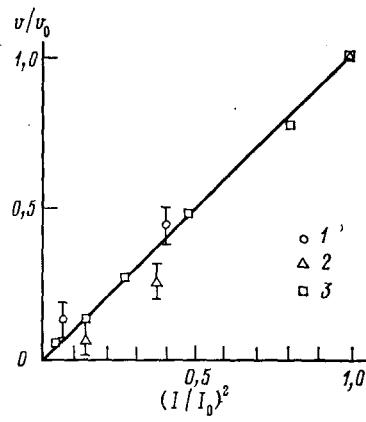


Рис. 12

Рис. 11. Изменение оптической плотности на $\lambda=602$ нм вследствие накопления MB^+ при облучении светом с $\lambda>500$ нм (от лампы ДРШ-1000) раствора везикул из яичного лецитина, содержащих Zn-TFP ; кривая 1 получена в отсутствие донора электронов, кривая 2 — в присутствии $0,2 \text{ M Na}_2\text{-ЭДТА}$ внутри везикул [101]. Концентрации лецитина, Zn-TFP и MB^{2+} равны соответственно $2,4 \cdot 10^{-3} \text{ г} \cdot \text{см}^{-3}$, $6 \cdot 10^{-5} \text{ M}$ и $2 \cdot 10^{-2} \text{ M}$; 298 К. При использовании синтетического липида заметного накопления MB^+ в отсутствие $\text{Na}_2\text{-ЭДТА}$ не наблюдается

Рис. 12. Зависимость начальной скорости (v) накопления MB^+ в растворе липидных везикул от интенсивности I возбуждающего света при облучении светом с λ в области полосы Соре (1, 3) и длинноволновых полос поглощения (2) порфирина цинка; 1 и 2 — везикулы из природного лецитина, условия указаны в подписи к рис. 11; 3 — везикулы из синтетического ДПФХ, концентрации ДПФХ и MB^{2+} соответственно равны $5 \cdot 10^{-3} \text{ г} \cdot \text{см}^{-3}$ и $0,1 \text{ M} [\text{Zn-TFP}]$; $[\text{ДПФХ}] = 1 : 50$, остальное — см. подпись к рис. 11 [101, 102]; v_0 — начальная скорость накопления MB^+ при интенсивности света I_0

симбатно и описывается кинетическим уравнением второго порядка с константой скорости $k = (1,9 \pm 0,2) \cdot 10^8 \text{ л/мол} \cdot \text{с}$. При этом концентрации MB^+ и Zn-TFP^+ сразу после вспышки длительностью $\leq 10^{-5} \text{ с}$ составляют около четверти концентрации Zn-TFP в образце, что значительно превышает концентрацию Zn-TFP^+ наблюдающуюся сразу после такой же вспышки в отсутствие MB^{2+} . Значительное количество образующегося MB^+ и гибель его в реакции второго порядка, т. е. при взаимодействии с произвольными, а не с материнскими катион-радикалами Zn-TFP^+ , указывает на высокую вероятность как реакции образования MB^+ , так и выхода его из реакционной клетки после акта фотопереноса электрона.

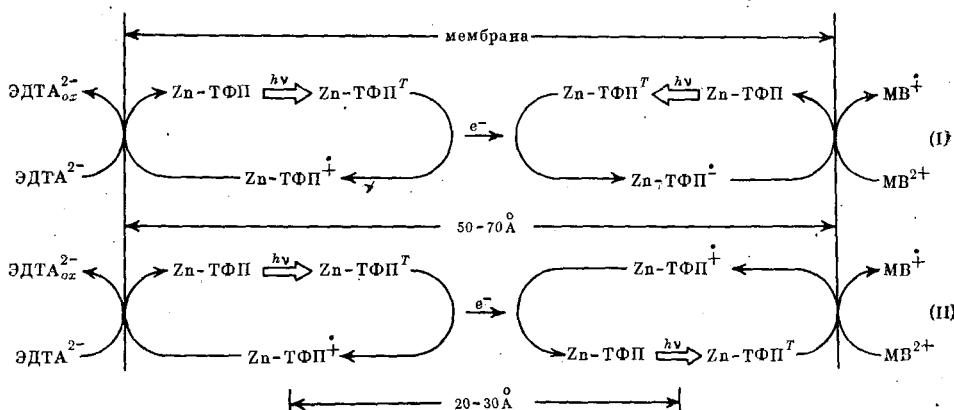
Наличие внутри везикул ЭДТА²⁻ в виде натриевой соли не влияет на результаты экспериментов по импульсному фотолизу везикул, содержащих Zn-TFP , как в присутствии, так и в отсутствие MB^{2+} , во внешнем растворе.

В настоящее время в литературе обсуждаются одно- [81, 96, 97] и двухквантовый [98] механизмы активации фотопереноса через мембранны липидных везикул. И для природного, и для синтетического липида в диапазоне 287—333 К нами [103] обнаружена квадратичная зависи-

мость начальной скорости накопления MB^+ от интенсивности возбуждающего света (рис. 12), что свидетельствует в пользу двухквантового механизма фотопереноса с участием Zn-ТФП во всем исследуемом интервале температур. Указанная зависимость наблюдается при облучении светом как с λ в области полосы Соре, так и в области длинноволновых полос поглощения Zn-ТФП и, следовательно, не связана с природой первичного синглетно-возбужденного состояния. Это позволяет предполагать, что в фотопереносе участвуют триплетно-возбужденные молекулы Zn-ТФП. Интересно отметить, что при наличии ЭДТА²⁻ с той же (внешней) стороны, что и MB^{2+} , т. е. в случае, когда мембрана используется лишь как носитель водонерастворимого фотокатализатора Zn-ТФП, начальная скорость накопления MB^+ зависит от интенсивности света линейно и соответствует одноквантовому механизму фотопереноса электрона от ЭДТА²⁻ к MB^{2+} .

Важным для установления механизма фотопереноса электрона через мембрану является выяснение вопроса о локализации электронно-возбужденных молекул порфирина внутри липидного бислоя, поскольку, в принципе, возможно как их равномерное распределение по всей толщине бислоя, так и преимущественная локализация в центре слоя или вблизи поверхности. Для выяснения этого вопроса нами было изучено необратимое фотовосстановление внедренных в мембрану везикул амфифильных доксильтиновых спиральных зондов (производных стеариновой кислоты), происходящее за счет взаимодействия с электронно-возбужденными молекулами Zn-ТФП [102]. Оказалось, что в сопоставимых условиях скорость фотовосстановления спиральных зондов, имеющих N—O-фрагмент вблизи поверхности бислоя (с парамагнитным заместителем у пятого, считая от карбоксильной группы, атома углерода — «5-ДОКСИЛ»), намного превышает скорость восстановления зондов с N—O-фрагментом, углубленным в липидный бислон (с парамагнитным заместителем у 16-го атома углерода — «16-ДОКСИЛ») (см. рис. 13). Поскольку скорость фотовосстановления N—O-фрагментов должна существенно расти с уменьшением расстояния между ними и электронно-возбужденной молекулой Zn-ТФП, можно сделать вывод о преимущественной локализации Zn-ТФП вблизи поверхности бислоя.

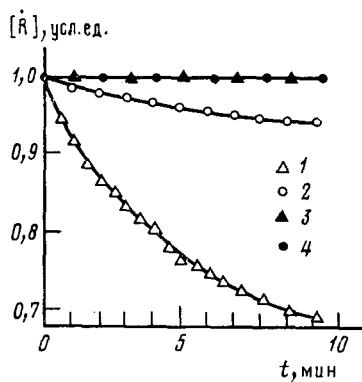
Учитывая изложенные выше данные, можно предложить две альтернативные схемы фотопереноса электронов через мембрану, удовлетворяющие одновременно данным как по стационарному, так и по импульсному фотолизу:



(здесь ЭДТА²⁻ — как и ранее, продукты необратимого окисления ЭДТА²⁻). Схема (I) предполагает в качестве процессов, ответственных за перенос электрона через мембрану, аннигиляцию двух Zn-ТФП^T с образованием Zn-ТФП⁺ и Zn-ТФП⁻ и последующие реакции этих ион-радикалов с ЭДТА²⁻ и MB^{2+} . Согласно схеме (II), за перенос электрона

через мембрану отвечают реакция $Zn\text{-ТФП}^+$ с MB^{2+} , последующий перенос электрона к $Zn\text{-ТФП}^+$ образовавшемуся при этом вблизи внешней поверхности везикулы, от второй частицы $Zn\text{-ТФП}^+$, находящейся на внутренней поверхности мембраны везикулы и, наконец, взаимодействие образовавшейся при этом частицы $Zn\text{-ТФП}^+$ с $EDTA^{2-}$. В обоих случаях может наблюдаться квадратичная зависимость начальной скорости накопления MB^+ от интенсивности света. Из данных [105] об окислительно-восстановительных потенциалах частиц, участвующих в переносе электрона, следует, что термодинамически возможны оба варианта.

Рис. 13. Кинетика фотовосстановления доксильных спиновых зондов (\dot{R}), включенных в везикулы из синтетического ДПФХ в присутствии (1, 2) и в отсутствие (3, 4) порфирина цинка в бислое. Концентрации липида и $Na_2\text{-ЭДТА}$ равны соответственно $10 \text{ мг}\cdot\text{см}^{-3}$ и $0,2 \text{ M}$; $[Zn\text{-ТФП}]:[ДПФХ]=1:50$; [спин-зонд]:[липид]=1:200; 298 К. Спиновые зонды: 1, 3 — 5-ДОКСИЛ, 2, 4 — 16-ДОКСИЛ [102]



Как показано выше, наличие MB^{2+} снаружи везикул приводит к значительному увеличению начальной концентрации $Zn\text{-ТФП}^+$ при импульсном фотолизе. Это означает, что перенос электрона от $Zn\text{-ТФП}^+$ к MB^{2+} , расположенным на внешних поверхностях везикул, является в данных условиях более эффективным каналом гибели $Zn\text{-ТФП}^+$, чем реакция (9). Поэтому схема (II) представляется нам более вероятной. Диффузия заряженной промежуточной частицы фотолиза $Zn\text{-ТФП}^+$ в неполярной липидной мембране должна быть, по-видимому, затруднена. В этих условиях перенос электрона через мембрану может быть обеспечен, например, обменом между $Zn\text{-ТФП}^+$ и $Zn\text{-ТФП}^+$, протекающим по туннельному механизму. Интересно отметить, что при понижении температуры в точке плавления липида скорость фотопереноса электрона через мембрану испытывает скачкообразное уменьшение, но не падает до нуля (см. рис. 14) [103]. Похожее явление — протекание процесса переноса электрона с заметной скоростью при температурах ниже температуры замерзания системы, наблюдалось ранее для реакций рекомбинации разделенных светом зарядов в фотосистеме I растений (см., например, работу [106], а также работу [107] и цитируемую в ней литературу).

Сохранение неизменной квадратичной зависимости от интенсивности света скорости фотопереноса электронов через мембрану везикулы при охлаждении ниже точки фазового перехода липида в мембране указывает, по-видимому, на сходный характер механизмов фотопереноса электрона через мембрану при температурах ниже и выше точки фазового перехода. При этом наличие самого скачка скорости фотопереноса электрона обусловлено, вероятно, размораживанием латеральной диффузии реагентов при плавлении липида. Отметим, что сходный (скачкообразный) характер изменения скорости процесса с температурой наблюдается в этой системе методом импульсного фотолиза и для таких дальнодействующих взаимодействий как, например, триплет-триплетная дезактивация возбужденных молекул порфирина (реакция (8)) [103].

Обращает на себя внимание сходство между механизмом фоторазделения зарядов по схеме (II) и механизмом фоторазделения зарядов в общепризнанной в настоящее время «Z-схеме» фотосинтеза в растениях. Это позволяет считать везикулы, содержащие металлопорфирины, сво-

еобразными аналогами биологических систем для фоторазделения зарядов и, по аналогии с биологическими системами, надеяться на возможность существенного повышения квантового выхода этого процесса путем соответствующего подбора фотокатализатора, донора и акцептора электрона, а также липида.

Процесс фотовосстановления Mb^{2+} донорами электронов ЭДТА²⁻ или НАДН является эндотермическим, причем, например в случае НАДН, на каждый акт фотопереноса происходит запасание 0,12 эВ энергии. При освещении светом с λ в области длинноволновых полос поглощения Zn-ТФП это соответствует запасанию $\sim 3\%$ от суммарной энергии двух квантов света, необходимых для фотопереноса электрона.

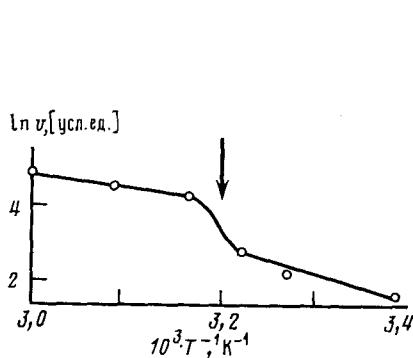


Рис. 14

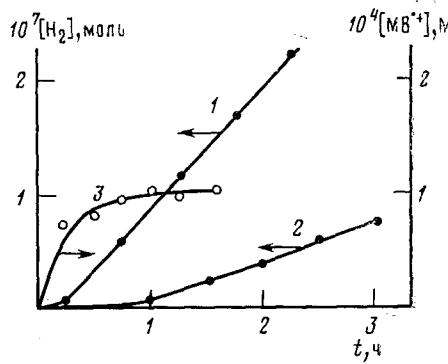


Рис. 15

Рис. 14. Температурная зависимость начальной скорости (v) накопления Mb^+ в растворе везикул из синтетического ДПФХ. Концентрации липида, Zn-ТФП и Mb^{2+} соответственно равны $1,5 \cdot 10^{-3}$ г/см³, $3,7 \cdot 10^{-5}$ М и $2 \cdot 10^{-2}$ М; концентрация Na_2 -ЭДТА во внутренней полости везикул 0,2 М. Облучение производится светом в области длинноволновых полос поглощения Zn-ТФП. Стрелка указывает температуру фазового перехода липида (~ 315 К) [103]

Рис. 15. Кинетика накопления водорода над 1 см³ раствора липидных везикул из яично-го лецитина, содержащих в липидном бислойе Zn-ТФП, во внутренней полости везикул 0,2 М раствор Na_2 -ЭДТА и во внешнем объеме — Mb^{2+} и катализатор выделения водорода (1 — гидрогеназа *Thiocapsa roseopersicina*, 2 — активированный гетерогенный катализатор Rh—АН-221) при облучении светом с $\lambda > 510$ нм от лампы ДКСШ-1000. Концентрация липида, Zn-ТФП и Mb^{2+} равны соответственно 6,7 мг/см³, $1,7 \cdot 10^{-4}$ М и $4,3 \cdot 10^{-3}$ М; 303 К. Кривая 3 — установление стационарной концентрации Mb^+ в присутствии гидрогеназы (измерения велись параллельно с регистрацией кинетики 1). Во внутренней полости везикул и во внешнем объеме поддерживается значение pH 7,2, при помощи аммонийного буфера [104]

Таким образом, введение в липидную мембрану фотокатализатора достаточно простого строения — тетрафенилпорфина цинка — позволяет осуществить фотоперенос электронов через мембрану под действием видимого света, хотя пока что с небольшим квантовым выходом. При этом восстановленная форма использованного нами акцептора электронов Mb^+ , как известно, в присутствии катализаторов может выделять из воды молекулярный водород даже при нейтральных pH. Нам удалось наблюдать этот процесс (при pH ~ 7) при введении в раствор снаружи везикул фермента гидрогеназы *Thiocapsa roseopersicina* в концентрации $\sim 10^{-6}$ М или же описанного выше гетерогенного катализатора Rh—АН-221 в активированной форме [104]. Измеренный на стационарном участке (рис. 15) эффективный квантовый выход фотокаталитического выделения водорода оказался равным $(1,0 \pm 0,3) \cdot 10^{-2}\%$ в первом случае и $(0,3 \pm 0,1) \cdot 10^{-2}\%$ во втором. Сопоставляя полученные величины с измеренным квантовым выходом Mb^+ ($4,0 \pm 1,0) \cdot 10^{-2}\%$ на начальном участке кинетической кривой его накопления в тех же условиях, можно сделать вывод о сравнительно высокой эффективности «темновых» катализических процессов, которую удалось достичь в рассматриваемых системах. Причины падения квантового выхода водорода по сравнению с выходом Mb^+ пока не установлены (однако следует иметь в виду, что

в силу стехиометрии реакции (3) квантовый выход водорода не может превышать половины квантового выхода $M\dot{B}^+$; одной из возможных причин может быть экранирование фотокатализатора введенными катализаторами выделения водорода.

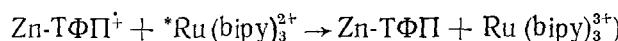
Несмотря на то, что окислительный потенциал окисленных форм использованных доноров недостаточен для выделения из воды кислорода, следует отметить, что окислительный потенциал E_0 одного из промежуточных продуктов процесса — $Zn\text{-T}\dot{F}\text{P}^+$ (равный +1,0 В относительно н. в. э. [105]) достаточен для такого выделения при условии создания внутри везикул $pH \geq 5$. Это позволяет надеяться на то, что подбором соответствующих доноров электрона в системе на основе $Zn\text{-T}\dot{F}\text{P}$ и сходных с ним металлопорфиринов в будущем удастся осуществить полный цикл разложения воды.

Установление механизма фотопереноса электрона через бислойную мембрану, содержащую $Zn\text{-T}\dot{F}\text{P}$, позволяет подойти к решению и таких важных проблем, как повышение квантового выхода фотопереноса электрона и спектральная сенсибилизация процесса, поскольку, например, при $\lambda > 450$ нм используемый спектральный диапазон ограничен сравнительно узкими полосами поглощения $Zn\text{-T}\dot{F}\text{P}$, с общей шириной 50—100 нм.

Действительно, в случае справедливости схемы (II) скорость процесса фотопереноса электрона через мембрану должна увеличиваться при ускорении процесса регенерации молекулы $Zn\text{-T}\dot{F}\text{P}$ из катион-радикала $Zn\text{-T}\dot{F}\text{P}^+$, образующегося в результате фотопереноса электрона через мембрану, или при ускорении процесса возбуждения молекул $Zn\text{-T}\dot{F}\text{P}$ на внутренней поверхности мембраны путем передачи энергии с некоторой «антенны», аналогичной пулу молекул хлорофилла в хлоропластах растений. Для реализации такой возможности в качестве сенсибилизирующей добавки, способной в принципе осуществлять как перенос электрона на $Zn\text{-T}\dot{F}\text{P}^+$ из внутренней полости везикулы, так и перенос энергии на $Zn\text{-T}\dot{F}\text{P}$, был использован комплекс $Ru(\text{bipy})_3^{2+}$, введенный во внутреннюю полость лецитиновых везикул в концентрации $\sim 0,07 M$ [108]. При такой концентрации $Ru(\text{bipy})_3^{2+}$ спектр поглощения раствора везикул, кроме интенсивных полос поглощения $Zn\text{-T}\dot{F}\text{P}$, содержит и достаточно интенсивную полосу поглощения в области $\lambda \approx 460$ нм, обусловленную введенным сенсибилизатором.

Оказалось, что при облучении такой комбинированной системы, содержащей и $Zn\text{-T}\dot{F}\text{P}$, и $Ru(\text{bipy})_3^{2+}$, светом с $\lambda > 415$ нм, который возбуждает оба светочувствительных комплекса, действительно, наблюдается значительное ускорение процесса фотопереноса электрона через мембрану; при этом удалось зарегистрировать рекордный ($\sim 0,6\%$) для везикул с фотокатализатором внутри липидного бислоя квантовый выход фотопереноса электрона через мембрану везикул на $M\dot{B}^{2+}$. Полученное значение квантового выхода рассчитывалось как отношение начальной скорости фотопереноса электрона к общему числу квантов, поглощенному системой (т. е. с учетом поглощения и $Ru(\text{bipy})_3^{2+}$, и $Zn\text{-T}\dot{F}\text{P}$).

Детальный механизм сенсибилизирующего действия $Ru(\text{bipy})_3^{2+}$ в данной системе находится в настоящее время в стадии исследования. Здесь лишь отметим, что если это сенсибилизирующее действие сопряжено с получением сильного окислителя $Ru(\text{bipy})_3^{3+}$ ($E_0 = +1,3$ В относительно н. в. э.) во внутренней полости везикул (например, в ходе реакции типа



то путем подбора соответствующего гомогенного катализатора (например, комплексов кобальта или железа — см. гл. III) можно попытаться выделить кислород из воды во внутренней полости везикулы и таким образом осуществить замыкание полного цикла фотокатализитического разложения воды.

Действительно, было найдено [108], что присутствие во внутренней полости сенсибилизованных комплексом рутения везикул хлорида кобальта, являющегося активным гомогенным катализатором выделения кислорода, существенно влияет на процессы, происходящие в системе. Так, при замене во внутренней полости раствора $\text{Na}_2\text{-ЭДТА}$ на $(1-5) \cdot 10^{-4} M$ раствор CoCl_2 и использование боратного буфера с $\text{pH} 9$, способствующего выделению кислорода, во время облучения системы светом накапливались небольшие количества MB^+ ; при этом в идентичных условиях начальная скорость накопления была всегда выше в присутствии CoCl_2 , чем без него (когда, как указывалось выше, накопление MB^+ происходит благодаря необратимому окислению примесей в яичном лецитине).

Можно предполагать, что в присутствии CoCl_2 получаемый при облучении сильный окислитель $\text{Ru}(\text{bipy})_3^{3+}$ участвует в катализическом окислении воды, которое в данных условиях, возможно, является более быстрым процессом, чем окисление примесей. Однако окончательные выводы относительно возможности окисления воды во внутренней полости везикул, сенсибилизованных $\text{Ru}(\text{bipy})_3^{2+}$, можно будет сделать только после проведения прямых экспериментов, способных показать наличие или отсутствие выделения кислорода.

Интересно отметить, что после введения $\text{Ru}(\text{bipy})_3^{2+}$ внутрь везикул схема процессов, происходящих в описываемой системе, становится еще более похожей на «*Z*-схему» природного фотосинтеза: на внешней стороне мембраны реализуется аналог «фотосистемы I», а на внутренней — аналог «фотосистемы II».

Недавно [109] были получены данные о том, что заключенный во внутреннюю полость везикул $\text{Ru}(\text{bipy})_3^{2+}$, действуя как фотокатализатор, способен осуществлять перенос электрона и через «фотопассивную» (т. е. не содержащую фотокатализатор внутри липидного бислой) мембрану. Такой фотоперенос происходит при наличии в системе фотоактивных соединений — переносчиков электрона, способных либо внедряться в липидный бислой, либо проникать через него и забирать при этом электрон от электронно-возбужденного состояния $\text{Ru}(\text{bipy})_3^{2+}$.

Так, при возбуждении светом ионов $\text{Ru}(\text{bipy})_3^{2+}$, содержащихся во внутренней полости лецитиновых везикул вместе с необратимым донором электронов ЭДТА $^{2-}$, и при наличии в липидной мембране нерастворимых в воде переносчиков электрона — дигромидов цетилвиологена (N,N' -дицил-4,4'-дипиридин, ЦВ $^{2+}$) или децилвиологена (N,N' -дицетил-4,4'-дипиридин) наблюдался фотокатализитический перенос электрона от ЭДТА $^{2-}$ во внутренней полости к неспособному проникать сквозь липидную мембрану обратимому акцептору электронов — аниону $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$, введенному во внешний объем везикул. Квантовый выход фотопереноса электрона на $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ сильно зависит от концентрации переносчика в мембране и достигает в случае ЦВ $^{2+}$ ($2,3 \pm 0,5$) % при молярном соотношении ЦВ $^{2+}$: липид = 1 : 100, и (15 ± 5) % при соотношении ЦВ $^{2+}$: липид = 1 : 20 (температура 293 К, возбуждение $\text{Ru}(\text{bipy})_3^{2+}$ осуществлялось монохроматическим светом с длиной волны 488 нм при плотности излучения 1,0 Вт/см 2 , локальные концентрации $\text{Ru}(\text{bipy})_3^{2+}$, ЭДТА $^{2-}$ и $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ соответственно составляли $1,6 \cdot 10^{-3}$, 0,2 и $10^{-3} M$).

Фотокатализитический перенос электрона через описываемые мембранны наблюдался и при замене $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ снаружи везикул на такие двухэлектронные акцепторы электрона, как водорастворимые красители фенотиазинового ряда (метиленовый голубой, тионин); квантовые выходы переноса электрона через липидный бислой в этих случаях также достигали нескольких процентов.

Несомненный интерес вызывает то, что приведенные значения квантовых выходов переноса электрона заметно превосходят известные значения квантовых выходов переноса электрона через рассмотренные выше «фотоактивные» мембранны с фотокатализатором внутри мембранны. По-видимому, это свидетельствует о перспективности фотокатализитических систем и на основе фотопассивных мембранны.

2. Разделение зарядов в микроэмulsionях

Замедления рекомбинации продуктов реакции (1) удается достичь и при использовании микроэмulsionий типа «вода в масле». Нами были использованы микроэмulsionии следующих составов (в масс. %): *n*-ксиол (60,8%), *n*-пентанол (22,0%), додецилсульфат натрия (3,6%) и вода (13,6%) — микроэмulsionия МЭ-И [110, 111], и толуол (71,3%), *n*-пентанол (7,4%), дециламмонийпропионат (9,1%) и вода (12,2%) — микроэмulsionия МЭ-ИИ [111], представляющие собой прозрачные слегка опалесцирующие растворы капелек воды диаметром $\sim 100 \text{ \AA}$ в *n*-ксиоле [112] или толуоле. Эти капельки окружены слоем молекул *n*-пентанола и частично диссоциировавших молекул додецилсульфата натрия (ДСН) в эмульсии МЭ-И или дециламмонийпропионата (ДАП) — в МЭ-ИИ, составляющим интерфазу толщиной $\sim 20 \text{ \AA}$. Схема строения МЭ-И приведена на рис. 16.

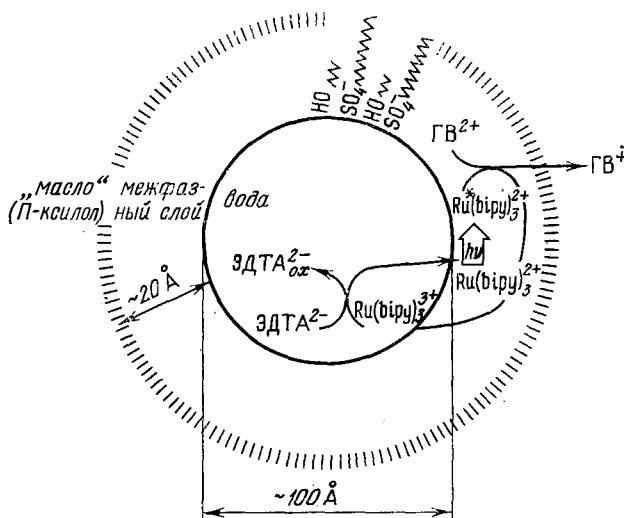


Рис. 16. Схема межфазного фотопереноса электрона в анионной микроэмulsionии МЭ-И типа «вода в масле», содержащей гептилвиологен (*N,N'*-дигептил-4,4'-дипиридин) ГВ $^{2+}$, Ru(bipy) $^{2+}$ и ЭДТА $^{2-}$

В микроэмulsionию вводились фотокатализаторы — комплексы Ru(bipy) $^{2+}$ или его поверхностью-активный аналог Ru(C₁₇-bipy) · · · (bipy) $^{2+}$, отличающийся от Ru(bipy) $^{2+}$ тем, что один из бипиридильных лигандов является производным бипиридила — 4-метил-4'-гептадецил-2,2'-дипиридином — с длинным гидрофобным цетильным заместителем в четвертом положении [113]. Из сопоставления данных о скоростях тушения флуоресценции комплексов рутения(II) в гомогенном водном растворе и в микроэмulsionиях веществами, хорошо растворимыми в воде, но плохо растворимыми в *n*-ксиоле или толуоле (см. табл. 4) следует, что рутениевые фотокатализаторы преимущественно локализованы в интерфазе. Действительно, существенное уменьшение константы скорости тушения при переходе от гомогенных растворов к микроэмulsionиям указывает, что фотокатализаторы не локализованы в водной фазе. С другой стороны, они не могут быть локализованы и в органической фазе, так как иначе они не могли бы взаимодействовать с локализованными в водной среде тушителями со все же достаточно большими константами скорости $k_{q} \geq 10^7 \text{ л/моль \cdot с}$.

При облучении видимым светом ($\lambda > 450 \text{ нм}$) микроэмulsionий МЭ-И, содержащих кроме фотокатализатора Ru(bipy) $^{2+}$ ($6 \cdot 10^{-5} \text{ M}$) также акцептор электронов — гептилвиологен ГВ $^{2+}$ ($3 \cdot 10^{-4} \text{ M}$) и донор электронов Na-ЭДТА ($6 \cdot 10^{-3} \text{ M}$), локализованные преимущественно в вод-

ТАБЛИЦА 4

Константы скорости k_q тушения люминесценции комплексов рутения(II) в гомогенных растворах и микроэмulsionях при 297 К

Комплекс	A	$10^3 [A], M$	$10^{-8} k_q, л/моль·с$
среда — вода			
Ru(bipy) ₃ ²⁺	МВ ²⁺	5	4,7
Ru(bipy) ₃ ²⁺	ГВ ²⁺	5	8,0
среда — этанол+толуол (1 : 1)			
Ru(bipy) ₃ ²⁺	ЦВ ²⁺	1	6,1
среда — МЭ-І			
Ru(bipy) ₃ ²⁺	МВ ²⁺	4—25	0,8
Ru(bipy) ₃ ²⁺	ГВ ²⁺	4—25	0,5
Ru(bipy) ₃ ²⁺	ЦВ ²⁺	3	2,5
Ru(C ₁₇ -bipy) ₂ ²⁺	МВ ²⁺	4—25	0,5
Ru(C ₁₇ -bipy) ₂ ²⁺	ГВ ²⁺	4—25	0,9
Ru(C ₁₇ -bipy) ₂ ²⁺	ЦВ ²⁺	3	4,6
среда — МЭ-ІІ			
Ru(bipy) ₃ ²⁺	ЦВ ²⁺	1	8,0
Ru(C ₁₇ -bipy) ₂ ²⁺	ЦВ ²⁺	1	8,8

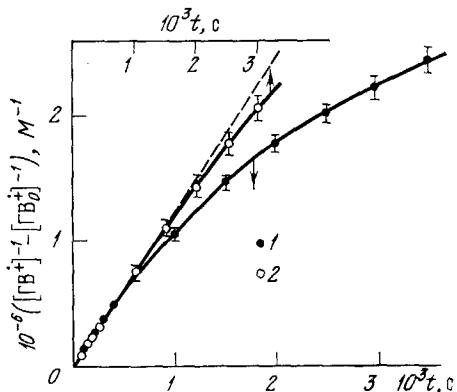
Приимечания: А — тушитель. Для микроэмulsionий локальные концентрации водорастворимых МВ²⁺ и ГВ²⁺ даны в предположении, что они находятся только в водной фазе микроэмulsionии. Для водонерастворимого ЦВ²⁺ концентрация указана в расчете на весь объем. Эффективные бимолекулярные константы скорости тушения найдены делением скорости тушения на указанные концентрации тушителя.

ной фазе, в системе (с квантовым выходом $\sim 1\%$) происходит накопление катион-радикалов ГВ⁺ [110]. В отсутствие Na-ЭДТА или рутениевого комплекса накопления ГВ⁺ не наблюдается. При фотолизе гомогенного водного раствора, содержащего Ru(bipy)₃²⁺, ГВ²⁺ и Na-ЭДТА, выпадает фиолетовый осадок водонерастворимого ГВ⁺, который, однако, легко и количественно экстрагируется в смесь *n*-ксилола и *n*-пентанола, взятых в том же соотношении, что и в микроэмulsionии. Это позволяет предположить, что образующийся при фотолизе микроэмulsionии МЭ-І катион-радикал ГВ⁺ также локализуется в основном в органической фазе. Доноры электрона (анионы ЭДТА²⁻) не могут, по-видимому, проникать ни в насыщенную анионами ДСН интерфазу, ни в неполярную органическую фазу и, следовательно, находятся лишь в водной фазе микроэмulsionии. Поскольку удается достичь практически полного восстановления ГВ²⁺ до ГВ⁺, можно сделать вывод, что расположенный в интерфазе Ru(bipy)₃²⁺, которого в пять раз меньше, чем гептилвиолегена, действительно служит фотокатализатором переноса электрона от донора ЭДТА²⁻, локализованного в водной фазе, на акцептор ГВ²⁺, восстановленная форма которого экстрагируется в органическую фазу.

При импульсном фотолизе гомогенного водного раствора, содержащего только Ru(bipy)₃²⁺ и ГВ²⁺, наблюдается образование катион-радикала ГВ⁺, концентрация которого затем убывает вследствие рекомбинации с окислителем Ru(bipy)₃³⁺, образовавшимся одновременно с ГВ⁺. Кинетика гибели ГВ⁺ соответствует при этом кинетическому закону второго порядка с константой скорости $k = (1,5 \pm 0,1) \cdot 10^9$ л/моль·с вплоть до 99%-ной глубины превращения. В отличие от этого спад оптического поглощения ГВ⁺ при импульсном фотолизе микроэмulsionии МЭ-І, содержащей только Ru(bipy)₃²⁺ и ГВ²⁺, носит более сложный характер (см. рис. 17, кривая 1). На малых временах регистрируется бимолекулярная гибель ГВ⁺ с наблюдаемой константой скорости $k = (1,2 \pm 0,1) \cdot 10^9$ л/моль·с, а начиная с момента времени ~ 1 мс, заметно существенное замедление гибели ГВ⁺ и связанное с этим отклонение от бимолекулярного закона.

Такой характер кинетики рекомбинации можно объяснить следующим образом (более детальный анализ см. в [110]). За время действия фотолитической вспышки света один из первичных продуктов фотопереноса электрона, произошедшего в интерфазе, а именно GB^+ , успевает равновесно (в соответствии со своей растворимостью) распределиться между интерфазой и органической фазой, в то время как второй продукт — $\text{Ru}(\text{bipy})_3^{3+}$ — медленно диффундирует в водную фазу (где может окислять ЭДТА^{2-} , при наличии последнего). При этом начальный участок кинетической кривой, описывающийся бимолекулярным законом, отвечает рекомбинации GB^+ с $\text{Ru}(\text{bipy})_3^{3+}$, не успевшим выйти в водную фазу. Наблюдаемое на больших временах замедление рекомбинации отражает тот факт, что некоторая часть окислителя $\text{Ru}(\text{bipy})_3^{3+}$ успевает к этим временам уйти в водную фазу, вследствие чего рекомбинация с GB^+ в межфазном слое оказывается заторможенной.

Рис. 17. Кинетические кривые для реакции рекомбинации GB^+ с $\text{Ru}(\text{bipy})_3^{3+}$ (1) и $\text{Ru}(\text{C}_{17}\text{-bipy}) \cdot (\text{bipy})_2^{2+}$ (2) после импульсного фотолиза микроэмulsionи МЭ-1, содержащей $3,1 \cdot 10^{-3} M$ GB^{2+} и $2,5 \cdot 10^{-4} M$ рутениевых комплексов; температура 298 К; пунктирная линия соответствует кинетическим уравнениям второго порядка с константами скоростей, полученными из начальных участков экспериментальных кинетических кривых [110]



Из такого объяснения данных рис. 17 (кривая 1) следует, что при замене $\text{Ru}(\text{bipy})_3^{3+}$ на более лиофильный комплекс $\text{Ru}(\text{C}_{17}\text{-bipy}) \cdot (\text{bipy})_2^{2+}$ отклонение кинетики рекомбинации от бимолекулярного закона будет выражено слабее вследствие затруднения выходу окисленной формы фотокатализатора из интерфазы в водную фазу. Как видно из кривой 2 рис. 17, это действительно имеет место.

Таким образом, за счет быстрой экстракции GB^+ в органическую фазу и значительно более медленного выхода $\text{Ru}(\text{bipy})_3^{3+}$ в водную фазу часть первичных продуктов фотопереноса электрона успевает разойтись в разные фазы, в результате чего их рекомбинация оказывается замедленной. Полученные результаты позволяют надеяться, что, варьируя электрический заряд межфазного слоя микроэмulsionий, а также гидрофильные и олеофильные свойства первичных донора и акцептора электрона путем введения в них соответствующих заместителей, в будущем удастся достичь достаточно эффективной экстракции продуктов первичного фотопереноса электрона в разные фазы микроэмulsionии.

Действительно, варьируя указанные свойства, удается управлять двумя важными параметрами, ответственными в конечном счете за эффективность экстракции первичных продуктов разделения зарядов, — наблюдаемой константой скорости k рекомбинации первичных окислителя и восстановителя в межфазном слое микроэмulsionии и вероятностью P выхода первичных окислителя и восстановителя из материнской пары. Следует отметить, что заметное отличие значения P от единицы зачастую является причиной небольших квантовых выходов бимолекулярных окислительно-восстановительных реакций с участием возбужденных состояний. В табл. 5 сопоставлены полученные нами [111] данные о значениях k и P для микроэмulsionий МЭ-1 (с отрицательно заряженным межфазным слоем) и МЭ-II (с положительно заряженным межфазным слоем) для различных пар донор — акцептор электрона с отличающейся лиофильностью. Константу скорости k измеряли по начальному участку кинетической кривой для реакции рекомбинации первичных окис-

ТАБЛИЦА 5

Константы скорости k рекомбинации и относительные вероятности P/P_0 выхода из материнской пары первичных окислителя и восстановителя, образующихся при фотопереносе электрона с донора на акцептор, в гомогенных водных растворах и микроэмulsionях при 298 К [111]

Донор	Акцептор	$10^8 k(\pm 1)$, $M^{-1}c^{-1}$	P/P_0
среда — вода			
$Ru(bipy)_3^{2+}$	MB^{2+}	17	1,00
$Ru(bipy)_3^{2+}$	GB^{2+}	15	0,95
среда — МЭ-І			
$Ru(bipy)_3^{2+}$	MB^{2+}	25	0,24
$Ru(bipy)_3^{2+}$	GB^{2+}	12	0,67
$Ru(bipy)_3^{2+}$	CB^{2+}	12	0,15
$Ru(C_{17}-bipy)(bipy)_2^{2+}$	GB^{2+}	7,8	0,35
То же	CB^{2+}	8,0	0,15
среда — МЭ-ІІ			
$Ru(bipy)_3^{2+}$	CB^{2+}	2,7	2,8
$Ru(C_{17}-bipy)(bipy)_2^{2+}$	CB^{2+}	6,7	0,7

Примечания: в случае воды значения k приведены для малой ионной силы раствора ($\mu < 0,05 M$); P_0 — вероятность выхода продуктов фотопереноса электрона из материнской пары для системы $Ru(bipy)_3^{2+} \rightarrow MB^{2+}$ в водном растворе; точность измерения P/P_0 составляет $\pm 10\%$.

лителя и восстановителя, регистрируемой методом импульсного фотолиза. Значение P определялось путем сравнения исходных концентраций восстановленных форм виологенов, наблюдаемых сразу после действия фотолитической вспышки света длительностью $\lesssim 10^{-5}$ с, с концентрацией MB^+ , наблюдаемой в сопоставимых условиях в гомогенном водном растворе, содержащем $Ru(bipy)_3^{2+}$; абсолютное значение вероятности P для системы $Ru(bipy)_3^{2+} \rightarrow MB^{2+}$ в воде было найдено равным 25% [114].

Из табл. 5 видно, что, как и следовало ожидать, наилучших результатов, т. е. более чем шестикратного уменьшения k и почти трехкратного увеличения P (до $P = 2,8 \cdot 25\% = 70\%$) по сравнению с аналогичными параметрами в гомогенном водном растворе удается достичь в микроэмulsionях с положительно заряженным межфазным слоем в том случае, когда донор электрона обладает малой лиофильностью ($Ru(bipy)_3^{2+}$), а акцептор электрона — наибольшей лиофильностью (цетилвиологен CB^{2+}). Положительный заряд межфазного слоя микроэмulsionии препятствует одновременно с ним (т. е. положительно) заряженным первичным продуктам разделения зарядов рекомбинировать в межфазном слое.

Отметим, что для создания эффективных фотокаталитических систем рекомбинация частиц D^+ и A^- , образовавшихся в реакции (1), должна быть замедлена настолько, чтобы успели осуществиться процессы (2) и (3), приводящие к выделению водорода и кислорода. Следует подчеркнуть, что восстановленные формы GB^+ и CB^+ так же, как и восстановленная форма MB^+ , способны выделить из воды водород в присутствии катализаторов, описанных в гл. II; о способности $Ru(bipy)_3^{2+}$ и его аналогов выделять из воды кислород см. гл. III.

* * *

Оценивая в целом ситуацию в области разработки фотокаталитических преобразователей солнечной энергии в химическую на основе реакции разложения воды, можно сделать вывод, что именно поиск си-

стем, позволяющих осуществлять эффективное фоторазделение зарядов, является в настоящее время основной проблемой, сдерживающей создание действующих молекулярных фотокаталитических систем для разложения воды на водород и кислород. Можно надеяться, что как только такие системы будут найдены, появится возможность достичь эффективного разложения воды при помощи солнечного света в лабораторных условиях.

ЛИТЕРАТУРА

1. Семенов Н. Н. Наука и общество. М.: Наука, 1981, с. 100, 157.
2. Мировая энергетика. Прогноз развития до 2020 года/Под ред. Ю. Н. Старшина. М.: Энергия, 1980.
3. Стырикович М. А., Шпильрайн Е. Е. Энергетика. Проблемы и перспективы. М.: Энергия, 1981.
4. Антропов П. Я. Топливно-энергетический потенциал Земли. М.: Изд. ВИНИТИ, 1976.
5. Warman H. R. In: Future Sources of Organic Raw Materials. New York: Pergamon Press, 1980, р. 1.
6. Энергия и климат. Сб. статей под ред. Г. В. Груза, С. С. Хмелевцова. Л.: Гидрометеиздат, 1981.
7. Поток энергии Солнца и его изменения. Сб. статей под ред. О. Уайта. М.: Мир, 1980.
8. Solar Energy Handbook/Ed by J. F. Kreider. New York: F. Kreith Mc Graw-Hill Book Co., 1981.
9. Bockris J. Int. J. Hydrogen Energy, 1981, v. 6, p. 223.
10. Broda E. Ibid., 1978, v. 3, p. 119; 1980, v. 5, p. 453.
11. Calvin M. Int. J. Energy Research, 1977, v. 1, p. 299.
12. Замараев К. И., Пармон В. Н. Успехи химии, 1980, т. 49, с. 1457.
13. Schumacher E. Chimia, 1978, v. 32, у. 193.
14. Ross R. T., Hsiao T. L. J. Appl. Phys., 1977, v. 48, p. 4783.
15. Жданов В. П., Пармон В. Н., Замараев К. И. Докл. АН СССР, 1981, т. 259, с. 1385.
16. Bolton J. R., Haught A. F., Ross R. T. In: Photochemical Conversion and Storage of Solar Energy. New York: Acad. Press, 1981, p. 297.
17. Fujishima A., Honda K. Nature, 1972, v. 238, p. 37.
18. Гуревич Ю. Я., Плесков Ю. В. В кн.: Итоги науки и техники. Электрохимия, т. 18. М.: Изд. ВИНИТИ, 1982, с. 3.
19. Nozik A. Disc. Faraday Soc., 1981, № 70, p. 7.
20. Energy Resources by Photochemistry and Catalysis/Ed. by M. Grätzel, New York: Acad. Press, 1983.
21. Grätzel M. Acc. Chem. Res., 1981, v. 14, p. 376.
22. Bolton J. R. Science, 1978, v. 202, p. 705.
23. Ничипорович А. А. В сб.: Преобразование солнечной энергии. Черноголовка: Изд. АН СССР, 1981, с. 142.
24. Джабиев Т. С., Шилов А. Е. ЖВХО им. Д. И. Менделеева, 1980, с. 503.
25. Grätzel M. Ber. Bunsenges. phys. Chem., 1980, B. 84, S. 981.
26. Maverick A. W., Gray H. B. Pure Appl. Chem., 1980, v. 52, p. 2339.
27. Moradpour A. L'Actualité Chimique, 1980, № 2, p. 7.
28. Варфоломеев С. Д. Конверсия энергии биокаталитическими системами. М.: Изд. МГУ, 1981.
29. Баегасарьян Х. С. Хим. физика, 1982, т. 1, с. 391.
30. Kalyanasundaram K., Grätzel M. Angew. Chem., Int. Ed., 1979, v. 18, p. 701.
31. Kiwi J., Borgarello E., Pelizzetti E., Visca M., Grätzel M. Ibid., 1980, v. 19, p. 646.
32. Yu L., Wolin M. J. J. Bacteriolog., 1969, v. 98, p. 51.
33. Benemann J. R., Berenson J. A., Kaplan N. O., Kamen M. D. Proc. Nat. Acad. Sci. USA, 1973, v. 70, p. 2317.
34. Красновский А. А., Никандров В. В., Брин Г. П., Гоготов И. Н., Ощепков В. П. Докл. АН СССР, 1975, т. 225, с. 711.
35. Березин И. В., Варфоломеев С. Д., Зайцев С. В. Там же, 1976, т. 229, с. 94.
36. Markiewicz S., Chan M. S., Sparks R. H., Evans C. A., Bolton J. R. In: II Int. Conf. on the Photochemical Conversion and Storage of Solar Energy. Ontario (Canada), 1976, p. E6.
37. Корякин Б. В., Джабиев Т. С., Шилов А. Е. Докл. АН СССР, 1977, т. 233, с. 620.
38. Lehn J. M., Sauvage J. P. Nouv. J. Chim., 1977, т. 1, p. 449.
39. Krasna A. I. Photochem. Photobiol., 1979, v. 29, p. 267.
40. Nenadović M. I., Mićić O. I., Kosanović M. M. Radiat. Phys. Chem., 1981, v. 17, p. 159.
41. Mićić O. I., Nenadović M. T. J. Chem. Soc., Faraday Trans. I, 1981, v. 77, p. 919.
42. Krasnovsky A. A., Chan Van Ni, Nikandrov V. V., Brin G. P. Plant Physiol., 1980, v. 66, p. 925.
43. Красновский А. А. В сб.: Преобразование солнечной энергии. Черноголовка: Изд. АН СССР, 1981, с. 82.
44. Hydrogenases: Their Catalytic Activity, Structure and Function. Ed. by H. G. Schlegel, K. Schneider, Göttingen: E. Goltze KG, 1978.

45. Лихтенштейн Г. И. Многоядерные окислительно-восстановительные металлоферменты. М.: Наука, 1979.
46. Okura I., Nakamura K. I., Nakamura S. J. Molec. Catal., 1979, v. 5, p. 315; 1979, v. 6, pp. 227, 261, 299.
47. Rosen M. M., Krasna A. I. Photochem. Photobiol., 1980, v. 31, p. 259.
48. Кондратьева Е. Н., Гоготов И. Н. Молекулярный водород в метаболизме организмов. М.: Наука, 1981.
49. Keller P., Moradpour A. J. Amer. Chem. Soc., 1980, v. 102, p. 7193.
50. Keller P., Moradpour A., Amoyal E., Kagan H. B. J. Molec. Catal., 1980, v. 7, p. 539.
51. Okura I., Kobayashi M., Kim-Thuan N. Ibid., 1980, v. 8, p. 385.
52. Harriman A. Mills A. J. Chem. Soc., Faraday Trans. II, 1981, v. 77, p. 2111.
53. Henglein A., Lilie J. J. Phys. Chem., 1981, v. 85, p. 1246.
54. Henglein A., Lindig B., Westerhausen J. J. Phys. Chem., 1981, v. 85, p. 1627.
55. Meisel D., Mulac W. A., Matheson M. S. Ibid., 1981, v. 85, p. 179.
56. Miller D. S., McLendon G. J. Amer. Chem. Soc., 1981, v. 103, p. 6791.
57. Buyanova E. R., Matvienko L. G., Kokorin A. I., Elizarova G. L., Parmon V. N., Zamaraev K. I. React. Kinet. Catal. Letters, 1981, v. 16, p. 309.
58. Buyanova E. R., Kokorin A. I., Shepelin A. P., Zhdan P. A., Parmon V. N. J. Molec. Catal., (в печати).
59. Буянова Е. Р., Кокорин А. И., Пармон В. Н., Замараев К. И. В сб.: Фотокаталитическое преобразование солнечной энергии. Новосибирск: Изд. Ин-та катализа СО АН СССР, 1983, с. 52.
60. Muradov N. Z., Bazhutin Yu. V., Bezuglaya A. G., Izakovich E. N., Rustamov M. I. React. Kinet. Catal. Letters, 1981, v. 18, p. 355.
61. Неуен-Бан Чей, Полотебнова Н. А. Ж. неорг. химии, 1973, т. 18, с. 2189.
62. Fruchart J. M., Herve G., Lanney J. P., Massart R. J. Inorg. Nucl. Chem., 1976, v. 38, p. 1627.
63. Pope M. T., Varga G. M. Inorg. Chem., 1966, v. 5, p. 1249.
64. Savinov E. N., Saidkhanov S. S., Parmon V. N., Zamaraev K. I. React. Kinet. Catal. Letters, 1981, v. 17, p. 407.
65. Савинов Е. Н., Саидханов С. С., Пармон В. Н. Кинетика и катализ, 1983, т. 24, № 1, с. 68.
66. Савинов Е. Н., Саидханов С. С., Пармон В. Н., Замараев К. И. Докл. АН СССР, 1983, т. 272, № 4.
67. Казанский Л. П. В сб.: Исследование свойств и применение гетерополициклов в катализе. Новосибирск, 1978, с. 129.
68. So H., Pope M. T. Inorg. Chem., 1972, v. 11, p. 1441.
69. Савинов Е. Н., Саидханов С. С., Пармон В. Н. Хим. физика, 1983, т. 2, с. 1215.
70. Елизарова Г. Л., Матвиенко Л. Г., Пармон В. Н., Замараев К. И. Докл. АН СССР, 1979, т. 249, с. 863.
71. Elizarova G. L., Matvienko L. G., Lozhkina N. N., Parmon V. N., Zamaraev K. I. React. Kinet. Catal. Letters, 1981, v. 16, p. 191.
72. Elizarova G. L., Matvienko L. G., Maizlish V. E., Lozhkina N. V., Parmon V. N. Ibid., 1981, v. 16, p. 285.
73. Elizarova G. L., Matvienko L. G., Lozhkina N. V., Parmon V. N. et al. Ibid., 1983, v. 22, p. 49.
74. Shafirovich V. Ya., Khannanov N. K., Stvelets V. V. Nouv. J. Chim., 1980, t. 4, p. 81.
75. Шафирович В. Я., Ханнанов Н. К., Стрелец В. В. Докл. АН СССР, 1981, т. 260, с. 1197.
76. Ханнанов Н. К., Шафирович В. Я. Там же, 1981, т. 260, с. 1418.
77. Shafirovich V. Ya. Khannanov N. K., Shilov A. E. J. Inorg. Biochem., 1981, v. 15, p. 113.
78. Kiwi J., Grätzel M. Angew. Chem., Int. Ed., 1978, v. 17, p. 11; 1979, v. 18, p. 624.
79. Lehn J. M., Sauvage J. P., Ziessel R. Nouv. J. Chim. 1979, т. 3, p. 423; 1980, т. 4, pp. 355, 623.
80. Pramauro E., Pelizzetti E. Inorg. Chim. Acta, 1980, v. 45, p. L131.
81. Calvin M. Disc. Faraday Soc., 1981, № 70, p. 383.
82. Mackor A., Alberts A. H., Timmer K., Noltes J. G. In: III Int. Conf. on Photochemical Conversion and Storage of Solar Energy. Boulder (USA), 1980, p. 213.
83. Sutcliffe E., Neumann-Spallart M. Helv. Chim. Acta, 1981, v. 64, p. 2148.
84. Harriman A., Porter G., Walters P. J. Chem. Soc. Faraday Trans. II, 1981, v. 77, p. 2373.
85. Kiwi J. Ibid., 1982, v. 78, p. 339.
86. Theuwissen D. H. M. W., Eeuwhorst-Reinten M., Timmer K., Tinnemans A. H., Mackor A. Rec. trav. chim. Pays-Bas, 1982, v. 101, p. 79.
87. Humphry-Baker R., Lilie J., Grätzel M. J. Amer. Chem. Soc., 1982, v. 104, p. 422.
88. Басоло Ф., Пирсон Р. Механизмы неорганических реакций. М.: Мир, 1971.
89. Caroco R., Braune-Steinle D., Fallab S. Coord. Chem. Rev., 1975, v. 16, p. 147.
90. Успехи химии координационных соединений. /Под ред. К. Б. Яцимирского, Киев: Наукова думка, 1975.
91. Биологические аспекты координационной химии/Под ред. К. Б. Яцимирского, Киев: Наукова думка, 1979.
92. Goswami S., Chakravarty A. R., Chakravorty A. Chem. Commun., 1982, p. 1288.
93. Meyer T. J. J. Amer. Chem. Soc., 1982, v. 104, p. 4029.

94. *Parmon V. N., Elizarova G. L., Kim T. V.* React. Kinet., Catal. Letters., 1982, v. 21, p. 195.
95. *Кришталик Л. И., Кокоулова Д. В., Эренбург Р. Г.* В сб.: Итоги науки и техники. Электрохимия, т. 20, М.: Изд. ВИНИТИ, 1982, с. 44.
96. *Ford W. E., Otwos J. W., Calvin M.* Proc. Nat. Acad. Sci. USA, 1979, v. 76, p. 3590.
97. *Kurihara K., Sukigara M., Toyoshima Y.* Biochim. Biophys. Acta, 1979, v. 547, p. 117; Biochim. Biophys. Res. Commun., 1979, v. 88, p. 320.
98. *Matsuo T., Takuma K., Tsutsui Y., Nishijima T.* Chem. Letters, 1980, p. 1009; J. Coord. Chem., 1980, v. 10, p. 187.
99. *Laane C., Ford W. E., Otwos J. W., Calvin M.* Proc. Nat. Acad. Sci. USA, 1981, v. 78, p. 2017.
100. *Красновский А. А., Семенова А. Н., Никандров В. В.* Докл. АН СССР, 1982, т. 262, с. 469.
101. *Лымарь С. В., Цветков И. М., Пармон В. Н., Замараев К. И.* Хим. физика, 1982, т. 1, № 3, с. 405.
102. *Кузнецов Е. Н., Большаков В. И., Лымарь С. В., Пармон В. Н., Федоров Ю. И., Замараев К. И.* В сб.: Фотокатализитическое преобразование солнечной энергии. Новосибирск: Изд. Ин-та катализа СО АН СССР, 1983, с. 97.
103. *Лымарь С. В., Цветков И. М., Пармон В. Н.* Там же, с. 100.
104. *Tsvetkov I. M., Bshupanova E. R., Lymar S. V., Parmon V. N.* React. Kinet. Catal. Letters, 1983, v. 22, p. 159.
105. *Seely G. R.* Photochem. Photobiolog., 1978, v. 27, p. 639.
106. *DeVault D., Chance B.* Biophys. J., 1966, v. 6, p. 825.
107. *Ke B., Demeter S., Zamaraev K. I., Khairutdinov R. F.* Biochim. Biophys. Acta, 1979, v. 545, p. 265.
108. *Пармон В. Н., Цветков И. М., Лымарь С. В., Замараев К. И.* Докл. АН СССР, (в печати).
109. *Parmon V. N., Khramov M. I., Tsvetkov I. M., Lymar S. V., Zamaraev K. I.* React. Kinet. Catal. Letters, (в печати); *Пармон В. Н., Храмов М. И., Цветков И. М., Лымарь С. В., Замараев К. И.* Кинетика и катализ, 1983, т. 24, с. 1023.
110. *Лымарь С. В., Храмов М. И., Пармон В. Н., Замараев К. И.* Хим. физика, 1983, т. 2, с. 550.
111. *Лымарь С. В., Храмов М. И., Пармон В. Н.* В сб.: Фотокатализитическое преобразование солнечной энергии. Новосибирск: Изд. Ин-та катализа СО АН СССР, 1983, с. 103.
112. *Fendler J. H.* J. Phys. Chem., 1978, v. 87, p. 1000.
113. *Храмов М. И., Лымарь С. В., Пармон В. Н.* Изв. АН СССР, Сер. хим., 1983, с. 1887.
114. *Kalyanasundaram K., Neumann-Spallart M.* Chem. Phys. Letters, 1982, v. 88, p. 7.

Институт катализа Сибирского
отделения АН СССР,
Новосибирск