

УДК 547.402; 546.26

© 1990 г.

ДИОКСИД УГЛЕРОДА В КООРДИНАЦИОННОЙ ХИМИИ И КАТАЛИЗЕ

Коломников И. С., Лысяк Т. В.

Рассмотрены всевозможные аспекты фиксации диоксида углерода в присутствии каталитических систем на основе переходных металлов. Описаны результаты применения расчетных методов для оценки природы комплексов молекулы CO_2 с атомами и комплексами переходных металлов. Рассмотрены успехи, достигнутые в таких новых областях как электрокаталитическая, фотоэлектрокаталитическая, фотокаталитическая и радиационно-каталитическая фиксация диоксида углерода.

Библиография — 252 ссылки.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	589
II. Оценка стабильности комплексов переходных металлов с диоксидом углерода	591
III. Комплексы переходных металлов с диоксидом углерода	590
IV. Внедрение диоксида углерода по связи $\text{M}-\text{X}$	596
V. Восстановление диоксида углерода	601
VI. Заключение	615

I. ВВЕДЕНИЕ

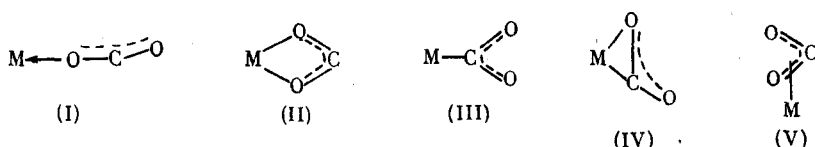
Проблема утилизации диоксида углерода, т. е. использования его в качестве источника углерода для органического синтеза, представляется исключительно актуальной [1—8]. Решение этой задачи самым тесным образом связано с решением топливной проблемы (получение из CO_2 углеводородов, метилового спирта и других соединений), а также с созданием искусственной пищи. При этом следует иметь в виду, что диоксид углерода, представляющий собой отходы различных производств, может служить практически неограниченным источником углерода. Фиксация диоксида углерода представляет практический интерес с точки зрения создания безотходных технологий и ассимиляции CO_2 в таких изолированных системах, как подводные и космические корабли и т. п. Утилизация диоксида углерода имеет определенное значение и для понимания природы фотосинтетических и хемосинтетических процессов. Важнейшей стадией превращения диоксида углерода в каталитических процессах является активация молекулы CO_2 , которая достигается в результате координации ее с соединениями переходных металлов, выступающих в качестве катализаторов. Весьма перспективным путем утилизации диоксида углерода является использование систем, в которых молекула CO_2 может быть активирована комбинированным воздействием на нее физических (различные виды облучения, электровосстановление и др.) и каталитических способов (катализ соединениями переходных металлов с сокатализаторами различного типа). Особый интерес представляет фиксация диоксида углерода в водных растворах, когда вода выступает в качестве источника водорода, что связано с проблемами бионеорганической химии.

С момента появления первых работ по получению стабильных комплексов переходных металлов с диоксидом углерода, определивших успехи, связанные с вовлечением этой молекулы в каталитические процессы, прошло около 20 лет. За это время достигнуты значительные успехи в создании каталитических систем для получения органических соеди-

нений с использованием диоксида углерода в качестве источника углерода, что достаточно полно отражено в обзорах [1—8]. Настоящий обзор отличается от ранее опубликованных полным охватом всех аспектов фиксации CO_2 .

II. ОЦЕНКА СТАБИЛЬНОСТИ КОМПЛЕКСОВ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ С ДИОКСИДОМ УГЛЕРОДА

Как уже отмечалось в ранних обзорах [1, 2], при координации молекулы CO_2 с атомом переходного металла (М) могут образовываться не только связи М—О, но и связи М—С. Получение стабильных комплексов переходных металлов с CO_2 , а также установление их строения стимулировало развитие методов расчета координации молекулы CO_2 с металлами. В принципе, при координации одной молекулы CO_2 с атомом металла могут возникать следующие структуры:



Виртуально-статистическим методом была рассчитана стабильность структур (I) — (V) для аддуктов типа $\text{M} \cdot \text{CO}_2$, где $\text{M} = \text{Cu}$, Hg и Tl [9—14]. Аддукты такого типа (в виде ионов) наблюдали при масс-спектрометрических исследованиях соответствующих карбоксилатов (см. ссылки в [13]). Согласно масс-спектрометрическим и расчетным данным, наиболее устойчивы аддукты таллия. В ряду структур (I) — (IV) наиболее устойчивой для всех металлов оказалась структура (IV), в которой координация молекулы CO_2 осуществляется одновременно через атомы кислорода и углерода [12], причем стабильность структур падает в ряду $(\text{IV}) \gg (\text{III}) \gg (\text{I}) > (\text{II})$ для меди и $(\text{IV}) > (\text{III}) \gg (\text{I}) > (\text{II})$ для таллия. Результаты расчета этих структур позволили предложить механизм фрагментации карбоксилатов меди и таллия в газовой фазе под действием электронного удара; данный механизм предполагает, что при разрыве связи С—С карбоксилата образуются аддукты типа $\text{M} \cdot \text{CO}_2$, в которых молекула CO_2 в конечном счете координируется с металлом с образованием связи металл—углерод [5, 10—12]. Согласно проведенным позже расчетам, не исключена возможность образования структуры типа (V) [14]. Однако в этом случае возникают затруднения, связанные с дестабилизацией аддукта в результате отталкивания неподеленных пар электронов атомов кислорода при изгибании молекулы CO_2 .

Методом ППДП-2 найдено, что стабильность аддуктов меди типа $\text{M} \cdot \text{CO}_2$ падает в ряду $(\text{II}), (\text{IV}) \gg (\text{III}) \gg (\text{I})$ [15, 16]. Выгодность координации молекулы CO_2 по типу (IV) определяется, по мнению авторов [15, 16], двумя факторами: образование связи М—С вызывает упрочение связи М—О и наоборот. В случае титана (в отличие от меди) оптимальную стабильность имеет аддукт типа (III), что, по мнению авторов [16], связано с увеличением интервала между донорными уровнями атома этого металла и вакантной 2p_π -орбиталью молекулы CO_2 при образовании комплекса. При наличии большого заряда на металле структура (IV) становится невыгодной и более предпочтительна координация по типу (I), когда электронная плотность смещается с 1p_π -уровня на вакантную d -орбиталь металла.

Методом *ab initio* была произведена оценка характера координации CO_2 с металлом в гипотетических комплексах $(\text{H}_3\text{P})_2\text{NiCO}_2$ и $(\text{H}_3\text{P})_2\text{CuCO}_2^+$ [17]. По данным авторов [17], которые рассматривали только структуры типа (I) и (IV), положительно заряженный атом меди предпочтительно образует структуру (I), в то время как для нульвалентного никеля более вероятно образование структуры (IV). Полагают,

что координация диоксида углерода с никелем по типу (IV) обеспечивается обратным смещением электронной плотности с металла на лиганд, тогда как предпочтительность структуры (I) в случае одновалентной меди является результатом сильного электростатического взаимодействия металла с отрицательно заряженным атомом кислорода. Авторы не исключают возможности реализации для никеля структуры (III) — если по каким-либо причинам (отсутствие координационного места и др.) не может быть реализована структура (IV).

Расчет стабильности гипотетических комплексов $(\text{H}_3\text{P})_2\text{NiCO}_2$ и $(\text{H}_3\text{P})_2\text{CuCO}_2^+$ расширенным методом Хюккеля подтвердил, что структура (IV) для никеля достаточно стабильна, хотя ее преимущество в энергии над структурой (I) невелико [18]. Ранее методом CNDO была рассчитана стабильность комплекса $(\text{H}_3\text{P})_2\text{PtCO}_2$, для которого координация CO_2 с металлом по типу (IV) оказалась наиболее выгодной [19].

Результаты расчета по методу CNINDO свидетельствуют о том, что аддукт $\text{Ag}\cdot\text{CO}_2$, полученный при соконденсации продуктов взаимодействия атомов серебра с диоксидом углерода, устойчив в форме (IV) [20]. По данным [17—20] молекула CO_2 , координированная с металлом, изогнута (вопросы, связанные с изгибанием CO_2 при возбуждении рассмотрены в обзорах [1, 2]).

В целом результаты расчетов стабильности комплексов переходных металлов с диоксидом углерода различными методами указывают на тенденцию молекулы CO_2 к координации с атомом металла одновременно атомами кислорода и углерода. Координация же по типу (I) представляется наиболее вероятной в случае положительно заряженного металла, когда образование комплекса по существу является результатом первичного акта взаимодействия металла комплекса, играющего роль кислоты Льюиса, с диоксидом углерода. В связи с этим следует отметить, что согласно расчету стабильности аддуктов Zn^{2+} с диоксидом углерода, наиболее предпочтительной является структура (I) с равновесным расстоянием $\text{M}-\text{O}$, равным 1,85 Å [21]. По расчетным и спектральным данным аддукты CO_2 с щелочными металлами имеют строение (I) (C_s) или (II) (C_{2v}) [22, 23] (см. также следующий раздел).

Необходимо отметить тенденцию к переходу структуры (I) в структуры (III) и (IV), в которых имеется связь $\text{M}-\text{C}$, образование которых в реально существующих комплексах подтверждено методом рентгеноструктурного анализа (см. следующий раздел). Эта тенденция является, в свою очередь, результатом перехода от первичного акта активации молекулы CO_2 при взаимодействии ее с атомом металла по типу (I) к образованию более устойчивых аддуктов, в которых CO_2 координирован с металлом не только через атом кислорода, но и через атом углерода (структуры (III) и (IV)).

III. КОМПЛЕКСЫ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ С ДИОКСИДОМ УГЛЕРОДА

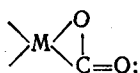
1. Стабильные комплексы

Поскольку диоксид углерода является лучшим акцептором нежели донором электронной плотности, было высказано предположение, что для этой молекулы наиболее характерно образование координационных соединений с комплексами металлов, обладающих низкой степенью окисления [2—4]. Действительно, в настоящее время известны соединения этого типа, полученные прямым действием диоксида углерода на комплексы металлов со степенью окисления M^0 (Ni, Pt, Rh) или M^+ (Cu, Ag, Rh, Ir). Стабильные комплексы были получены также косвенными методами.

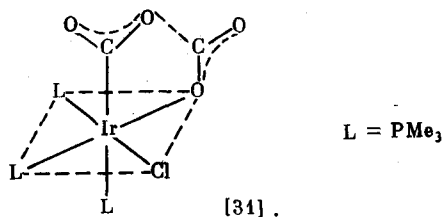
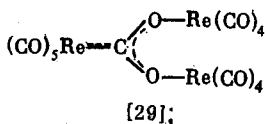
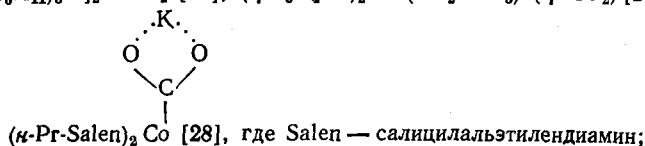
а) Прямой метод

Прямое получение комплексов переходных металлов с CO_2 имеет принципиальное значение, поскольку именно таким образом молекула CO_2 может вовлекаться в каталитические процессы. Первый стабильный

комплекс CO_2 с одновалентным родием был получен в 1969 г. [24]. С тех пор не только синтезированы новые комплексы различных металлов, но и решены принципиальные вопросы использования CO_2 в качестве источника углерода для получения органических соединений и четко определены основные направления исследований в области фиксации CO_2 . Число комплексов, полученных прямым способом, невелико, что связано с протеканием различных побочных процессов. Трудности получения и идентификации комплексов металлов с CO_2 рассмотрены в обзоре [25]. Методом рентгеноструктурного анализа показано, что молекула CO_2 , координированная с атомом переходного металла, образует связь $\text{M}-\text{C}$:



К числу полученных прямым методом комплексов относятся:

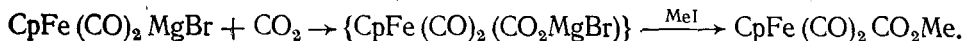


Недавно получен комплекс родия с диоксидом углерода $(\text{diars})_2\text{Rh}(\eta^1\text{-CO}_2)\text{Cl}$, где $\text{diars} = \text{Me}_2\text{AsCH}_2\text{CH}_2\text{AsMe}_2$, в котором, по данным рентгеноструктурного анализа, молекула CO_2 координирована с атомом металла только через атом кислорода, т. е. по типу (I) (см. предыдущий раздел) [7]. По причине отсутствия рентгеноструктурных данных невозможно сделать однозначный вывод о способе координации CO_2 в комплексе $(\text{dppe})_2\text{RhCl}\cdot\text{CO}_2$, где $\text{dppe} = \text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2$ [32]. В результате действия фосфинов EtPPh_2 и $n\text{-Bu}_3\text{P}$ на комплекс $[\text{Rh}(\text{C}_2\text{H}_4)_2\text{Cl}]_2$ и CO_2 образуются, по мнению авторов [33], два типа аддуктов: $\text{L}_3\text{RhCl}\cdot\text{CO}_2$ и $\text{L}_2\text{RhCl}\cdot\text{CO}_2$. Получение этих аддуктов подтверждено только методом ИК-спектроскопии.

По данным [34], в комплексах никеля типа $\text{L}_2\text{Ni}\cdot\text{CO}_2$, где $\text{L} = \text{Et}_3\text{P}$ и $n\text{-Bu}_3\text{P}$, полосы поглощения в ИК-спектре, соответствующие антисимметричным, симметричным валентным и деформационным колебаниям координированной молекулы CO_2 , сдвигаются от 1740 (шир., с); 1150 (оч. с), 1094 (оч. с); 845 (с), 730 (ср) (в случае $(\text{C}_6\text{H}_{11})_3\text{P}$) до 1660; 1203; 1009; 823; 750 (в случае Et_3P) и 1660; 1003; 825, 750 (в случае $n\text{-Bu}_3\text{P}$).

При взаимодействии диоксида углерода с анионными комплексами типа $[\text{Salen}_2\text{Co}]^-$ образуются аддукты кобальта с CO_2 [28]. На основании рентгеноструктурных данных был сделан вывод, что соединения такого типа являются комплексами диоксида углерода с кобальтом, а ка-

гион K^+ обеспечивает дополнительно специфическую координацию молекулы CO_2 за счет взаимодействия его с двумя атомами кислорода диоксида углерода. Не имея рентгеноструктурных данных, трудно сделать вывод, являются ли продукты взаимодействия CO_2 с $NaRe(CO)_5$ или $CpFe(CO)_2MgBr$ комплексами металлов с диоксидом углерода или солями металлкарбоновых кислот [34—36]. Например, образующийся при взаимодействии CO_2 с $CpFe(CO)_2MgBr$ (металлоорганическим аналогом реактива Гриньяра), продукт внедрения легко алкилируется иодистым метилом до эфира железокарбоновой кислоты [35]:

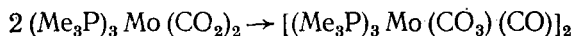


Вопросы, связанные с комплексообразованием такого типа, подробно рассмотрены в обзоре [36] (см. также следующий раздел). На сегодняшний день за недостатком рентгеноструктурных данных решение вопроса о характере координации молекулы CO_2 в рассматриваемых соединениях достаточно затруднено. К тому же, если в случае комплексов типа $[Salen_2Co]K$ внедрение CO_2 носит обратимый характер [28], то в комплексы рения и железа [35, 36] CO_2 внедряется необратимо.

При взаимодействии диоксида углерода с комплексом $(dmpe)_2IrCl$, где $dmpe = Me_2PCH_2CH_2PMe_2$, получен аддукт $(dmpe)_2IrCl \cdot CO_2$, который при нагревании легко превращается в карбоксилатный комплекс иридия [37]:

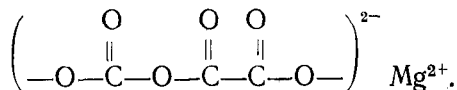


Если лигандом является не $dmpe$, а $diars$ ($diars = Me_2AsCH_2CH_2AsMe_2$), то образуется только $(diars)_2IrCl \cdot CO_2$, в ИК-спектре которого имеются полосы поглощения при 1550 и 1220 cm^{-1} . При взаимодействии же CO_2 с $(Me_3P)_3IrCl$ образуется комплекс, в котором на одном металлическом центре находятся две молекулы диоксида углерода [31], причем одна молекула CO_2 координирована с металлом через атом кислорода (по типу (I)), а другая через атом углерода (по типу (III)), и две молекулы CO_2 связаны между собой связью $C-O$. Авторы [38] также предполагают, что в полученном ими неустойчивом аддукте молибдена с диоксидом углерода $(Me_3P)_3Mo \cdot (CO_2)_2$ две молекулы CO_2 образуют аналогичный цикл (полосы поглощения в аддукте иридия с двумя молекулами CO_2 : 1725, 1680, 1648, 1605, 1280, 1008, 790 cm^{-1}). Комплекс молибдена легко подвергается диспропорционированию по схеме



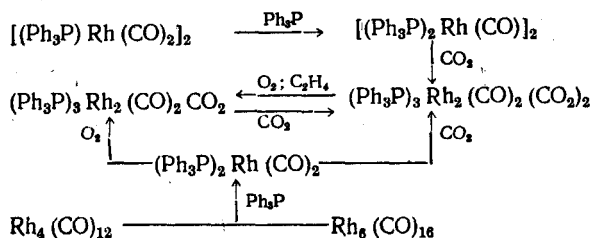
(см. также следующий раздел).

Взаимодействие лигандов CO_2 на металлическом центре является важным процессом, имеющим отношение к активации этой молекулы, и во многом определяет характер образующихся в конечном счете продуктов. Изучение характера координации нескольких молекул на металлическом центре представляет большой интерес для понимания процессов хемосорбции диоксида углерода на поверхности гетерогенных катализаторов или на поверхности электрода при электрокаталитическом восстановлении CO_2 . Небезынтересно отметить, что получен аддукт, содержащий три молекулы CO_2 на металлическом центре $Mg(CO_2)_3^{2-}$ [39]. Аддукт получен в матрице из инертного газа при соконденсации паров Mg с диоксидом углерода. Анализ химических реакций и ИК-спектроскопических данных свидетельствует, что в его строении объединяются элементы оксалатной и карбонатной структур:



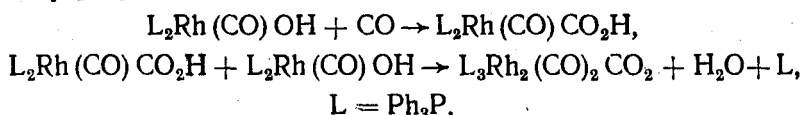
В [40, 41] описан синтез парамагнитного комплекса родия состава $(Ph_3P)_3Rh_2(CO)_2(CO_2)_2 \cdot C_6H_6$. Этот комплекс может быть получен раз-

личными путями:

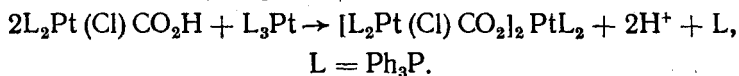


6) Косвенные методы

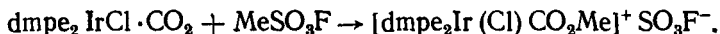
Первым комплексом переходного металла с CO_2 , полученным косвенным методом, был $(\text{Ph}_3\text{P})_3\text{Rh}_2(\text{CO})_2 \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_6$ [42]. Для его получения применяли окисление карбонильной группы на металле кислородом. Реакции такого типа рассмотрены в обзоре [8]. Этот же комплекс был синтезирован и другим способом — через неустойчивую родий-карбоную кислоту [41]:



Подобный комплекс можно рассматривать как родиевую соль родий-карбонной кислоты. Роль металл-карбонных кислот при получении комплексов с CO_2 указанным путем рассмотрена в [36]. В частности, при взаимодействии платина-карбонной кислоты с фосфиновым комплексом нульвалентной платины могут быть получены полиядерные комплексы с диоксидом углерода [43]:



Через металл-карбонные кислоты, по всей вероятности, образуются и полиядерные комплексы рения [29] и осмия [30]. Так, комплекс рения образуется через интермедиат $(\text{CO})_5\text{ReOH}$, который может находиться в равновесии с $(\text{CO})_4\text{ReCO}_2\text{H}$. В связи с проблемой получения комплексов металлов с диоксидом углерода через металл-карбонные кислоты упомянем образование из комплекса с CO_2 эфира иридий-карбонной кислоты [44]:



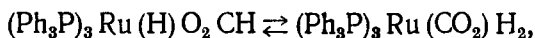
Существование описанных в литературе стабильных рений-, железо- и иридий-карбонных кислот, существенно расширяет возможности получения комплексов переходных металлов [36]. Путь через металл-карбонные кислоты важен еще и тем, что позволяет получать комплексы с диоксидом углерода, в которых связь $\text{M}-\text{C}$ фиксирована на определенном металле.

2. Нестабильные комплексы

Образование нестабильных аддуктов диоксида углерода с переходным металлом происходит в твердой, жидкой и газовой фазах. Так, при соконденсации атомов серебра с CO_2 в матрице образуется аддукт AgCO_2 [20]. На основании сходства ИК- и УФ-спектров этого аддукта с соответствующими спектрами комплекса никеля с CO_2 установленной структуры [26] сделан вывод, что и в случае Ag молекула CO_2 координирована с металлом по π -типу. В матрицах получены аддукты CO_2 и с другими металлами [45]. Высказано предположение, что образование CO_2 при УФ-облучении ртути в атмосфере диоксида углерода происходит через интермедиат $\text{Hg} \cdot \text{CO}_2$ [2]. Имеются данные об образовании аддук-

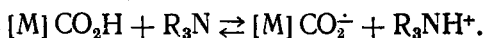
та $\text{Ti} \cdot \text{CO}_2$ в твердой фазе при термоллизе карбоксилатов одновалентного таллия [46].

Образование нестабильных аддуктов типа $\text{M} \cdot \text{CO}_2$ в растворах рассматривалось в работах [1, 2]. При образовании комплексов диоксида углерода с гидридными комплексами кобальта и железа первоначальной стадией реакции является внедрение CO_2 по связи $\text{M}-\text{H}$ [47, 48]. Существование равновесия

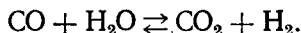


а также образование промежуточного аддукта рутения с CO_2 обсуждалось при изучении кинетики восстановления олефинов муравьиной кислотой в присутствии фосфиновых комплексов рутения [1, 8, 49]. Методом ПМР в растворе изучено превращение формиатов рутения в комплекс рутения с диоксидом углерода [50, 51]. Образование нестабильных комплексов с CO_2 может иметь место при декарбоксилировании фрагмента $[\text{Ir}]\text{O}_2\text{CR}$ [37], а также карбоксилатов меди [52, 53]. Карбонатные и бикарбонатные комплексы также образуются через нестабильные интермедиаты металлов с CO_2 (см. следующий раздел). При электровосстановлении комплексов Co^{3+} отмечено образование аддукта кобальта с CO_2 [36].

При взаимодействии N-оснований с металл-карбоновыми кислотами образуются аддукты с CO_2 [36]:



Изучение поведения формиатов переходных металлов и металл-карбоновых кислот в растворах имеет весьма важное значение для понимания механизма реакции получения «синтетического газа» [7, 36]:



Различные группы исследователей наблюдали образование следующих нестабильных аддуктов металлов с CO_2 в газовой фазе (масс-спектрометрические данные): CuCO_2^+ [54—57], $\text{Cu}_2\text{OCO}_2^+$ [55], $\text{Cu}(\text{CO}_2)_2^+$ [56], $\text{Cu}(\text{O}_2\text{CR})\text{CO}_2^-$ [55], $\text{Cu}_2(\text{CO}_2)(\text{O}_2\text{CR})^+$ [55], $\text{Cu}_4(\text{CO}_2)(\text{CO})^+$, $\text{Cu}_4(\text{CO}_2)_2(\text{CO})_2^+$ [55]; $\text{Cu}_4\text{O}_2(\text{CO}_2)_2^+$ [55], ReCO_2^+ [58], $(\text{CO})_5\text{Re} \cdot (\text{CO}_2)\text{Re}(\text{CO})_4^+$ [29], $\text{Ti} \cdot \text{CO}_2^+$ [11—14, 59, 60].

Особо следует отметить селективное получение аддукта $\text{Ti} \cdot \text{CO}_2^+$ из карбоксилатов $\text{Ti}(\text{I})$, что открывает возможность изучения способа координации молекулы CO_2 с металлом в газовой фазе и ее поведения в химических реакциях [11—14]. При взаимодействии паров никеля с CO_2 образуется NiCO [61].

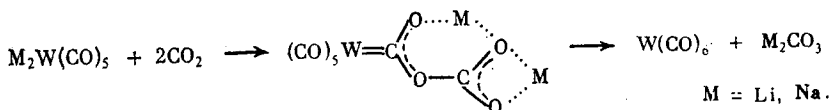
3. Образование карбонатных и бикарбонатных комплексов при взаимодействии CO_2 с соединениями переходных металлов

Образование карбонатных и бикарбонатных комплексов в результате взаимодействия диоксида углерода с соединениями переходных металлов является побочным процессом при получении комплексов с CO_2 и в большинстве случаев протекает в мягких условиях [1, 2, 26]. Образование карбонат-иона и монооксида углерода может быть представлено как результат взаимодействия двух анион-радикалов $\text{CO}_2^{\cdot -}$ на металлическом центре [2]:



Так, конечным продуктом взаимодействия $(\text{Me}_3\text{P})_4\text{Fe}$ с CO_2 является $(\text{Me}_3\text{P})_3\text{Fe}(\text{CO}_3)(\text{CO})$ [62]. По данным автора [62] эта реакция протекает через образование промежуточного нестабильного аддукта железа с диоксидом углерода. На образование карбоната молибдена из аддукта, содержащего две молекулы CO_2 на металлическом центре, указывалось в разделе 1. Карбонаты легко образуются при взаимодействии CO_2 с гидридными комплексами рутения, кобальта [1, 26] и родия [26, 63], с алкильными производными кобальта и палладия [26]. В мягких

условиях при взаимодействии CO_2 с анионными комплексами переходных металлов протекает диспропорционирование диоксида углерода на CO_3^{2-} и CO [26, 64—70]. При взаимодействии CO_2 с $\text{CrFe}(\text{CO})_2\text{Na}$ были идентифицированы Na_2CO_3 и CO [64]. Скорость реакции диоксида углерода с анионными комплексами железа, никеля, вольфрама, марганца изменяется симбатно изменению относительной нуклеофильности последних. В [65—67] изучено взаимодействие CO_2 с комплексами, образующимися при действии Li -, Mg - и Al -органических соединений на гидриды типа CrMnH_2 , где $\text{M}=\text{Mo}$, W . Процесс образования карбонат-иона и CO включает стадию внедрения CO_2 по связям $\text{M}-\text{Li}$, $\text{M}-\text{Mg}$ или $\text{M}-\text{Al}$ соответственно. Высказано предположение, что при взаимодействии дианиона вольфрама с CO_2 в качестве интермедиата образуется аддукт с двумя молекулами CO_2 [70]:



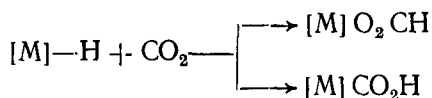
Нестабильный аддукт типа $[\text{Ir}]\text{CO}_2[\text{Al}]$, по всей вероятности, выделяется при омылении эфира иридий-карбоновой кислоты в присутствии AlCl_3 [71].

Молекула CO_2 , будучи гетерокумуленом, имеет нуклеофильный и электрофильный центры, поэтому она способна весьма эффективно активироваться в результате координации с металлами различной электронодонорной и электроноакцепторной природы (бифункциональный катализ). Именно в катализе этого типа наиболее ярко проявляется роль каталитического центра с участием переходного металла, который способен координироваться с диоксидом углерода, образуя связь $\text{M}-\text{C}$, а также роль металлов I—III групп, способных образовывать связи $\text{M}-\text{O}$ (см. следующий раздел).

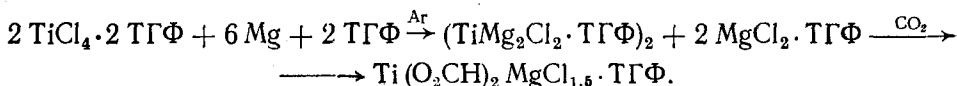
IV. ВНЕДРЕНИЕ ДИОКСИДА УГЛЕРОДА ПО СВЯЗИ $\text{M}-\text{X}$

1. Внедрение диоксида углерода по связи $\text{M}-\text{H}$

Проблемы, связанные с внедрением молекулы CO_2 по связи $\text{M}-\text{H}$, достаточно детально рассмотрены в обзорах [1, 7, 47, 48]. Показано, что внедрение может протекать двумя путями [1, 7]:



Продукты внедрения могут образовываться на промежуточной стадии при восстановлении диоксида углерода до HCO_2H и т. д. Например, при взаимодействии диоксида углерода с $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Cu} \cdot \text{BH}_4$ [72] или с dppeReH_2 [73] образуются соответственно $\text{L}_2\text{Cu}(\eta^2-\text{O}_2\text{CH})$ и $\text{dppeReO}_2\text{CH}$. В [74] изучено взаимодействие кластера $(\text{Ph}_3\text{PCuH})_6$ с CO_2 . В качестве основного продукта образуется формиат, однако авторы полагают, что на одной из стадий выделяется нестабильная медь-карбоновая кислота. Диоксид углерода может быть селективно восстановлен до MeO^- при действии на него гидридного комплекса циркония $\text{Cr}_2\text{Zr}(\text{H})\text{Cl}$ [75]. Обнаружено [76], что в системе $\text{TiCl}_4 - \text{Mg} - \text{CO}_2 - \text{ТГФ}$ образуется формиатный комплекс состава $\text{Ti}(\text{O}_2\text{CH})_2\text{MgCl}_{1,5} \cdot \text{ТГФ}$. Источник водорода не указывается (наличие влаги или сам растворитель), однако говорится, что при взаимодействии TiCl_4 с Mg в ТГФ может быть выделен комплекс, который при действии на него CO_2 и дает формиат титана:

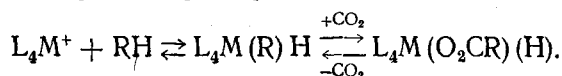


Следует отметить, что наличие следов влаги в растворителе или добавления воды может оказывать существенное влияние на характер каталитических процессов с участием диоксида углерода (см., например, [1, 7, 8]). Так, при восстановлении CO_2 молекулярным водородом в растворе $\text{C}_6\text{H}_6\text{—H}_2\text{O}$ в присутствии добавок основного характера и фосфиновых комплексов палладия, родия, рутения и иридия образуется муравьиная кислота [77]. Существенно, что при наличии бикарбоната в этих системах HCO_2H образуется и в отсутствие CO_2 . В этой связи необходимо отметить способность соединений переходных металлов активировать воду с образованием гидридных комплексов. В присутствии в качестве катализаторов фосфиновых комплексов палладия и меди, а в качестве добавок спиртов и аминов помимо производных муравьиной и щавелевой кислот образуется и метан [78]. Образование CH_4 из CO_2 и H_2 наблюдалось и в присутствии соединений рутения, нанесенных на поверхность Al_2O_3 [79].

С использованием фосфинового комплекса рутения или его гидридного кластера осуществлено гидросилилирование диоксида углерода [80, 81]. Эта реакция протекает через промежуточное образование форматов рутения.

2. Внедрение диоксида углерода по связи М—С

Решение принципиальных вопросов, связанных с внедрением CO_2 по связи переходный металл — углерод [1], стимулировало появление значительного числа исследований в этом направлении. Из всего круга исследований следует выделить работы, которые связаны с выяснением механизма реакций, приводящих к образованию связи М—С, а также с получением органических продуктов путем карбоксилирования интермедиатов, образующихся, например, при олигомеризации или полимеризации непредельных соединений в присутствии катализаторов. Особенно важное значение имеет образование органических продуктов в результате карбоксилирования диоксидом углерода металлоорганических соединений, возникающих при активации связей С—Н комплексами переходных металлов. Так, в присутствии фосфиновых комплексов родия и иридия типа ML_4^+ , где L — триалкил- или триарилфосфин, карбоксилируются ацетонитрил, акрилонитрил, фенилацетилен [82]:



Показана также принципиальная возможность карбоксилирования циклогексена в присутствии H_2 , а также аминов до соответствующих амидов кислоты на комплексах иридия, родия, платины и палладия [83].

Поскольку внедрение CO_2 по связи М—С довольно полно описано в обзорах [1, 3, 5, 7], мы ограничимся кратким изложением основных результатов, полученных за последнее десятилетие.

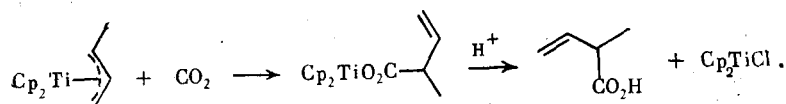
Элементы I группы (медь, серебро). Внедрение CO_2 по связи М—С комплекса меди $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{CuMe}$ и металлоорганических производных серебра типа RAg , где R — *n*-толил и т. п. приводит к образованию в первом случае соединения $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{CuO}_2\text{CMe}\cdot\text{CO}_2$, а во втором — комплексов серебра RAgCO_2Ag , которые в принципе можно рассматривать как серебряные соли серебро-карбоновых кислот [1]. Вопрос об обратимом внедрении CO_2 по связи Cu—C изучен довольно хорошо (см. [1] и раздел III.2 настоящей работы).

При взаимодействии диоксида углерода с соединениями типа RM , где R — флуоренил, фенилацетиленил, а M = Cu или Ag, в присутствии различных лигандов (BuNC , R_3P , Py и др.) в ряде случаев образуются соответствующие кислоты, идентифицированные в виде эфиров [84]. Диоксид углерода способен внедряться по связи М—С соединения $(\text{CF}_3)_2\text{CFAg}$, образуя соответствующий карбоксилат [92]. Имеются данные, что CO_2 даже в жестких условиях не внедряется по связи М—С комплекса Ph_3PAuMe [1].

Элементы II группы (цинк). О внедрении диоксида углерода по связи цинк — углерод соединений типа ZnR_2 , где $R=Alk$, сообщалось в связи с использованием металлоорганических соединений цинка в качестве катализатора соконденсации оксиранов с CO_2 [1, 85].

Элементы IV группы (титан, цирконий). В свое время было показано, что соединения титана и циркония типа R_4M , где $R=CH_2Ph$, легко взаимодействуют с диоксидом углерода, образуя неустойчивые карбоксилаты [1]. Детально изучена реакция CO_2 с дифенилтитаноценом, в результате которой образуется карбоксилат циклического строения $Cr_2TiO_2CC_6H_5$ [1]. В [86] рассмотрен механизм термического разложения соединений Cr_2TiR_2 , где R — *m*- или *n*-толил, в атмосфере диоксида углерода. Обнаружение среди продуктов этой реакции карбоксилатов титана циклического строения типа $Cr_2TiO_2C[m(n)-C_6H_4Me]$, аналогичных указанному выше, позволило оценить характер протекающего процесса и достаточно достоверно обосновать появление в ходе этой реакции дегидробензольного интермедиата титана.

В [87—90] изучено взаимодействие диоксида углерода с металлоорганическими соединениями трехвалентного титана Cr_2TiR , где R — аллил или метиллил. В результате внедрения CO_2 по связи $M-C$ образуются соответствующие карбоксилаты Cr_2TiO_2CR . В случае алкилаллильного лиганда имеет место асимметрическое внедрение [90]:

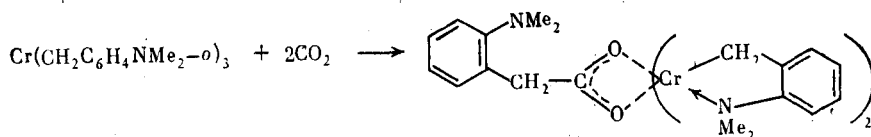


Соединения циркония типа $Cr_2Zr(R)Cl$, где $R=Me$, C_6H_{11} , не взаимодействуют с диоксидом углерода [83]. При взаимодействии же $Ph_2Zr \cdot Et_2O$ с CO_2 легко образуется карбоксилат циркония.

Элементы V группы (ванадий). При взаимодействии соединений трехвалентного ванадия типа R_3V , где $R=C_6H_5$, $-CH_2SiMe_3$, с CO_2 , образуются карбоксилаты двухвалентного ванадия [91]:

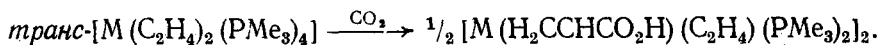


Элементы VI группы (хром, молибден, вольфрам). Диоксид углерода не внедряется по связи $M-C$ комплекса $(PhCH_2)_3Cr \cdot H_2O$ [1], однако эта реакция может протекать с участием другого комплекса $Cr(CH_2C_6H_4NMe_2-o)_3$ [92]:



Имеются данные о взаимодействии CO_2 с анионными производными $MeCr(CO)_5^-$ [7, 93]. Образование карбоксилатов типа $MeCO_2Cr(CO)_5^-$ значительно ускоряется при добавке солей щелочных металлов. Аналогичная реакция протекает и с участием $MeW(CO)_5^-$ [94].

Карбоксилаты образуются также при взаимодействии диоксида углерода с диэтиленовыми комплексами молибдена и вольфрама [95]:

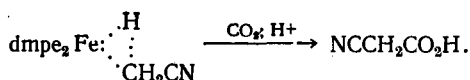


Взаимодействие $CrW(CO)_5Me$ с диоксидом углерода приводит к соответствующему карбоксилату [96]. Эта реакция ускоряется при добавлении кислот Льюиса.

Добавка солей переходных металлов в систему $C_6H_6 - AlX_3 - CO_2$ способствует повышению выхода бензойной кислоты [97]. Максимальный выход наблюдался при добавлении $MoCl_5$, что может быть связано с образованием интермедиата со связью $Mo-C$.

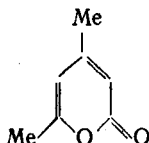
Элементы VII группы (марганец). Диоксид углерода легко взаимодействует с $(\text{PhCH}_2)_2\text{Mn}$, давая нестабильный карбоксилат [98].

Элементы VIII группы. Отмечено обратимое внедрение CO_2 по связи Fe—C , образующейся в результате разрыва связи P—C в комплексе $(\text{Me}_3\text{P})_4\text{Fe}$ [62]. Образующийся при взаимодействии фосфинового комплекса железа с ацетонитрилом интермедиат взаимодействует с CO_2 , давая циануксусную кислоту [99]:



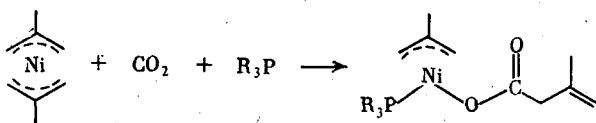
На примере металлоорганических производных кобальта было показано, что наряду с обычным внедрением диоксида углерода по связи Co—C с образованием карбоксилата возможно и «аномальное» внедрение с образованием эфира кобальт-карбоновой кислоты [1, 7]. Диоксид углерода способен внедряться по связи Co—Me комплекса кобальта с салицилалъэтилендиамином [1]. Эта реакция промотируется добавлением дитиолов, в отсутствие которых она не протекает.

При взаимодействии диоксида углерода с комплексами родия типа $(\text{Ph}_3\text{P})_3\text{RhR}$, где $\text{R}=\text{Me}$, Ph , образуются карбоксилаты типа $(\text{Ph}_3\text{P})_3\text{RhO}_2\text{CR}$ [1]. В процессе олигомеризации метилацетилена в присутствии *цис*-(dppe) $\text{Rh}(\text{CO})_2^+$ образуется 4,6-диметил-2-пирон как продукт олигомеризации олефина и внедрения CO_2 по связи родий—углерод [100]:

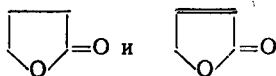


Молекула CO_2 обратимо внедряется по связи Ir—C при разрыве связи P—C фосфинового лиганда в комплексе dmpe_2IrCl [37]. О внедрении CO_2 по связям Ir—C и Rh—C см. также в работе [82].

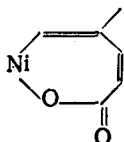
Диоксид углерода легко внедряется по связи Ni—C при взаимодействии с бис-(метилаллил)никелем в присутствии фосфинов [101]:



В этой же работе описано образование циклических производных никеля как продуктов циклодимеризации бутадиена на комплексе никеля и внедрения CO_2 по связи Ni—C . При взаимодействии CO_2 с бис-(аллил)-никелем в диметилформамиде образуются лактоны [102]:



В [103, 104] изучены реакции диоксида углерода с интермедиатами, образующимися при олигомеризации гексина-1 и бутина-2 в присутствии фосфиновых комплексов нульвалентного никеля. Конечным продуктом являются замещенные пирона [103], а в ходе реакции образуется комплекс типа [104]

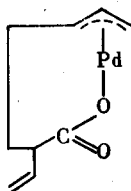


Внедрение молекулы CO_2 по связи Ni—C описано также в [105].

В настоящее время известен широкий круг реакций внедрения CO_2 по связи $\text{Pd}-\text{C}$. При теломеризации бутадиена в атмосфере CO_2 легко образуются лактоны и октадениловые эфиры [106, 107]. Интересно, что димеризация бутадиена и изопрена ускоряется в присутствии диоксида углерода. При действии диоксида углерода на *бис*-(η^1, η^3 -аллил) $\text{Pd} \cdot \text{R}_3\text{P}$

образуется фрагмент $\text{>Pd}-\text{O}-\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$, который далее взаимодействует с монооксидом углерода с образованием $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{O}-\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$ [108]. Анало-

гичную реакцию внедрения CO_2 по связи $\text{Pd}-\text{C}(\eta\text{-аллил})$ наблюдали в [109]. При карбоксилировании *бис*-(η^3 -бутенил)палладия после подкисления селективно образуется бут-1-ен-3-карбоновая кислота [110]. Эта реакция протекает с образованием интермедиата

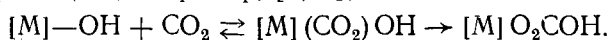


В атмосфере CO_2 аллен сополимеризуется, давая смесь эфиров и лактонов в присутствии каталитической системы *бис*-(аллил) $\text{Pd}-\text{PR}_3$ [111]. В присутствии dppe_2Pd из метилциклопропана и CO_2 гладко образуется соответствующий лактон [112]. Наблюдалось обратимое внедрение диоксида углерода по связи $\text{Pd}-\text{C}$ с образованием аддуктов циклического строения [113].

В заключение следует указать на возможность внедрения диоксида углерода по связи $\text{M}-\text{C}$ и в реакциях с участием лантаноидов и актиноидов [114, 115].

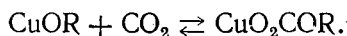
3. Внедрение диоксида углерода по связям $\text{M}-\text{O}$ и $\text{M}-\text{N}$

Внедрение CO_2 по связи $\text{M}-\text{OH}$ может приводить к образованию устойчивого бикарбонатного комплекса или нестабильного аддукта с диоксидом углерода (см., например, [1, 2]):



Решение вопроса о природе образующихся комплексов представляет в отсутствие рентгеноструктурных данных весьма сложную задачу [25]. Легкость образования гидроксикомплексов переходных металлов в каталитических системах в присутствии следов воды позволяет рассматривать эту реакцию в случае обратимого присоединения как ступень для активации молекулы CO_2 .

С участием алкоголятов одновалентной меди легко протекает обратимый процесс [25]



В [1] отмечалась способность цинксодержащих комплексов и ферментов типа карбангидразы, включающих связь $\text{Zn}-\text{OH}$, катализировать реакцию $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$, в которой образуется угольная кислота. Легкость образования бикарбонатов и алкилкарбонатов отмечена и в реакции с участием гидроксикомплексов и алкоголятов рутения, родия, иридия, палладия и др. [25].

По аналогии с внедрением CO_2 по связи $\text{M}-\text{O}$ протекает и внедрение этой молекулы по связи $\text{M}-\text{N}$. Присоединение диоксида углерода также может носить либо обратимый характер либо приводить к образованию устойчивых карбаматов. Строение некоторых карбаматов, получен-

ных этим путем, установлено методом рентгеноструктурного анализа [2]. Внедрение молекулы CO_2 по связи $\text{M}-\text{N}$ изучено довольно детально (см., например, [116, 117] и содержащиеся там ссылки). Образование карбаматов при внедрении CO_2 по связи $\text{M}-\text{N}$ обнаружено для соединений титана [118], вольфрама [2, 119], а также урана [120].

Внедрение CO_2 по связи $\text{Cu}-\text{N}$ носит обратимый характер [121]. С помощью метода ЭПР однозначно решен вопрос об образовании при взаимодействии комплекса эфедрина меди(II) с диоксидом углерода неустойчивого карбамата [122, 123], а не комплекса меди с CO_2 , как предполагалось в ранних работах.

В заключение следует отметить, что внедрение CO_2 по связям $\text{M}-\text{O}$ и $\text{M}-\text{N}$, как и по связи $\text{M}-\text{C}$, является новым способом получения би-карбонатов, карбаматов и карбоксилатов переходных металлов, лантаноидов, актиноидов. Хорошо известно, что добавление аминов в каталитические системы способствует внедрению диоксида углерода по связи $\text{M}-\text{C}$, т. е. активации последней [1]. Возможно также, что диоксид углерода активируется в таких системах за счет одновременного взаимодействия с атомами переходного металла и азота (бифункциональный катализ). Отсюда ясно, насколько важное значение имеет изучение механизма внедрения диоксида углерода по связи $\text{M}-\text{N}$ для решения вопроса по вовлечению этой молекулы в каталитические процессы с целью получения органических продуктов.

В. ВОССТАНОВЛЕНИЕ ДИОКСИДА УГЛЕРОДА

1. Химическое восстановление диоксида углерода

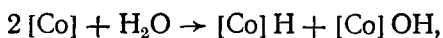
При восстановлении диоксида углерода амальгамами щелочных металлов в отсутствие влаги образуется оксалат-ион, а в ее присутствии — муравьиная кислота [2]. Помимо щавелевой кислоты среди продуктов взаимодействия CO_2 с амальгамами щелочных металлов в апротонных средах после гидролиза были обнаружены уксусная, малоновая, гликолевая, винная и другие кислоты [2].

В [22, 23] изучена координация CO_2 с щелочными металлами, а также продукты реакции. Интересно, что среди продуктов взаимодействия CO_2 с парами лития в матрице обнаружен аддукт LiCO_2CO_2 . Приведенная в [22] схема реакции позволяет объяснить, с одной стороны, образование оксалат-иона, а, с другой, карбонат-иона и монооксида углерода.

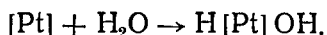
Примером бифункционального катализа является восстановление диоксида углерода в присутствии системы $\text{Cr}_2\text{TiCl} + \text{Al}$ в тетрагидрофуране [124]. В качестве основного продукта в этой системе с выходом 80% образуется $\text{Cr}_2\text{Ti}(\text{CO})_2$. Исследовано влияние кислот Льюиса — VCl_4 , HgCl_2 , GaCl_3 — на выход дикарбонилтитаноцена. Помимо карбонильного комплекса титана обнаружен карбонат $(\text{Cr}_2\text{Ti})_2\text{CO}_3$.

В обзоре [125] рассмотрено восстановление диоксида углерода молекулярным водородом до метилового спирта и метана в присутствии бифункциональных катализаторов.

Особый интерес представляют реакции восстановления CO_2 в водных средах, когда молекула воды выполняет роль донора водорода. В этих системах чрезвычайно важна способность переходного металла активировать молекулу воды с образованием гидридного комплекса. Так, расщепление воды комплексами кобальта осуществляется в мягких условиях по схеме [126]



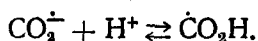
а фосфиновыми комплексами платины по схеме [127]



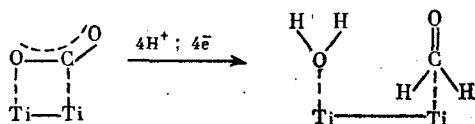
Гидрирующая способность комплекса кобальта возрастает при введении в систему восстанавливающих агентов (Zn/Hg и др.) [126].

При восстановлении амальгамированным цинком солей и оксидов ванадия в водных растворах в атмосфере CO_2 основным продуктом реакции является HCO_2H , в то время как в присутствии производных молибдена в тех же условиях образуется преимущественно яблочная кислота, а в присутствии TiCl_4 — яблочная и винная кислоты [128]. В водных растворах в присутствии системы $\text{Ti}(\text{SO}_4)_2\text{—Al/Hg}$ образуются формальдегид и муравьиная кислота (10% от выхода H_2CO) [129]. При восстановлении диоксида углерода в кислых растворах в присутствии амальгамы натрия и соединений марганца, вольфрама и молибдена обнаружены HCO_2H , H_2CO , MeOH и CH_4 . Показано также, что в отсутствие кислорода основным продуктом является метиловый спирт, а в его присутствии — H_2CO и MeOH .

В присутствии системы $\text{Ti}^{2+}\text{—Al/Hg}$ при pH 1,7 и давлении CO_2 5 ат основным продуктом восстановления CO_2 является H_2CO , а в системе $\text{Cr}^{3+}\text{—Al/Hg}$ образуется преимущественно HCO_2H . Селективное восстановление диоксида углерода в водных растворах до формальдегида наблюдали в присутствии системы $\text{TiCl}_3\text{—Al/Hg}$ [130]. Параллельно протекает конкурентная реакция выделения молекулярного водорода. Максимальный выход H_2CO достигается при pH 3,5. Интересно, что при pH 3,8 в водных растворах наблюдается равновесие [2]



С помощью $^{14}\text{CO}_2$ показано, что восстановление CO_2 в присутствии системы $\text{Ti}^{3+}\text{—Al/Hg}$ носит характер четырехэлектронного процесса, протекающего по схеме

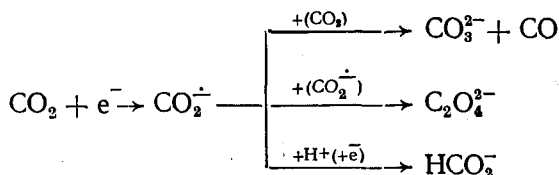


2. Электрохимическое и электрокаталитическое восстановление CO_2

а) Электрохимическое восстановление

Электровосстановлению диоксида углерода в апротонных и протон-содержащих электролитах уделялось достаточно большое внимание (см. обзоры [2, 131—136]). Интерес к этой проблеме связан во многом с утилизацией CO_2 в изолированных системах [135], а также с получением органических соединений, перспективных для энергетики будущего (HCO_2H , MeOH , CH_4 и др.) или применимых в качестве пищевых продуктов [136—138].

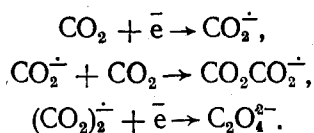
Основными процессами при электровосстановлении диоксида углерода в апротонных средах являются образование оксалат- или карбонат-ионов и монооксида углерода, а в водных средах и вообще в присутствии доноров протонов образование муравьиной кислоты [2, 131—134]. Во всех случаях на первой стадии образуется анион-радикал $\text{CO}_2^{\cdot-}$ как продукт переноса электрона с поверхности электрода на адсорбированную молекулу CO_2 :



Для образования анион-радикала $\text{CO}_2^{\cdot-}$ требуется довольно высокий потенциал. Так, по данным [139] прямое восстановление диоксида углерода с большим трудом протекает при потенциале $-2,0$ В (н. в. э.). В вод-

ных растворах такой высокий потенциал снижает выход органических продуктов из-за протекания конкурентного процесса выделения молекулярного водорода.

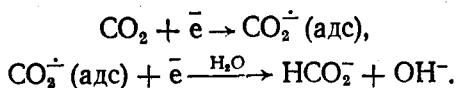
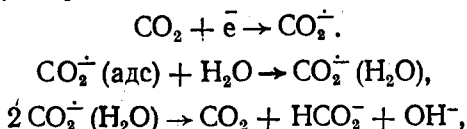
При изучении механизма образования оксалата в реакционной смеси были обнаружены две частицы радикальной природы [134, 140]:



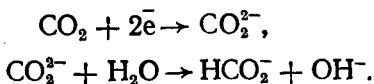
Согласно [141] оксалат-ион образуется вследствие димеризации двух ион-радикалов $\text{CO}_2^{\cdot-}$. Интересно, что образование димеров типа $\text{M}(\text{CO}_2\text{CO}_2)^-$ в качестве одной из ступеней предполагается при взаимодействии паров щелочных металлов с CO_2 [141, 142] или при внедрении этой молекулы по связи $\text{Fe}-\text{Na}$ [64] (см. также раздел III). При слабой адсорбции на электроде димера $\text{CO}_2\text{CO}_2^{\cdot-}$ образуется оксалат-ион, а при сильной — карбонат-ион и CO [143]. На Pt-, Au- и Ag-электродах в ДМСО и других апротонных растворителях образуется монооксид углерода [144—146], в то время как на Hg- и Pb-электродах в ДМФА и ДМСО наряду с CO выделяется $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ [131]. При этом свинцовый электрод предпочтителен для получения оксалата, а ртутный для получения CO . На In-, Sn- и Zn-электродах в ДМСО при повышенном давлении CO_2 в качестве основного продукта образуется монооксид углерода [147]. В [139, 148] систематически исследовано влияние материала электрода, давления диоксида углерода и других параметров на выход щавелевой кислоты в апротонных растворителях. В качестве материала для катода использовали Pb, Pb/Hg, нержавеющую сталь, Cr, Cd, Al, Cu, Zn [139], стеклоуглерод, Hg, Pt, Pb, Au [148].

Помимо оксалат- и карбонат-ионов и монооксида углерода в апротонных средах образуются и другие органические продукты. Так, на свинцовом катоде в ДМСО помимо оксалата обнаружено еще 10 продуктов, среди которых идентифицированы пропионовая, малеиновая, винная и другие кислоты [147]. На образование различных органических продуктов при синтезе щавелевой кислоты в апротонных растворителях указывается в [131, 150]. В присутствии влаги в апротонном растворителе наряду с оксалатом и HCO_2H образуются оксикислоты [2, 147, 149]. Так, в присутствии воды на Pb-электроде выделена гликолевая [131, 151], а на Hg-электроде — яблочная [152] кислоты.

Как уже отмечалось выше, в водных растворах основным продуктом восстановления диоксида углерода является муравьиная кислота. Образование HCO_2H протекает через анион-радикал $\text{CO}_2^{\cdot-}$. При этом электровосстановление может идти по одноэлектронному или двухэлектронному механизму [2, 133]:



В [153] предложен механизм электровосстановления диоксида углерода с одновременным переносом двух электронов на молекулу CO_2 :

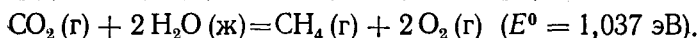
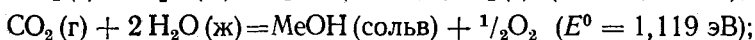
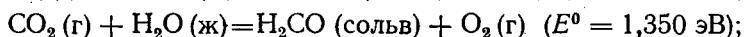
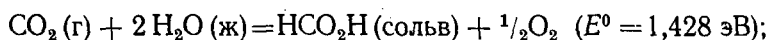


На образование CO_2^{2-} при взаимодействии диоксида углерода со ще-

лочными металлами указано в [154]. Существенное влияние на порядок реакции оказывает давление CO_2 [155].

Стабильность анион-радикала CO_2^- чрезвычайно мала, что существенно затрудняет исследование механизма электровосстановления диоксида углерода методами электрохимической кинетики [131]. На основании известных термодинамических величин сродство CO_2 к электрону в водных растворах оценивается в $\sim 0,5$ эВ [155, 156]. Максимальный выход по току при оптимальных условиях наблюдался при $-1,9$ В (хл.-с. эл. ср.) на Zn-, Pb- и In-катадах и при $-1,7$ В на Sn-электроде [157]. Изучение материалов катодов со средним и высоким перенапряжением водорода показало, что при электровосстановлении диоксида углерода перенапряжение возрастает в ряду $\text{Sn} < \text{Cu} < \text{Zn} < \text{Cd} < \text{Pb} < \text{Au}$ [158] (см. также [133]). Наиболее эффективными в этом процессе являются металлы со средней величиной перенапряжения. Высокое перенапряжение на Sn-электродом обеспечивает и более высокие скорости электровосстановления CO_2 [159]. При электровосстановлении диоксида углерода в водных растворах отмечено образование, помимо HCO_2H пропионовой [160] и масляной [161] кислот.

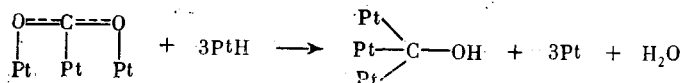
Более глубокое восстановление диоксида углерода до формальдегида, метилового спирта и метана сопровождается переносом 4, 6 и 8 электронов соответственно, т. е. требует значительно больших затрат энергии [162]:

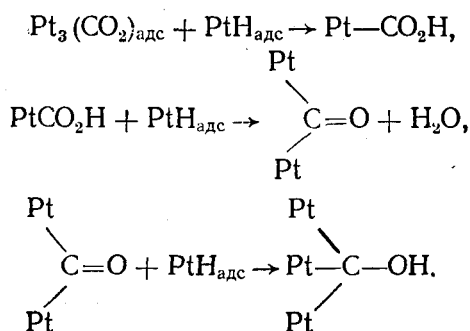


Методами циклической вольтамперометрии, препаративного электролиза и другими был детально исследован механизм электровосстановления CO_2 до H_2CO и HCO_2H на Hg-, Pb- и Sn-электродах в интервале pH 6,8—13,0 [137].

На платиновом электроде в ячейке с неподделанным анодным и катодным пространством в насыщенном карбонатном растворе наряду с HCO_2^- образуется формальдегид [163, 164]. Довольно высокие выходы по току метилового спирта достигнуты при электровосстановлении диоксида углерода на In-катоде в растворе карбоната лития [136]. В кислых средах HCO_2H восстанавливается на Pb и Sn до метилового спирта [137]. На каплюющем ртутном электроде восстановление H_2CO до MeOH протекает по двум различным механизмам в зависимости от pH среды. Более глубокое восстановление HCO_2H на Sn при сравнительно низких плотностях тока связано, по мнению авторов [137], с образованием на поверхности электрода оловоорганических соединений. На образование углеводородов при электрохимическом восстановлении диоксида углерода на Ag-электродом указано в [165]. По мнению авторов, электровосстановление CO_2 протекает через стадию образования нестабильного формиата серебра на поверхности электрода.

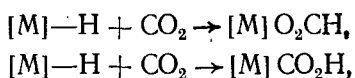
Весьма принципиальным является вопрос о механизме хемосорбции диоксида углерода при его электровосстановлении на гладких электродах [134, 166, 167]. Эта проблема тесно связана с хемосорбцией диоксида углерода на поверхности гетерогенных катализаторов [2], а также с координацией CO_2 металлами в матрицах или на нескольких металлических центрах. В этой связи заслуживает внимания тенденция к координации диоксида углерода с поверхностью платинового электрода через атом углерода с дальнейшим образованием в процессе восстановления аддуктов металлоорганической природы [166].





Как уже отмечалось в разделе III, по рентгеноструктурным данным изогнутая молекула CO_2 образует комплекс с тремя атомами металла (рения и осмия). Вполне возможно, что молекула CO_2 , координированная на поверхности платинового электрода, образует аддукт π -аллильного характера. В этой связи следует отметить, что в химии координационных соединений известны случаи переноса аллильного лиганда с одного металлического центра на другой [168, 169]. Такой перенос особенно важен в случае электрокаталитического восстановления диоксида углерода.

Хемосорбированный на Pt-электроде водород может восстанавливать диоксид углерода до муравьиной кислоты [170]. В 0,5 М серной кислоте на поверхности платинового электрода при взаимодействии CO_2 с $\text{H}_{\text{адс}}$ образуется фрагмент $[\text{Pt}]\text{CO}_2\text{H}$ [171]. Как отмечалось в разделе III, при действии воды на катионный комплекс платины образуется стабильная платина-карбоновая кислота $(\text{Et}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{Cl})\text{CO}_2\text{H}$ [36]. Образование эфиров платина-карбоновой кислоты типа $[\text{Pt}]-\text{CO}_2\text{R}$ было обнаружено при электрокаталитическом карбоксилировании непредельных соединений в присутствии кластеров платины [172]. К этому следует добавить, что оксид углерода может взаимодействовать с гидридными комплексами переходных металлов двумя путями [1, 2, 173]:



т. е. с образованием либо формиатов, либо металл-карбоновых кислот.

В заключение следует отметить, что принципиальные трудности при электровосстановлении CO_2 на гладких электродах связаны с повышением плотности тока. Низкая плотность тока является следствием низкой растворимости диоксида углерода во многих растворителях. Эта проблема может быть решена, в частности, путем использования пористых электродов, увеличения давления CO_2 , введения каталитических добавок и т. д.

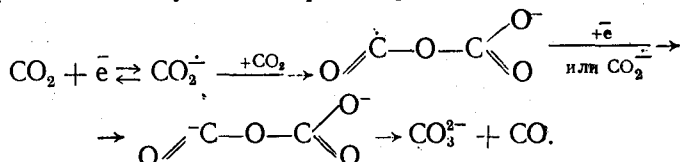
б) Электрокаталитическое восстановление

За последнее десятилетие опубликовано довольно большое число работ, в которых электровосстановление диоксида углерода осуществляли в присутствии соединений переходных металлов, играющих роль катализаторов. Введение соединений переходных металлов в электрокаталитическую цепь позволяет решить ряд принципиальных вопросов, а именно, существенно снизить потенциал электровосстановления CO_2 , создать условия для многоэлектронного переноса и т. п. Природа переходных металлов, соединения которых используются в качестве катализатора, определяет специфические особенности электрокаталитического акта и соответственно образующихся органических продуктов реакции. Весьма существенным является и способ введения соединения металла в каталитическую цепь: координационное соединение либо наносят на поверхность электрода, либо растворяют в электролите.

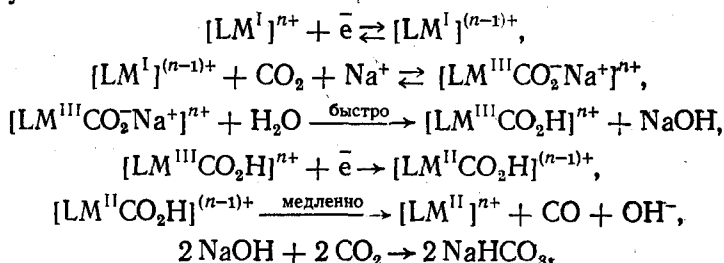
в) Восстановление CO_2 до CO_3^{2-} и CO

Монооксид углерода является ценным сырьем для синтеза органических соединений. В мягких условиях электрокаталитическим способом из него, например, с высоким выходом можно получить метиловый спирт [174]. Из непредельных соединений, CO и воды в присутствии комплексов платины электрокаталитически могут быть получены органические кислоты [172]. Наконец, электрокаталитическое восстановление монооксида углерода в водных растворах имеет большое значение для получения «синтетического газа» [175].

Электровосстановление диоксида углерода до монооксида и карбонат-иона протекает следующим образом [150]:



При электровосстановлении диоксида углерода на ртутном электроде в ацетонитриле, содержащем KNO_3 или LiClO_4 в качестве фона, в отсутствие катализатора при $-1,6$ В не происходит образования монооксида. При введении в электролит тетраазамакроциклических производных двухвалентных комплексов кобальта и никеля восстановление CO_2 до CO происходит при $-1,3$ В с выходом по току до 90% [145]. При наличии катализатора, но в отсутствие воды монооксид углерода не образуется. В [176] исследовано электрокаталитическое поведение комплексов типа Ni^{2+}L_2 , где $\text{L}_2=1,4,8,11$ -тетраазаациклотетрадекан. На Hg -электроде в электролите, представляющем собой смесь $\text{MeCN} + \text{H}_2\text{O}$, или в водной среде в присутствии указанного комплекса из CO_2 образуется монооксид углерода. Образование CO в водных растворах авторы [176] связывают с геометрией макроциклического лиганда, который создает вокруг металлического центра гидрофобное пространство, «апротонную нишу», не препятствуя доступу CO_2 к металлу, но затрудняя доступ к нему влаги. Из большого числа исследованных комплексов двухвалентного никеля активным оказался только дициклам никеля, в то время как комплексы никеля с ненасыщенными макроциклическими лигандами или с открытыми цепями мало активны в этом процессе. Тот факт, что в электрокаталитических процессах с участием хелатов никеля и кобальта совершенно не образуются муравьиная и щавелевая кислоты, по мнению авторов [132], объясняется протеканием этого процесса по следующему механизму:



где $\text{M}=\text{Co}, \text{Ni}$, L — макроциклический лиганд.

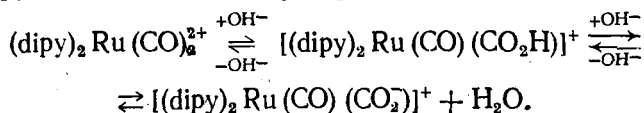
По данным [177] комплексы кобальта и никеля с тетраазамакроциклическими лигандами являются эффективными акцепторами электронов (первая стадия). На следующей стадии, согласно приведенной схеме, происходит образование аддукта с диоксидом углерода, в котором принимает участие и атом щелочного металла (бифункциональный катализ). Продукты внедрения CO_2 по связи переходный металл — щелочной металл и т. п. рассмотрены в разделах III и IV. Металл-карбоновая кислота, образующаяся на стадии протонирования координированной молекулы CO_2 , может быть устойчивой даже в водных средах [36]. Отме-

тим, что никель-карбоновая и кобальт-карбоновая кислоты охарактеризованы в виде неустойчивых соединений [36].

Образование комплекса диоксида углерода с комплексом Co^{2+} , получаемого при электровосстановлении хелата Co^{3+} , описано в [178].

В водных средах восстановление диоксида углерода до монооксида может быть осуществлено на электроде из графита, модифицированном нанесенным на него фталоцианином кобальта [175]. Электрокаталитическое восстановление CO_2 на таком электроде в цитратном буфере при pH 5 протекает при $-1,0$ В (ст. к. э.). Достаточно высокая эффективность электровосстановления CO_2 достигается только при нанесении фталоцианина кобальта на поверхность электрода, тогда как при введении его в электролит система проявляет низкую каталитическую активность и результаты плохо воспроизводимы. Потенциал восстановления диоксида углерода значительно снижается в присутствии комплексов металлов с сульфированными фталоцианинами на электроде из амальгамированной платины [179]. В этом случае процесс восстановления CO_2 включает две стадии, на первой образуется комплекс металла с диоксидом углерода на поверхности электрода, а на второй осуществляется перенос электрона на молекулу CO_2 с электрода через комплекс переходного металла.

Электрокаталитическое восстановление диоксида углерода до СО протекает также в присутствии дипиридилных комплексов рения [180] и рутения [181, 182]. Так, селективное образование монооксида углерода имеет место при электровосстановлении CO_2 в присутствии $(\text{dipy})\text{Re}(\text{CO})_2\text{Cl}$ в растворе ДМФА — вода (9:1) на стеклянном электроде при $-1,25$ В (н. в. э.) [180]. Отсутствие других углеродсодержащих продуктов восстановления подтверждено методом ЯМР ^{13}C . Диоксид углерода восстанавливается в присутствии катионного комплекса рутения $(\text{dipy})_2\text{Ru}(\text{CO})_2^{2+}$ в растворе ДМФА — H_2O при $-1,5$ В (нас. к. э.) на Hg-электроде [181]. При высоком содержании воды в электролите образуется также муравьиная кислота. Протекающие при электрокаталитическом восстановлении процессы включают образование неустойчивого аддукта рутения с диоксидом углерода [181]:



Монооксид углерода выделяется с высоким выходом по току наряду с метиловым спиртом и метаном на электроде из рутения, нанесенного на угольный электрод, при $-(0,35 \div 0,65)$ В (н. в. э.) [183]. Образование СО имеет место и при электровосстановлении CO_2 в присутствии серосодержащих кластеров железа [184]. Монооксид углерода и карбонат-ион являются продуктами фотоэлектрокаталитического восстановления CO_2 в водных растворах на электроде из полупроводникового материала p-GaAs при $-1,2 \pm 0,1$ В (н. в. э.) [185] (см. следующий раздел).

В [186] изучено получение СО при восстановлении бикарбонат-иона дипиридилным комплексом одновалентного кобальта в водных растворах с pH $8,5 \div 10,0$. Образующийся монооксид углерода взаимодействует с дипиридилным комплексом кобальта, давая стабильный комплекс $(\text{dipy})\text{Co}(\text{CO})_2$, выделенный в индивидуальном виде. Отмечено также образование при этом незначительных количеств формиат-иона. Имеющиеся данные позволяют предположить, что взаимодействие H_2O и HCO_3^- с $(\text{dipy})_2\text{Co}^+$ протекает через промежуточное образование гидридного комплекса кобальта $(\text{dipy})_2\text{Co}(\text{H}_2\text{O})\text{H}^{2+}$.

Как видно из изложенного выше, электрокаталитическое восстановление CO_2 до СО и CO_3^{2-} существенно отличается по своему характеру от электровосстановления этой молекулы на гладких электродах. При исследовании электрокаталитического восстановления диоксида углерода в водных средах возникают немалые трудности, обусловленные прежде всего недостаточной изученностью таких стадий, как протонирование

координированной молекулы CO_2 , образование комплексов с диоксидом углерода из металл-карбоновых кислот, взаимодействие гидроксикомплексов с CO_2 , а также отсутствием подробных сведений о поведении бикарбонатного лиганда на металлическом центре и т. д.

г) Восстановление CO_2 до муравьиной кислоты

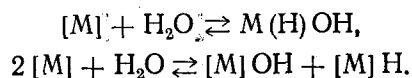
Муравьиная кислота является продуктом взаимодействия анион-радикала $\text{CO}_2^{\cdot-}$, образующегося при электровосстановлении диоксида углерода, с водой или другими источниками протона, находящимися в электролите [2]. Среди путей получения HCO_2H особое место занимает электрокаталитическое восстановление CO_2 .

Муравьиная кислота образуется при электрокаталитическом восстановлении диоксида углерода на графитовом электроде с нанесенными на него фталоцианинами кобальта, железа и меди [187]. Наибольшие выходы HCO_2H достигались при использовании фталоцианина кобальта. Этот результат противоречит полученным ранее данным, согласно которым в присутствии нанесенных на графитовый электрод фталоцианинов металлов образуются щавелевая и гликолевая кислоты, но не муравьиная кислота [188]. Позднее при исследовании поведения фталоцианинов металлов на поверхности электрода было показано, что муравьиная кислота образуется при pH 3,7 [189]. В менее кислых растворах каталитическая система неактивна. Найдено также, что катодный ток линейно увеличивается с ростом концентрации диоксида углерода. По данным [189] металлы по своей активности в этом процессе располагаются в ряд $\text{Co}^{2+}, \text{Ni}^{2+} \gg \text{Fe}^{2+} \simeq \text{Cu}^{2+} > \text{Cr}^{3+}$. При электрокаталитическом восстановлении CO_2 в присутствии фталоцианина кобальта обнаружен в незначительных количествах метиловый спирт.

На графитовом электроде с нанесенными на него комплексами родия или рутения с 2,6-бис-(2-пиридил)пиридином в ацетонитриле образуется формиат-ион [190]. При использовании комплекса родия электровосстановление CO_2 происходит при $-1,55$ В (нас. к. э.) и приводит к получению HCO_2^- (выход по току 64%) и H_2 (выход 12%), а в случае рутения при $-1,4$ В образуются формиат-ион и CO . Высказано предположение, что значительную роль в осуществлении каталитического акта играет полипиридилный лиганд, выполняющий функции «электронного резервуара». При кратковременном электровосстановлении CO_2 на рутутном электроде в ацетонитриле с растворенным в нем комплексом $(\text{dppe})_2\text{RhCl}$ образуется формиат (с выходом по току 42%); при увеличении времени восстановления выход формиата снижается [191]. Полагают, что в ходе реакции образуется комплекс родия с диоксидом углерода; этот комплекс в свою очередь взаимодействует с донором протона, давая гидрид, который принимает участие в переносе водорода на координированную молекулу CO_2 .

На рутутном электроде осуществлено электрокаталитическое восстановление диоксида углерода в ДМФА с растворенными в нем серосодержащими кластерами железа типа $[\text{Fe}_4\text{S}_4(\text{SR})_4]^{2-}$, где $\text{R} = \text{PhCH}_2$ и Ph [192]. В присутствии таких кластеров при соответствующем снижении потенциала образуется только муравьиная кислота, в то время как в отсутствие катализатора основным продуктом является оксалат, образующийся с выходом по току 73% (с выходами 12 и 13% соответственно получены также формиат-ион и монооксид углерода). Авторы [192] полагают, что источником водорода при синтезе HCO_2H является органический радикал $\text{Bu}_3\text{N}^{\cdot+}$, используемый как фон.

Электрокаталитическое восстановление всегда протекает с образованием гидридного комплекса, принимающего участие в переносе водорода на координированную на металле молекулу CO_2 [191]. При этом гидридные комплексы в принципе могут образовываться двумя путями:



В заключение отметим, что электрокаталитическое восстановление диоксида углерода может состоять из довольно сложной цепочки процессов. Так, получение из CO_2 в водных растворах сахаров и аминокислот было осуществлено путем создания каталитической цепи, в которой фотосинтетическая ступень заменена электрохимическим восстановлением NADP^+ (фосфат никотинамида) в присутствии ферредоксина или метилвиологена как переносчиков электронов от электрода к NADP^+ [138]. Замыкание каталитического цикла достигается регенерацией NADPH при электровосстановлении.

3. Фотоэлектрокаталитическое восстановление диоксида углерода

а) Фотовосстановление на электродах из полупроводниковых материалов

Способность некоторых полупроводников (TiO_2 , $p\text{-GaAs}$ и др.) преобразовывать световую энергию в фототок была использована, в частности, для восстановления диоксида углерода в водных растворах [136]. Следует отметить, что фотовосстановление CO_2 в этих средах самым тесным образом связано с фотокаталитическим разложением воды [193]. Решение проблем преобразования солнечной энергии в электрохимическую в значительной мере зависит от развития исследований в этом направлении [194—196]. Эффективность преобразования солнечной энергии в электрическую на монокристаллах $n\text{-GaAs}$ и $p\text{-InP}$ достигает 12% [197].

Фотопроект, протекающий при действии на полупроводник кванта света, сводится к переходу возбужденного электрона из валентной зоны полупроводника к субстрату. Так, при облучении электродов из $p\text{-GaP}$ [198] и $p\text{-GaTe}$ [199] в присутствии CO_2 на поверхности фотокатодов образуются ион-радикалы CO_2^- . На фотокатод $n\text{-CdTe}$ в ДМФА или MeCN с небольшими добавками воды из CO_2 получен монооксид углерода [200]. Замена Bu_4NClO_4 в качестве фона на NH_4ClO_4 оказывает значительное влияние на величину фототока [201]. Предложен механизм реакции, согласно которому ион аммония является переносчиком электрона на CO_2 . С выходом 80% по току из CO_2 на электродах CdTe , GaAs , GaP , InP в ДМСО, ДМФА или пропиленкарбонате образуется CO [202]. В отличие от электровосстановления CO на In , Pb и Hg (см. предыдущий раздел) восстановление CO_2 на фотокатодах осуществляется при потенциале $-0,7 \div +1,0$ В.

При фотовосстановлении CO_2 в водных растворах на электродах GaP и GaAs основным продуктом является HCO_2H с примесью H_2CO и MeOH . Максимальный выход по току достигает 80% при давлении CO_2 8,5 атм и потенциале $-1,0$ В (серебряный электрод сравнения). С ростом давления потенциал катодного фототока меняется линейно. При фотовосстановлении CO_2 на GaAs в электролите, имеющем в своем составе окислительно-восстановительную систему $\text{V}^{2+}/\text{V}^{3+}$ для защиты от фотокоррозии, отмечено образование HCO_2H с выходом по току 1% [204].

При освещении фотокатода $p\text{-GaP}$ Hg -лампой при pH 6,8 диоксид углерода восстанавливается до H_2CO , MeOH и HCO_2H [205]. Накопление HCO_2H и MeOH при комнатной температуре наблюдалось в течение 18—90 ч. Максимальные к. п. д. образования H_2CO и MeOH при использовании монохроматического света (365 нм) составляют 5,6 и 3,6% соответственно. В случае солнечного освещения к. п. д. падают соответственно до 0,97 и 0,61%. Метилловый спирт, CO и H_2 были обнаружены при облучении раствора бикарбоната на фотокатод GaP Hg -, Xe - и W -галогенидной лампами [206]. Добавление краун-эфиров в раствор карбоната лития при фотовосстановлении CO_2 на GaP увеличивает как фототок, так и выход по току H_2CO , HCO_2H и MeOH . Высказано предположение, что выделяющийся в присутствии краун-эфиров металлический литий взаимодействует с CO_2 , давая CO_2^- .

Образование метилового спирта происходит и при фотовосстановлении CO_2 на $p\text{-GaAs}$ и $p\text{-InP}$ в электролите, содержащем сульфат натрия

[198]. Плотность фототока и выход MeOH по току существенно зависят от типа электролита. При облучении CO_2 монохроматическим светом в 0,5 М H_2SO_4 на $p\text{-GaP}$ при $-1,5$ В образуются формальдегид и метиловый спирт [207]. В случае дискового электрода в виде монокристалла $p\text{-GaAs}$ (As 111) при pH 4,2 выход MeOH (по току) при восстановлении CO_2 достигает 10% при плотности тока $1,4 \cdot 10^{-4}$ А/см² [185]. Увеличение плотности тока приводит к снижению выхода MeOH . Исследование влияния покрытия фотокатода $p\text{-GaP}$ пленками металлов с высоким перенапряжением выделения водорода (Pb, Zn, Au) показало, что при использовании пленки Pb в основном продуктом восстановления CO_2 является HCO_2H с выходом по току 42%, тогда как на катоде без покрытия выход этого продукта на порядок меньше [208]. При покрытии пленкой Zn основным продуктом является CO с выходом по току 18%. В обоих случаях среди продуктов реакции не обнаружены H_2CO и MeOH . На легированном бором кремниевом фотокатоде p -типа при облучении Хе-лампой образуется HCO_2H (выход по току 28%) и H_2CO (19%) [207], а фотооблучение CO_2 на фотоэлектродах из TiO_2 и титанатов, легированных добавками 0,05—0,5 вес. % Mn, Fe, Co, Nb, приводит к получению H_2CO и MeOH [208]. В [209] описана установка для фотоинициирования реакции CO_2 с водой, адсорбированных на грани [111] титаната стронция, при облучении Hg-лампой. Наряду с метаном в этой реакции образуются другие углеводороды, а также HCO_2H , H_2 и O_2 . При монохроматическом (752 нм) облучении электрода из $p\text{-GaP}$ в растворе $\text{MeCN} - \text{H}_2\text{O}$, содержащем тетраазамакроциклические комплексы металлов, потенциал восстановления CO_2 на 0,6 В ниже, чем на металлических электродах в присутствии аналогичных катализаторов [210].

Предложена лабораторная фотокаталитическая ячейка для получения HCO_2H из CO_2 с использованием солнечной энергии [211]. Эффективность ячейки сильно зависит от ее конструкции, особенно в том случае, если анодное и катодное пространства разделены.

В заключение следует подчеркнуть, что весьма важной особенностью фотоэлектродов из полупроводников является их способность восстанавливать CO_2 в «темновом» режиме за счет создания запаса электронов при предварительном освещении фотокатода [205, 212].

б) Фотовосстановление на суспензиях из полупроводниковых материалов

Фотоэлектрокаталитическое восстановление диоксида углерода может быть осуществлено и при использовании полупроводниковых материалов в виде суспензий и коллоидов. В таких системах частицы полупроводника можно рассматривать как микрофотоелектроды, поскольку под воздействием света на поверхности частиц возникают участки, способные играть роль катодов и анодов. В [213] проведено систематическое исследование восстановления CO_2 в водных растворах в присутствии суспензий S, C, CdS, GaP, ZnO, TiO_2 и WO_3 . В ходе восстановления образуются H_2CO и MeOH . Выход MeOH коррелирует с потенциалом зоны проводимости полупроводникового материала: более эффективными оказываются катализаторы, у которых потенциал является более отрицательным. В присутствии суспензий TiO_2 и титанатов кальция и стронция образуется формальдегид [214, 215]. При добавлении к TiO_2 диоксида рутения достигается более полное превращение солнечной энергии в электрохимическую, чем при использовании оксидов ниобия и урана [216]. Продуктами превращения являются H_2CO , MeOH и HCO_2H . При облучении суспензий TiO_2 , покрытых пленками Pt, Au, Ag, Hg, Co или Pb, Hg-лампой образуется формальдегид [217]. Максимальный выход достигается при использовании Hg-пленок. Хотя в ходе фотовосстановления ртуть окисляется, при $\lambda = 600$ нм происходит обратное восстановление оксида ртути до металла. При облучении Hg-лампой титаната стронция с добавками оксидов Rh, Ir, Pt и Ru из CO_2 и воды были получены H_2CO , HCO_2H , MeOH , MeCHO и EtOH [218]. Добавка в эту систему 0,5% LaCrO_3 в 3 раза повышала выход MeOH . При облучении суспензии

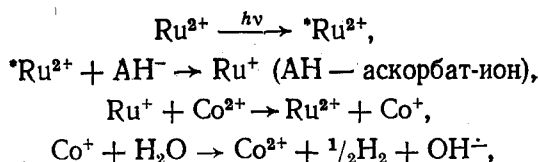
BaTiO₃ с добавками оксидов редкоземельных элементов из CO₂ образуется HCO₂H [219].

В [220] предложена схема установки для получения органических продуктов при облучении системы CO₂—H₂O—фотоактиватор (титанаты). При добавлении Li₂CO₃ к этой системе степень преобразования солнечной энергии достигает 0,011—0,016%. В [221, 222] изучена реакция $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CO}_2 + \text{H}_2$, протекающая при облучении Hg-лампы суспензии TiO₂. В частности, обнаружено, что скорость этой реакции пропорциональна интенсивности света. Предварительное восстановление TiO₂ молекулярным водородом значительно увеличивает фотокаталитическую активность оксида [223].

4. Фотохимическая и фотокаталитическая фиксация диоксида углерода

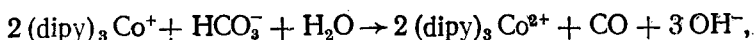
Проблема получения органических продуктов из CO₂ и воды под действием различных видов излучения непосредственно связана с изучением химической эволюции на Земле [2, 224]. Успехи, достигнутые за последнее время в области активации CO₂ и H₂O системами на основе переходных металлов внесли существенный вклад также и в развитие этого направления. В ранних работах рассматривалось, в основном, воздействие УФ-облучения на систему CO₂—H₂O [2, 225—234], в которую в ряде случаев вводили соединения переходных металлов или урана. Систематические исследования [230—234] показали, что при УФ-облучении системы CO₂—H₂O образуются CO, HCO₂, H₂CO, MeCHO. В присутствии ионов Fe²⁺ выход продуктов фотолитической реакции несколько увеличивается. При облучении водных растворов, содержащих CO₂, в присутствии Fe²⁺ лампой мощностью 375 Вт (365,5 нм) наблюдалось образование щавелевой, уксусной и малоновой кислот. Следует отметить, что ионы Fe²⁺ обычно вводят в фотолитическую систему для стабилизации радикалов ·OH [2]. Не исключено, что они стабилизируют также анион-радикалы CO₂^{·-}, которые, по данным [230—234], образуются в рассматриваемой фотолитической системе. При фотолизе CO₂ светом произвольной длины основными продуктами являются CO, O и в небольших количествах озон [224]. В результате фотолиза диоксида углерода в присутствии металлической ртути образуется CO, [2], вероятно через интермедиат Hg·CO₂.

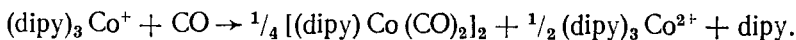
Поскольку вода и CO₂ не поглощают видимый свет, фотокаталитический процесс в этом случае возможен только при введении в систему фотосенсибилизатора, способного переносить поглощаемую им энергию на CO₂ и H₂O. Если время жизни фотосенсибилизатора в возбуждаемом состоянии недостаточно для переноса кванта света, фотокаталитический акт может быть осуществлен путем введения специального агента, роль которого заключается в переносе электрона с фотосенсибилизатора на молекулу CO₂. Такие фотокаталитические системы с участием фотосенсибилизаторов и переносчиков электронов были обнаружены и изучены в последнее время. Так, в присутствии дипиридилных комплексов рутения и кобальта может быть осуществлено фотокаталитическое разложение воды видимым светом и дальнейшее превращение с участием CO₂ по двум различным путям [186]. Первый путь можно изобразить следующей схемой:



где AH — аскорбат-ион.

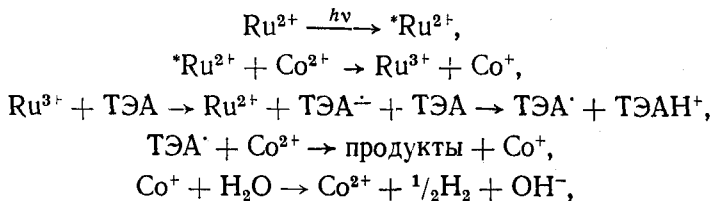
Сам ион Co⁺ практически не взаимодействует с CO₂, однако в присутствии дипиридила он становится сильным восстановителем [186, 235]:





Как видно из этой схемы, в качестве фотосенсибилизатора выступает дипиридилный комплекс рутения, а дипиридилный комплекс Со служит переносчиком электрона. Основным продуктом является СО, а в интервале рН 5÷10 образуется Н₂ и в небольших количествах НСО₂Н.

Второй путь передается схемой:



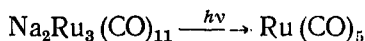
где ТЭА — триэтаноламин.

Выше отмечалось, сколь многообразны функции, которые могут выполнять ионы кобальта в каталитических системах: они способствуют разложению воды [76], дают аддукт с СО₂ при электровосстановлении [36], участвуют в образовании кобальт-карбоновых кислот [1, 36] и т. д.

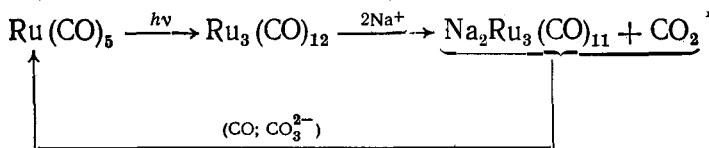
В ходе фотокаталитического восстановления СО₂ в воде при облучении Hg-лампой со светофильтром (λ=320 нм) в присутствии системы (dipy)₃Ru²⁺ — метилвиологен (МВ) — ТЭА (или этилентетрауксусная кислота) образуется НСО₂Н [236]. В процессе участвует катион-радикал МВ⁺, который, в свою очередь, является продуктом переноса электрона с фотовозбужденного комплекса рутения. Образование НСО₂Н подтверждено применением меченого ¹³СО₂ [237]. Показано также, что в процессе фотолиза образуется одновалентный рутений, который взаимодействует с водой, давая гидрид, принимающий участие в образовании комплекса с СО₂.

В [238] изучено влияние дипиридила и 1,10-фенантролина на фотокаталитическое поведение ионов М²⁺ (Ru, Fe, Co, Cr) при УФ-облучении (254 нм) системы СО₂ — Н₂О. Обнаружено, что в присутствии ионов Fe, Co, Cr образуются MeOH и Н₂СО. Получающийся формальдегид может быть восстановлен далее до MeOH и СН₄.

В видимом свете СО₂ был восстановлен до СО в присутствии (dipy)Re·(СО)₃Cl в растворе ТЭА — ДМФА [239]. В зависимости от природы амина фотокаталитическая система способна осуществить до 50 циклов. Предпринималась попытка использовать фотохимическую реакцию



для замыкания каталитической цепи при получении СО и СО₃²⁻ из СО₂:



Однако полученный фотохимически Ru₃(CO)₁₂ оказался неактивным [240].

При УФ-облучении системы СО₂ — Н₂О в присутствии люминофоров образуются Н₂СО, щавелевая кислота и следы НСО₂Н [241]. В присутствии WO₃, Fe₂O₃ и Hg из СО₂ в воде получен Н₂СО [214, 215]. Формальдегид обнаружен также при облучении видимым и УФ-светом СО₂ в воде в присутствии соединений молибдена [242]. В присутствии катализатора TiCl₃, нанесенного на цеолит, при комнатной температуре и атмосферном давлении образуются Н₂СО, оксалат-ион и др. [243]. Существенное влияние на выход фотореакции оказывают добавки ионов Cr²⁺, V²⁺, Mo⁵⁺ и восстановителей в виде порошков Mg, Zn и Al.

5. Радиационно-каталитическое восстановление CO_2 в воде

Вопросы, связанные с радиоллизом малых молекул, рассмотрены в обзоре [244]. По данным [245] основные процессы при γ -радиоллизе носят радикальный характер. При γ -облучении CO_2 в присутствии Al_2O_3 и ZnO образуется монооксид углерода [246, 247], а в присутствии диоксида титана — H_2CO , $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ и HCO_2H [248—250]. Увеличение давления от 10 до 50 атм не оказывает существенного влияния на выход H_2CO , но выход возрастает в присутствии добавок фосфомолибдатов. Предварительное γ -облучение оксидов титана и циркония существенно влияет на характер радиационно-каталитического процесса [248]. Радиационно-химический выход продуктов реакции (РХВ) зависит и от дозы облучения. Муравьиная, щавелевая кислоты и H_2CO получены при γ -облучении гомогенных водных растворов фосфомолибдатов в атмосфере CO_2 [251]. На их РХВ влияют рН среды, добавки порошков Mg и Al , концентрация катализатора и доза облучения. При γ -облучении суспензии MgCO_3 в воде образуются муравьиная, щавелевая и гликолевая кислоты, H_2CO и другие неидентифицированные органические продукты [252]. Добавление TiO_2 в эту систему повышает выход щавелевой кислоты относительно других продуктов. Характер продуктов, образующихся при γ -облучении различных карбонатов, зависит от природы катиона. Так, выход H_2CO при облучении малахита в воде на порядок выше, чем при облучении Ti_2CO_3 . При рентгеновском облучении MgCO_3 в воде не обнаружено H_2CO , HCO_2H и гликолевой кислоты, в то время как выход оксалата оказался значительно выше, чем при облучении других карбонатов [252]. Образование органических продуктов из карбонатов в водных растворах при различных видах облучения имеет большое значение для понимания вопросов, связанных с круговоротом углерода в природе. Реакции, протекающие при γ -облучении карбонатов, моделируют процессы, которые происходят в природе (биогеохимический катализ). Участвующие в этих процессах минералы могут служить источником углерода для органического синтеза, а также катализаторами синтеза органических веществ из неорганических, в частности из CO_2 и H_2O .

VI. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Получение стабильных комплексов переходных металлов с CO_2 , представляющих собой новый класс координационных соединений, способствовало созданию каталитических систем, в которых диоксид углерода используется в качестве источника углерода для органического синтеза. Это в свою очередь, во многом определило появление и развитие электрокаталитического, фотокаталитического и радиационно-каталитического способов фиксации диоксида углерода. Внимание к проблеме фиксации CO_2 определяется той ролью, которую играет диоксид углерода в качестве неиссякаемого источника углерода для получения топлива, продуктов питания. Результаты исследований, рассмотренные в настоящем обзоре, свидетельствуют о возрастающем интересе к этой проблеме специалистов в области координационной химии, катализа, электрокатализа, фотокатализа, бионеорганической химии и др. Несомненно, что от создания комбинированных физико-химических способов активации молекулы CO_2 во многом зависит решение проблем фиксации диоксида углерода и его утилизации с целью получения органических соединений.

ЛИТЕРАТУРА

1. Коломников И. С., Григорян М. Х. // Успехи химии. 1978. Т. 47. С. 603.
2. Станкевич И. В., Лысяк Т. В., Александров Г. Г., Коломников И. С. // Журн. структур. химии. 1978. Т. 19. С. 908.
3. Eisenberg R. E., Hendricksen D. E. // Adv. Catal. 1979. V. 22. P. 79.
4. Ланидус А. Л., Бин Ян Юн // Успехи химии. 1981. Т. 50. С. 111.
5. Comprehensive organometallic chemistry. / Ed. G. Wilkinson. N. Y.: Pergamon Press, 1982. V. 8. P. 225.
6. Walter D., Dinius E., Sieler J. // Z. Chem. 1983. B. 23. S. 237.

7. Darenbourg D. J., Kudarashi R. A.//Adv. Organometal. Chem. 1983. V. 22. P. 129.
8. Vol'pin M. E., Kolomnikov I. S.//Organometallic reactions./Ed. M. Tsytui. N. Y.: John Wiley, 1975. V. 5. P. 313.
9. Коломников И. С.//Координац. химия. 1978. Т. 4. С. 954.
10. Коломников И. С., Некрасов Ю. С., Лысяк Т. В. и др.//Там же. 1978. Т. 4. С. 1318.
11. Борисов Ю. А., Некрасов Ю. С., Лысяк Т. В. и др.//Там же. 1978. Т. 4. С. 1512.
12. Nekrasov Ju. S., Borisov Ju. A., Lysyak T. V. et al.//J. Organometal. Chem. 1984. V. 269. P. 323.
13. Nekrasov Ju. S., Lysyak T. V., Kharitonov Yu. Ya., Kolomnikov T. S.//Ibid. 1985. V. 279. P. 337.
14. Лысяк Т. В., Борисов Ю. А., Харитонов Ю. Я., Коломников И. С.//III Всесоюз. конф. по металлоорганической химии: Тез. докл. 1985. Т. II. С. 9.
15. Качапина Л. М., Шульга Ю. М., Ечмаев С. Б. и др.//Координац. химия. 1977. Т. 3. С. 435.
16. Виноградова С. М., Гусев Г. Л.//Там же. 1978. Т. 4. С. 992.
17. Sakaki S., Kitaura K., Morokuma K.//Inorg. Chem. 1982. V. 21. P. 760.
18. Mealli C., Hoffmann R., Stockis A.//Ibid. 1984. V. 23. P. 56.
19. Sakaki S., Kudou N., Ohgoshi A.//Ibid. 1977. V. 16. P. 202.
20. Ozin G. A., Huber H., McIntosh D.//Ibid. 1978. V. 17. P. 1472.
21. Demoulin D., Pullman A.//Theoret. chim. acta. 1978. V. 49. P. 161.
22. Kafafi Z. H., Hauge R. H., Billups W. E., Margrave J. L.//Inorg. Chem. 1984. V. 23. P. 177.
23. Manceron L., Lautellier A., Perciard J. P.//J. Mol. Struct. 1985. V. 129. P. 115.
24. Вольпин М. Е., Белопотанова Т. С., Коломников И. С.//Изв. АН СССР. Сер. хим. 1969. С. 2084.
25. Коломников И. С., Лысяк Т. В., Русаков С. Л., Харитонов Ю. Я.//Координац. химия. 1987. Т. 13. С. 439.
26. Aresta M., Nobile C. F., Albano V. G. et al.//J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1975. P. 636.
27. Bristow G. S., Hitchcock P. B., Lappert M. F.//Ibid. 1981. P. 1145.
28. Fachinetti G., Floriani C., Zanazzi P. F.//J. Amer. Chem. Soc. 1978. V. 100. P. 7405.
29. Beck W., Raab K., Nagel U., Steimann M.//Angew. Chem. 1982. B. 94. S. 556.
30. Eady C. R., Guy J. J., Johnson B. F. G. et al.//J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1976. P. 602.
31. Herskovitz T., Guggenberger L. J.//J. Amer. Chem. Soc. 1976. V. 98. P. 1615.
32. Albano V. G., Aresta M., Manassero M.//Inorg. Chem. 1980. V. 19. P. 1069.
33. Aresta M., Nobile C. F.//Inorg. chim. acta. 1977. V. 24. P. 149.
34. Aresta M., Nobile C. F.//J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1977. P. 708.
35. Felkin H., Knowles R. J., Mennier B.//J. Organometal. Chem. 1978. V. 146. P. 151.
36. Коломников И. С., Русаков С. Л., Лысяк Т. В., Харитонов Ю. Я.//Успехи химии. 1987. Т. 56. С. 636.
37. Herskovitz T.//J. Amer. Chem. Soc. 1977. V. 99. P. 2391.
38. Carmona E., Gonzales F., Poveck M. L. et al.//Ibid. 1983. V. 105. P. 3365.
39. Сергеев Г. Б., Смирнов В. В., Загорская О. В., Попов В. А.//Вестн. МГУ. Химия. 1982. Т. 23. С. 252.
40. Лысяк Т. В., Коломников И. С., Харитонов Ю. Я.//Координац. химия. 1982. Т. 8. С. 183.
41. Лысяк Т. В. Дис. ... канд. хим. наук. М.: ИОНХ АН СССР, 1982.
42. Iwashita Y., Hayata A.//J. Amer. Chem. Soc. 1969. V. 91. P. 2525.
43. Русаков С. Л., Лысяк Т. В., Харитонов Ю. Я., Коломников И. С.//XVI Всесоюз. Чугаевское совещание по химии комплексных соединений: Тез. докл. Красноярск, 1987. С. 16.
44. Harlow R. L., Kinney J. B., Herskovitz T.//J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1980. P. 813.
45. Mascetti J., Tranquille M.//Surf. Sci. 1985. V. 156. P. 1.
46. Лысяк Т. В., Русаков С. Л., Коломников И. С. и др.//Журн. неорган. химии. 1984. Т. 29. С. 3035.
47. Bianco V. D., Doronzo S., Gallo N.//Inorg. Nucl. Chem. Lett. 1977. V. 17. P. 75.
48. Bianco V. D., Doronzo S., Gallo N.//Ibid. 1977. V. 17. P. 97.
49. Коломников И. С., Куколев В. П., Вольпин М. Е.//Успехи химии. 1974. Т. 43. № 5. С. 903.
50. Ashwarth T. V., Singleton E. S.//J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1976. P. 204.
51. Ashwarth T. V., Nolte M., Singleton E. S.//J. Organometal. Chem. 1976. V. 121. P. C57.
52. Tsuda T., Chujo Y.//J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1975. P. 963.
53. Tsuda T., Chujo Y., Saedusa T.//J. Amer. Chem. Soc. 1978. V. 100. P. 630.
54. Харитон Х. Ш., Аблов А. В., Попович Г. А.//Докл. АН СССР. 1972. Т. 204. С. 1374.
55. Edwards D. A., Richards R.//Inorg. Nucl. Chem. Lett. 1972. V. 8. P. 783.
56. Edwards D. A., Richards R.//J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1973. P. 2463.
57. Ogura T., Fernando Q.//Inorg. Chem. 1973. V. 12. P. 2611.
58. Linder E., Grimmer R.//J. Organometal. Chem. 1971. V. 31. P. 249.
59. Hsieh A. T., Lee G., Sears P. L.//J. Org. Chem. 1972. V. 37. P. 2637.
60. Индричан К. М., Попович Г. А., Гэрбэлэу Н.//Журн. неорган. химии. 1983. Т. 28. С. 1966.
61. Timms P. L.//Adv. Radiochem. 1972. V. 14. P. 121.
62. Karsch H. H.//Chem. Ber. 1977. B. 110. S. 2213.

63. Krogsrud S., Komiya S., Ito T. et al.//Inorg. Chem. 1976. V. 15. P. 2798.
64. Evans G. A., Walter W. F., Mills D. R., Streit S. A.//J. Organometal. Chem. 1978. V. 144. P. C34.
65. Francis B. R., Green M. L. H., Luong-Thi T., Moser G. A.//J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1976. P. 1339.
66. Green M. L. H., Mackenzie R. E., Poland J. S.//Ibid. 1976. P. 1993.
67. Green M. L. H., Luong-Thi T., Moser G. A. et al.//Ibid. 1975. P. 1988.
68. Felkin H., Knowles R. J.//J. Organometal. Chem. 1972. V. 37. P. C14.
69. Bruce M. J., Cotton J. D., Stone F. G. A.//J. Chem. Soc. A. 1968. P. 2162.
70. Maher J. M., Cooper N. J.//J. Amer. Chem. Soc. 1980. V. 102. P. 7604.
71. Джауэди Я., Лысяк Т. В., Коломников И. С., Харитонов Ю. Я.//Координац. химия. 1981. Т. 7. С. 1440.
72. Bianchini C., Ghilardi C. A., Mocris R. U. et al.//J. Organometal. Chem. 1983. V. 255. P. 227.
73. Roberts D. R., Geoffroy G. L., Bradley M. G.//Ibid. 1980. V. 198. P. C75.
74. Beguin B.//Ibid. 1981. V. 208. P. C18.
75. Fachinetti G., Floriani C., Koselli A., Pucci S.//J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1978. P. 269.
76. Jezowska-Trzebyatowska M., Sobota P.//J. Organometal. Chem. 1974. V. 80. P. C27.
77. Inoue Y., Tsumida H., Sasaki Y., Hashimoto H.//Chem. Lett. 1976. P. 863.
78. Denise B., Sneed R. P.//J. Organometal. Chem. 1981. V. 221. P. 111.
79. Ferkul U. E., Stenton D. G., Baird M. F.//J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1982. P. 955.
80. Koinuma H., Kawakami F., Kato H., Hirai H.//Ibid. 1981. P. 213.
81. Suss-Fink G., Reiner J.//J. Organometal. Chem. 1981. V. 221. P. C76.
82. English A. D., Herskovitz T.//J. Amer. Chem. Soc. 1977. V. 99. P. 1649.
83. Григорян М. Х. Дис. ... канд. хим. наук. Ереван: Ин-т мономеров, 1980.
84. Tsuda T., Ueda K., Saegusa T.//J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1974. P. 380.
85. Dubot G., Mansuy D., Lecolier S., Normant J. F.//J. Organometal. Chem. 1972. V. 42. P. C105.
86. Григорян М. Х., Коломников И. С., Беркович Э. Г. и др.//Изв. АН СССР. Сер. хим. 1978. С. 1177.
87. Klei E., Teuben J. H.//J. Organometal. Chem. 1981. V. 209. P. 297.
88. Klei E., Teuben J. H. et al.//Ibid. 1981. V. 222. P. 79.
89. Klei E., Teuben J. H. et al.//Ibid. 1982. V. 224. P. 327.
90. Sato F., Iijima S., Sato M.//J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1981. P. 180.
91. Razuvaev G. A., Latiyeva V. N., Vyshynskaya L. I., Drobshenko V. V.//J. Organometal. Chem. 1981. V. 208. P. 169.
92. Manzer L. E.//Ibid. 1977. V. 135. P. C6.
93. Darensbourg D. J., Kudarowski P.//J. Amer. Chem. Soc. 1984. V. 106. P. 3672.
94. Darensbourg D. J., Rokicki A.//Ibid. 1982. V. 104. P. 349.
95. Alvarez R., Carmona Galindo A. et al.//Ibid. 1985. V. 107. P. 5529.
96. Severson R. G., Wojcicki A.//Ibid. 1979. V. 101. P. 877.
97. Григорян М. Х., Коломников И. С.//Арм. хим. журн. 1978. Т. 30. С. 357.
98. Jacob K., Thiele K.-H.//Z. anorg. und allgem. Chem. 1979. B. 455. S. 3.
99. Ittel S. D., Tolman C. A., English A. D., Jesson J. P.//J. Amer. Chem. Soc. 1978. V. 100. P. 7577.
100. Albano P., Aresta M.//J. Organometal. Chem. 1980. V. 190. P. 243.
101. Jolly P. W., Stable S., Wilke G.//Angew. Chem. Intern. Ed. 1978. V. 17. P. 124.
102. Tsuda T., Chuyo Y., Saegusa T.//Synt. Commun. 1979. V. 9. P. 427.
103. Inoue Y., Itoh Y.//Chem. Lett. 1977. V. 8. P. 855.
104. Hoberg H., Schaefer D.//J. Organometal. Chem. 1982. V. 238. P. 383.
105. Yamamoto T., Yamamoto A.//Chem. Lett. Jap. 1978. P. 615.
106. Inoue Y., Sasaki Y., Hashimoto H.//Bull. Chem. Soc. Jap. 1978. V. 51. P. 2375.
107. Musco A., Perego C., Tartari V.//Inorg. chim. acta. 1978. V. 28. P. L147.
108. Hung T., Jolly P. N., Wilke G.//J. Organometal. Chem. 1980. V. 190. P. C5.
109. Santi R., Marchi M.//Ibid. 1979. V. 182. P. 117.
110. Itoh T., Kindaichi Y., Takami Y.//Chem. Ind. 1980. P. 83.
111. Döring A., Jolly P. W.//Tetrahedron Lett. 1980. V. 21. P. 3021.
112. Inoue Y., Hibi T., Satake M., Hashimoto H.//J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1979. P. 982.
113. Braunstein P., Matt D., Disausoy Y.//J. Amer. Chem. Soc. 1981. V. 103. P. 5115.
114. Arduini A. L., Takats J.//Inorg. Chem. 1981. V. 20. P. 2480.
115. Лысяк Т. В., Борисов Ю. А., Харитонов Ю. Я., Коломников И. С.//III Всесоюз. конф. по металлоорганической химии: Тез. докл. Уфа, 1985. Т. II. С. 19.
116. Chisholm M. H., Haitko D. A.//J. Amer. Chem. Soc. 1979. V. 101. P. 6784.
117. Chetchuti M. J., Chisholm M. H.//Ibid. 1982. V. 104. P. 2138.
118. Armor J. N.//Inorg. Chem. 1978. V. 17. P. 213.
119. Malkolm H., Chisholm M. H., Cotton F. A. et al.//Ibid. 1977. V. 16. P. 603.
120. Arduini A. L., Jamerson U. D., Takata J.//Ibid. 1981. V. 20. P. 2474.
121. Arduini A. L., Reichert W. W.//J. Amer. Chem. Soc. 1978. V. 100. P. 1727.
122. Богуславский Е. Г., Шкляев А. А., Максимов Н. Г. и др.//Изв. АН СССР. Сер. хим. 1980. С. 1281.
123. Богуславский Е. Г., Шкляев А. А., Максимов Н. Г. и др.//Докл. АН СССР. 1980. Т. 251. С. 904.
124. Demersemann B., Bonquet G., Bigogne M.//J. Organometal. Chem. 1978. V. 145. P. 41.
125. Ландуц А. Л., Савельев М. М.//Успехи химии. 1984. Т. 53. С. 926.

126. Лысяк Т. В., Коломников И. С., Харитонов Ю. Я.//Координац. химия. 1983. Т. 9. С. 1000.
127. Yoshida T., Ueda Y., Otsuka S.//J. Amer. Chem. Soc. 1978. V. 100. P. 3941.
128. Лысяк Т. В., Харитонов Ю. Я., Коломников И. С.//Координац. химия. 1980. Т. 9. С. 2562.
129. Садкова Р. Г., Сальникова Е. Н., Хрущ А. П. и др.//Кинетика и катализ. 1976. Т. 17. С. 1613.
130. Сальникова Е. Н., Хрущ А. П., Хидекель М. Л., Шилов А. Е.//Там же. 1980. Т. 21. С. 278.
131. Gressin J. C., Michelet D., Nadjo L., Saveant J. M.//Nouv. J. Chim. 1979. V. 3. P. 545.
132. Pearce D. J., Pletcher D.//J. Electroanal. Chem. 1986. V. 197. P. 317.
133. Vasiliev Yu. B., Bagotzki V. S., Osetrova N. V. et al.//Ibid. 1985. V. 189. P. 271.
134. Vasiliev Yu. B., Bagotzki V. S., Khazova O. A., Mayorova N. A.//Ibid. 1985. V. 189. P. 295.
135. Bennett E. M., Eggins B. R., McNeil J., McMillan E. A.//Anal. Proc. 1980. V. 17. P. 356.
136. Хальман М.//Энергетические ресурсы сквозь призму фотохимии и катализа./Под ред. М. Гретцеля. М.: Мир, 1986. С. 549.
137. Russel P. G., Kovac S., Schrinivisan S., Steinberg M.//J. Electrochem. Soc. 1977. V. 124. P. 1329.
138. Weliky N., Dale R. J., Dale E. et al.//Trans. N. Y.: Acad. Sci. 1972. V. 34. P. 647.
139. Eggins B. R., McNeil J.//J. Electroanal. Chem. 1983. V. 148. P. 17.
140. Aulmle-Kolly A. W. B., Bewick A., Cantrill P. R., Tuxford A. M.//Faraday Discuss. 1973. V. 56. P. 96.
141. Kafafi Z. H., Hauge R. H., Billups W. E., McGrave J. L.//J. Amer. Chem. Soc. 1983. V. 105. P. 3886.
142. Hauge R. H., Margrave J. L., Kauffman J. W.//J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1981. P. 1258.
143. Norbert A., Ano W.//J. Electroanal. Chem. 1977. V. 78. P. 403.
144. Haynes L. V., Sawyer D. T.//Anal. Chem. 1967. V. 39. P. 332.
145. Fischer B., Eisenberg R.//J. Amer. Chem. Soc. 1980. V. 102. P. 7361.
146. Lehman M.//Nature. 1978. V. 275. P. 115.
147. Ito K., Ikeda S., Nomura A.//Denki Kagaku. J. Electrochem. Soc. Jap. 1982. V. 50. P. 463.
148. Fischer J., Lehmann Th., Heitz E.//J. Appl. Chem. 1981. V. 11. P. 743.
149. Saveant J., Gressin J. C., Nadjo L.//Inform. Chim. 1979. V. 194. P. 157. (Цит. по РЖХим. 1980. 1Б1283.)
150. Amatore C., Saveant J.//J. Amer. Chem. Soc. 1981. V. 103. P. 5021.
151. Bewick A., Greener E. P.//Tetrahedron Lett. 1969. P. 4623.
152. Wolf F., Rollin J.//Z. Chem. 1977. B. 17. S. 5337.
153. Udupa K., Subramanian G. S., Udupa H. V. K.//Electrochim. acta. 1971. V. 16. P. 197.
154. Borel O. P., Faes F., Pittet P.//J. Chem. Phys. 1981. V. 74. P. 2120.
155. Ryu J., Andersen T. N., Eyring H.//J. Phys. Chem. 1972. V. 76. P. 3278.
156. Станкевич И. В., Лысяк Т. В., Александров Г. Г., Коломников И. С.//Журн. структур. химии. 1978. Т. 19. С. 913.
157. Ito K., Ikeda S., Okabe M.//Denki Kagaku. J. Electrochem. Soc. Jap. 1980. V. 48. P. 247.
158. Захарян А. В., Осетрова Н. В., Васильев Ю. Б., Багоцкий В. С.//Электрохимия. 1977. Т. 13. С. 1818.
159. Kapusta S., Hackerman N.//J. Electrochem. Soc. 198. V. 130. P. 607.
160. Kitani A., Yamada H., Sasaki K.//Denki Kagaku. J. Electrochem. Soc. Jap. 1978. V. 46. P. 540.
161. Ito K., Ikeda S., Iida T., Niwa H.//Ibid. 1981. V. 49. P. 106.
162. Латимер В. М. Окислительные состояния элементов и их потенциалы в водных растворах. М.: Изд-во иностр. лит., 1954. 400 с.
163. Осетрова Н. В., Васильев Ю. Б., Багоцкий В. С. и др.//Электрохимия. 1984. Т. 20. С. 286.
164. Ito K., Murata T., Ikeda S.//Bull. Nagoya Inst. Techn. 1975. V. 27. P. 209.
165. Mahoney M. R., Howard M. W., Cooney R. P.//Chem. Phys. Lett. 1980. V. 71. P. 59.
166. Vasiliev Yu. B., Bagotzki V. S., Osetrova N. V., Mikhailova A. A.//J. Electroanal. Chem. 1985. V. 189. P. 311.
167. Михайлова А. А., Осетрова Н. В., Васильев Ю. Б.//Электрохимия. 1985. Т. 21. С. 1051.
168. Несмеянов А. Н., Рубежов А. З., Губин С. П.//Изв. АН СССР. Сер. хим. 1966. С. 149.
169. Nesmeyanov A. N., Rubezov A. Z., Gubin S. P.//J. Organometal. Chem. 1968. V. 12. P. 187.
170. Giner J.//Electrochim. Acta. 1964. V. 9. P. 63.
171. Czerwinski A., Sobkowski J.//J. Electrochem. Soc. 1975. V. 59. P. 41.
172. Inoue T., Tsutsumi S.//Bull. Chem. Soc. Jap. 1965. V. 38. P. 2122.
173. Vol'pin M. E., Kolomnikov I. S.//Organometal. Reactions. 1985. V. 5. P. 313.
174. Ogura K., Tagaki M.//J. Electroanal. Chem. 1985. V. 195. P. 357.
175. Lieber C. A., Lewis N. S.//J. Amer. Chem. Soc. 1984. V. 106. P. 5033.
176. Beley M., Collins J. P., Rupert R., Sauvage J.-P.//J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1984. P. 1315.

177. Tinnemans A. H., Koster T. P., Thewissen D. H. M., McKor A.//Rec. trav. chim. Pays-Bas. 1984. V. 103. P. 288.
178. Hoffman M. Z., Simic M.//Inorg. Chem. 1973. V. 12. P. 2471.
179. Hiratsuka K., Takahashi K., Sasaki H., Toshima S.//Chem. Lett. 1977. P. 1137.
180. Hawecker J., Lehn J.-M., Ziessel R.//J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1984. P. 328.
181. Tanaka K., Yoshida K.//Chem. Lett. 1985. P. 405.
182. Tanaka K., Marimoto M., Tanaka T.//Ibid. 1983. P. 901.
183. Cluse N., Korper V.//J. Electrochem. Soc. 1985. V. 132. P. 259.
184. Tezuka M., Yajima T., Tsushida A.//J. Amer. Chem. Soc. 1980. V. 102. P. 7361.
185. Freese K. V., Canfield D.//J. Electrochem. Soc. 1984. V. 131. P. 2518.
186. Keene F. R., Crentz C., Sutin N.//Coord. Chem. Rev. 1985. V. 64. P. 247.
187. Takahashi K., Hiratsuka K., Sasaki H.//Chem. Lett. 1979. P. 305.
188. Meshitsuka Sh., Ichikawa M., Tamaru K.//J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1974. P. 158.
189. Hackerman N., Kapusta S.//J. Electrochem. Soc. 1984. V. 131. P. 1511.
190. Bolinger C. M., Sullivan B. P., Conrad D. et al.//J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1986. P. 796.
191. Slater S., Wagenknecht J. H.//J. Amer. Chem. Soc. 1984. V. 106. P. 5367.
192. Ushida Y., Hidai M.//Ibid. 1982. V. 104. P. 6834.
193. Замапов К. И., Пармон В. Н.//Энергетические ресурсы сквозь призму фотохимии и катализа./Под ред. М. Гретцеля. М.: Мир, 1986. С. 141.
194. Hodes G., Monassen J., Cohen D.//Nature. 1976. V. 261. P. 403.
195. Wrighton M. S.//Chem. Eng. News. 1979. V. 57. P. 29.
196. Ulman M., Aurian-Blajeni B., Halmann M.//Chem. Techn. 1984. V. 14. P. 235.
197. Heffler A.//Account Chem. Res. 1981. V. 14. P. 154.
198. Taniguchi Y., Uoneyama H., Tamura H.//Bull. Chem. Soc. Jap. 1982. V. 55. P. 2034.
199. Aurian-Blajeni B., Ahsah Habib M., Taniguchi I., Bockris J. O'M.//J. Electroanal. Chem. 1983. V. 157. P. 399.
200. Taniguchi I., Aurian-Blajeni B., Bockris J. O'M.//Ibid. 1983. V. 157. P. 179.
201. Taniguchi I., Aurian-Blajeni B., Bockris J. O'M.//Ibid. 1984. V. 161. P. 385.
202. Taniguchi I., Aurian-Blajeni B., Bockris J. O'M.//Electrochim. acta. 1984. V. 29. P. 923.
203. Aurian-Blajeni B., Halmann M., Monassen J.//Solar Energy Mater. 1983. V. 9. P. 425.
204. Zairir M., Ulman M., Zuckerman Y., Halmann M.//J. Electroanal. Chem. 1983. V. 159. P. 373.
205. Halmann M.//Nature. 1975. V. 257. P. 115.
206. Halmann M., Ulman M., Aurian-Blajeni B.//J. Photochem. 1981. V. 17. P. 156.
207. Aurian-Blajeni B., Taniguchi I., Bockris J. O'M.//J. Electroanal. Chem. 1983. V. 149. P. 291.
208. Tinneman A. H., Koster T. P. M., Thewissen D. H. et al.//Ibid. 1983. V. 145. P. 449.
209. Hemminger J. C., Carr R., Samarjai G. A.//Chem. Phys. Lett. 1978. V. 57. P. 100.
210. Bradley M. G., Tysak T., Graves D. I., Vlachopoulos N. A.//J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1983. P. 349.
211. Williams R.//Phys. Teach. 1979. V. 17. P. 246.
212. Monnier A., Augustinski J., Stadler C.//J. Electroanal. Chem. 1980. V. 112. P. 383.
213. Fujishima A., Konishi S., Inoue I., Honda K.//Nature. 1979. V. 277. P. 637.
214. Aurian-Blajeni B.//Ibid. 1979. V. 277. P. 528.
215. Aurian-Blajeni B.//J. Solar Energy. 1980. V. 25. P. 1651.
216. Halmann M., Katzir V., Borgarello E., Kiwi J.//Solar Energy Mater. 1984. V. 10. P. 85.
217. Fennakone K.//Ibid. 1984. V. 10. P. 235.
218. Ulman M., Tinneman A. H., Macker A. et al.//J. Solar. Energy. 1982. V. 27. P. 213.
219. Ulman M., Aurian-Blajeni B., Halmann M.//Israel J. Chem. 1982. V. 22. P. 177.
220. Halmann M., Ulman M., Aurian-Blajeni B.//Solar Energy. 1983. V. 31. P. 429.
221. Shin-Min F., Bor-Her Ch., White J. M.//J. Phys. Chem. 1982. V. 86. P. 3126.
222. Shou-Chin T., Yip-Wah Ch.//J. Catalysis. 1983. V. 79. P. 451.
223. Photochemical conversion and storage of energy/Ed. J. S. Commolly. N. Y.: Acad. Press, 1981. P. 562.
224. Окабе Х. Фотохимия малых молекул. М.: Мир, 1981.
225. Bauer E., Buchi P.//Helv. chim. acta. 1923. V. 6. P. 960.
226. Galwialo M. J.//Biochem. Z. 1925. B. 158. S. 65.
227. Baly E. C.//Proc. Roy. Soc. 1939. A172. P. 445.
228. Groth W., Swess H.//Naturwissenschaften. 1938. B. 26. S. 77.
229. Chittenden J. F., Schwartz A. W.//Biosystems. 1981. V. 14. P. 15.
230. Getoff N., Scholes G., Weiss J. et al.//Tetrahedron Lett. 1960. V. 18. P. 17.
231. Getoff N.//Z. Naturforsch. 1962. B. 17. S. 87.
232. Getoff N.//Ibid. 1963. B. 18. S. 169.
233. Getoff N.//Osterreich Chem. Z. 1962. B. 63. S. 376.
234. Getoff N.//Ibid. 1964. B. 65. S. 143.
235. Lehn J.-M., Ziessel R.//Proc. Natl. Acad. Sci. USA. 1982. V. 79. P. 701.
236. Kitamura N., Tazuke S.//Chem. Lett. 1983. P. 1109.
237. Hawecker J., Lehn J.-M., Ziessel R.//J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1985. P. 56.
238. Ackermack B., Eklund-Westlin U., Baeckström P., Löf R.//Acta chem. scand. 1980. B. 34. S. 27.
239. Hawecker J., Lehn J.-M., Ziessel R.//J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1983. P. 536.
240. Green M., Stone F. G. A., Underhill M.//J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1978. P. 939.

241. Шишкина А. Е., Коломников И. С., Лысяк Т. В. и др.//Докл. АН СССР. 1984. Т. 276. С. 913.
242. Smith A., Folsome C., Bahadur K.//Experientia. 1981. V. 37. P. 357.
243. Шишкина Е. А., Коломников И. С., Лысяк Т. В. и др.//Докл. АН СССР. 1984. Т. 277. С. 650.
244. Willis C., Boyd A. W.//Int. Rad. Phys. Chem. 1976. V. 8. P. 111.
245. Getoff N.//Int. J. Appl. Radiat. and Isotop. 1962. V. 13. P. 205.
246. Рустамов В. Р., Курбанов М. А., Керимов В. К.//Азерб. хим. журн. 1984. Т. 5. С. 51.
247. Рустамов В. Р., Керимов В. К.//Химия высоких энергий. 1985. Т. 19. С. 350.
248. Коломников И. С., Лысяк Т. В., Конаш Е. А. и др.//Журн. неорган. химии. 1983. Т. 28. С. 528.
249. Конаш Е. А., Коломников И. С., Лысяк Т. В. и др.//Там же. 1984. Т. 29. С. 2143.
250. Руднев А. В., Джуринская М. Б., Калязин Е. П. и др.//Всесоюз. конф. по теоретической и практической радиационной химии: Тез. докл. Обнинск, 1984. С. 3.
251. Лысяк Т. В., Конаш Е. А., Руднев А. В. и др.//Журн. неорган. химии. 1983. Т. 28. С. 1603.
252. Коломников И. С., Лысяк Т. В., Конаш Е. А. и др.//Докл. АН СССР. 1982. Т. 265. С. 912.

Московский химико-технологический
институт им. Д. И. Менделеева