

УДК 541.128+541.145

© 1992 г.

## ФОТОКАТАЛИЗ КОМПЛЕКСАМИ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ

*Герасимов О. В., Пармон В. Н.*

Рассмотрены основные тенденции развития гомогенного фотокатализа комплексами переходных металлов. Основное внимание удалено фотокаталитическим превращениям органических субстратов.

Библиография – 164 ссылки.

## ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	293
II. Что понимают под термином «фотокатализ»?	295
III. Фотокаталитические реакции с участием комплексов переходных металлов в качестве фотокатализаторов	298
IV. Заключение	315

## I. ВВЕДЕНИЕ

Комплексы переходных металлов хорошо известны как прекрасные высокоактивные катализаторы многих гомогенных процессов, способные обеспечить не только высокую селективность реакций, но и возможность изучения детального механизма происходящих при этом химических превращений. Это позволяет направленно воздействовать на такие превращения путем модификации структуры или состава комплекса – катализатора [1–7]. В свою очередь фотохимики находят в металлокомплексах объекты, строение и свойства которых достаточно хорошо описываются современными теориями, и используют фотохимические реакции с участием комплексов переходных металлов, с одной стороны, как инструмент для дальнейшего совершенствования этих теорий, и, с другой стороны, как способ осуществления новых химических превращений, зачастую представляющих не только академический интерес [8–13]. На стыке этих двух направлений – гомогенного координационного катализа и фотохимии переходных металлов – образовалась и получила достаточно интенсивное развитие новая область физической химии – фотокатализ комплексами переходных металлов.

К сожалению, имеющаяся русскоязычная монографическая и обзорная литература освещает эту область исследований недостаточно, поскольку затрагивает в основном весьма специфическую проблему применения фотокатализа металлокомплексами для прямого преобразования солнечной энергии в энергию химических топлив (см., например, [14–21]). Монография [13] содержит описание ряда фотокаталитических процессов на основе фотопревращений комплексов титана и железа в водной и водно-органической средах. В монографии [7], посвященной металлокомплексному катализу в целом, приведено много примеров металлоорганического фотокатализа, однако эти примеры разрознены и обсуждаются в контексте

проблем обычного термического катализа. Единственным обзором на русском языке, посвященным непосредственно проблеме фотокатализа комплексами переходных металлов, является сообщение [22].

В настоящей статье предпринята попытка обобщения и систематизации работ в области гомогенного фотокатализа комплексами переходных металлов с целью ознакомления отечественного читателя с развитием и перспективами этих исследований.

В связи с указанной направленностью статьи в ней практически не затрагиваются вопросы, связанные с природой первичных фотофизических и фотохимических стадий обсуждаемых ниже процессов. Тем не менее перед изложением основного материала следует напомнить о некоторых основных особенностях природы фотохимической активности комплексов переходных металлов [8].

Под действием света в комплексах переходных металлов происходят следующие электронные переходы, способные инициировать первичные фотохимические процессы.

**Переходы поля лигандов** (ПЛ-переходы), или  $d-d$ -переходы ( $f-f$ -переходы), происходят между орбиталами, относящимися к центральному иону, и наблюдаются обычно в видимой области. Для октаэдрических комплексов они запрещены по симметрии, и поэтому соответствующие им коэффициенты экстинкции обычно малы ( $10^4-10^5 \text{ л}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$ ).

**Переходы с переносом заряда** (ПЗ-переходы) характеризуются тем, что электрон, локализованный преимущественно на центральном ионе, переходит на вакантные орбитали лиганда (переход с переносом заряда с металла на лиганд, ПЗМЛ) или наоборот (переход с переносом заряда с лиганда на металл, ПЗЛМ). Переходы с переносом заряда регистрируются в УФ-области и синей части видимого спектра. Соответствующие им коэффициенты экстинкции достаточно высоки — порядка  $10^4 \text{ л}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$ . Родственной разновидностью перехода является фотоперенос электрона с центрального иона металла на молекулу растворителя или наоборот.

Электронные переходы упомянутых типов ответственны за подавляющее большинство фотокаталитических превращений с участием комплексов переходных металлов. Тем не менее в ряде случаев определенную роль играют и другие первичные фотофизические процессы, перечисленные ниже.

**Внутрилигандные переходы** (ВЛ-переходы), которые часто называют  $\pi-\pi$ -переходами (поскольку внутрилигандные переходы с участием  $\pi$ -орбиталей лежат, как правило, в далекой УФ-области и не проявляются в обычных спектрах комплексов), за редкими исключениями лежат в УФ-области и характеризуются коэффициентами экстинкции вплоть до  $10^5 \text{ л}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$ .

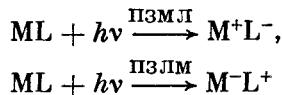
Следует также упомянуть о переходах с переносом заряда, которые могут происходить в ионных парах. В би- и полиядерных комплексах возможны переходы с переносом заряда от одного иона металла к другому (так называемые межвалентные переходы, проявляющиеся обычно при наличии мостикового лиганда), а также (при наличии связей металл — металл) переходы между молекулярными орбиталами, локализованными на двух или более ионах металла.

В результате поглощения кванта света молекула комплекса получает большую дозу энергии: видимому свету соответствует энергия кванта 2–3 эВ, ультрафиолетовому — до 6 эВ, тогда как величина  $kT$  составляет при комнатной температуре 0,025 эВ, а энергия активации обычных термических («темновых») реакций редко превышает 1 эВ (около 100 кДж/моль). Однако поглощение кванта света нельзя рассматривать как селективный «разогрев» отдельной молекулы. Для инициации фотохимической реакции

существенное значение имеет не величина поглощенной энергии, а совершенно определенная перестройка электронной структуры комплекса.

Так, например, в результате ПЛ-перехода электрон со связывающей орбитали переносится на несвязывающую или разрыхляющую (или с несвязывающей на разрыхляющую), вследствие чего ослабляется связь между центральным ионом и лигандом. Поэтому предпочтительное направление реакций с участием возбужденных ПЛ-состояний — диссоциация или изомеризация комплексов.

В результате переходов с переносом заряда



(здесь и далее под  $M$  и  $L$  понимают исходные состояния иона металла и одного из лигандов комплекса соответственно) образуются частицы, резко отличающиеся от невозбужденных состояний по своим окислительно-восстановительным свойствам. При этом в зависимости от окислительно-восстановительных свойств лиганда и центрального иона, природы растворителя, наличия в растворе других соединений и т. п. могут протекать реакции возбужденного состояния комплекса с участием как  $M^+(M^-)$ , так и  $L^-(L^+)$ .

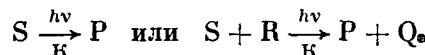
В целом вероятность протекания первичной фотохимической реакции в том или ином направлении может зависеть от длины волны возбуждающего света, характера возбужденного состояния, времени его жизни, природы растворителя, присутствия в растворе других веществ и пр. Так, время жизни возбужденного состояния является параметром, особенно критичным для бимолекулярных реакций. Действительно, при временах жизни возбуждения меньше  $10^{-10}$  с и разумных концентрациях реагентов в гомогенном растворе или газовой фазе попытки провести бимолекулярную реакцию с участием такого возбужденного состояния практически безнадежны. Однако мономолекулярные реакции (в том числе и с координированными молекулами субстратов) вполне возможны даже при таких малых временах. Изменяя длину волны возбуждающего света, можно более или менее селективно генерировать различные возбужденные состояния одного и того же комплекса либо возбуждать те или иные соединения из числа присутствующих в реакционной смеси и тем самым влиять на направление реакции.

Фотокаталитические процессы сложнее «простых» фотохимических реакций, поскольку обычно включают не менее двух стадий. Поэтому до рассмотрения конкретных примеров целесообразно остановиться на некоторых вопросах терминологии и классификации явлений в области фотокатализа.

## II. ЧТО ПОНИМАЮТ ПОД ТЕРМИНОМ «ФОТОКАТАЛИЗ»?

Термин «фотокатализ» и связанные с ним понятия «фотокаталитическая реакция», «фотокатализатор» встречаются в литературе весьма широко. Целый ряд книг и обзоров последнего времени полностью или частично посвящен фотокатализу [14–36]. Вместе с тем строгое и общепринятое определение этого понятия пока отсутствует, что отмечается почти всеми, кто пытался систематизировать термины, употребляемые в данной области знаний [7, 26, 28–30, 37–39]. Один из распространенных подходов заключается в возможно более широкой трактовке понятия «фотокатализ», нашедшей законченное выражение в определении, рекомендованном комиссией ИЮПАК [40]: «Фотокатализ — каталитические реакции, включающие поглощение света катализатором или субстратом». Реакции,

которые подпадают под данное определение, можно описать обобщающими уравнениями



Здесь и далее символами  $S$  и  $R$  обозначены молекулы субстрата и реагента, символом  $\kappa$  — исходная форма катализатора или фотокатализатора,  $P$  и  $Q$  — продукты реакции. Существенно, что данная формулировка охватывает процессы самой разнообразной природы. Поэтому ниже предлагаются более строгая систематизация рассматриваемых процессов (см. также [39]).

**Фотогенерированный (фотоиндуцированный фотоинициированный) катализ.** Реакция происходит по схеме

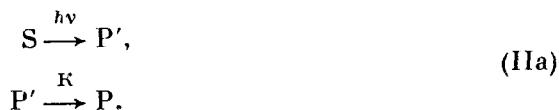


Здесь свет служит для генерации активной формы катализатора  $\kappa'$ , которая обеспечивает протекание обычной «темновой» катализитической реакции. В принципе, если такая активная форма не дезактивируется, скорость инициированной светом реакции должна сохраняться неизменной и после выключения света.

**Катализ фотохимической реакции.** Этому случаю соответствует схема



или

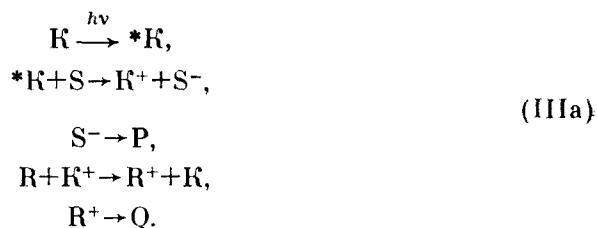


После поглощения света субстратом  $S$  его возбужденное состояние  $*S$  или первичный фотопродукт  $P'$  подвергается катализитическому превращению с образованием конечного продукта  $P$ .

**Фотосенсибилизированная реакция.** К этому типу обычно относят реакции, включающие стадии переноса энергии с фотосенсибилизатора  $\kappa$  на субстрат  $S$ :



Следует отметить, что термин «фотосенсибилизация», как и термин «фотокатализ», часто трактуют расширительно [38]. Так, к фотосенсибилизированным нередко относят реакции, включающие фотоперенос электрона, например, по схеме



По-видимому, такая расширительная трактовка не вполне правомерна, поскольку перенос электрона является хотя и простейшим, но все же, несомненно, химическим превращением, в отличие от переноса энергии возбуждения. Поэтому реакцию, протекающую по схеме (IIIa), следует относить к фотокатализу (тип 4).

4. Собственно фотокатализ. В англоязычной литературе реакции этого типа часто обозначаются, как «photoassisted catalysis», т. е. «катализ с помощью света». Простейшие случаи фотокатализа описываются наряду со схемой (IIIa) схемами

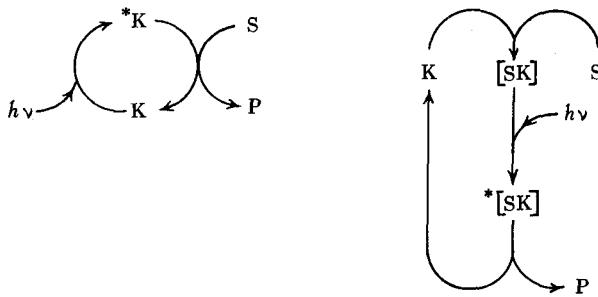


(отличие от схемы (III) состоит в отсутствии переноса электронного возбуждения на субстрат) или



В данном случае катализатор непосредственно участвует как в акте поглощения света (либо в виде индивидуального соединения K по схеме (IV), либо в виде комплекса с субстратом [SK] по схеме (IVa)), так и в акте катализитического превращения S в P. Таким образом налицо присутствие в системе фотохимически активного катализатора, т. е. собственно *фотокатализатора*. По нашему мнению, это последнее обстоятельство дает основание называть превращения именно такого типа истинно фотокатализитическими.

Возвращаясь к расширительному определению фотокатализа, предложенному ИЮПАК, отметим, что оно, разумеется, имеет право на существование. Это обусловлено, например, тем, что реальные механизмы катализитических реакций, протекающих под действием света, часто бывают неизвестны, во всяком случае на начальных стадиях исследования. Поэтому, если установлено лишь то, что реакция носит катализический характер и свет влияет на ее скорость или маршрут, разумно относить подобные превращения к фотокатализитическим *в широком смысле*. Если же при ближайшем рассмотрении оказывается, что реакция фактически является темновой (термической), как в схеме (I), или катализатор не участвует в поглощении света (т. е. не является *фотокатализатором*, как в схеме (II)), или же реакция вообще не является катализической (т. е. отсутствует химическое взаимодействие поглощающего свет соединения и субстрата, как в схеме (III)), то в этих случаях следует избегать использования термина «фотокатализ», а применять его только для обозначения процессов, иллюстрируемых схемами (IIIa), (IV) и (IVa). Такой подход к термину «фотокатализ», последовательно проводимый нами в течение последних 10 лет [15], основывается на определении понятия «катализ», данном Боресковым [41]. Соответствующая формулировка выглядит следующим образом: «Фотокатализ – изменение скорости или возбуждение химических реакций под действием света в присутствии веществ (фотокатализаторов), которые в результате поглощения ими квантов света способны вызывать химические превращения участников реакции, вступая с последними в промежуточные химические взаимодействия и регенерируя свой химический состав после каждого цикла таких взаимодействий». В рамках данного определения возможны две ситуации, иллюстрируемые схемами (IV) и (IVa), которые для большей наглядности можно представить соответственно в виде циклических схем:



Эти циклические схемы различаются последовательностью, в которой происходит поглощение света и химическое взаимодействие фотокатализатора с субстратом. Однако и в том, и в другом случае фотокатализатор участвует в обеих указанных стадиях.

### III. ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКИЕ РЕАКЦИИ С УЧАСТИЕМ КОМПЛЕКСОВ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ В КАЧЕСТВЕ ФОТОКАТАЛИЗАТОРОВ

Для удобства последующего анализа фотокатализитические реакции с участием комплексов переходных металлов можно разделить на две группы: 1) «внутрисферные» реакции, в ходе которых происходит разрыв и/или образование связей во внутренней сфере металлокомплекса; 2) «внешнесферные» реакции, в которых основные превращения молекул субстратов реализуются вне внутренней сферы комплекса. Реакции первого типа характерны именно для переходных металлов с их уникальной способностью образовывать разнообразные координационные связи. Реакции второй группы, на первый взгляд, не столь специфичны для координационных соединений, поскольку их первой стадией всегда является фотоперенос электрона — процесс, характерный для широкого круга соединений, в частности, органических. Тем не менее некоторые особенности металлокомплексов позволяют им занимать особое положение и среди фотокатализаторов реакций второго типа. Ниже последовательно рассмотрены наиболее характерные особенности реакций обеих групп.

#### 1. Внутрисферные фотокатализитические реакции

Среди реакций этого типа можно, в свою очередь, выделить две подгруппы: 1) реакции с участием комплексов переходных металлов с органическими лигандами, 2) реакции с участием простых неорганических металлокомплексов. Различие по типу лигандов является весьма условным, поскольку в реакциях первой подгруппы в качестве исходных фотокатализитически активных веществ часто фигурируют соединения типа  $\text{CuCl}$ , в то время как субстратами в реакциях второй подгруппы обычно являются органические соединения, которые, в принципе, способны образовывать координационные связи с ионами фотокатализически активного комплекса на какой-нибудь из стадий процесса. Однако существенное различие между этими подгруппами все же существует и проявляется в природе инициируемых реакций.

##### а) Фотокатализ с участием комплексов, содержащих органические лиганды

Фотокатализ с участием комплексов, содержащих органические лиганды, и, в частности, «металлоорганический фотокатализ» — динамично развивающиеся области исследований (см., например, обзоры [23, 25, 26, 29,

Таблица 1

## Внутрисферные фотокаталитические реакции с участием металлоорганических и других родственных им комплексов

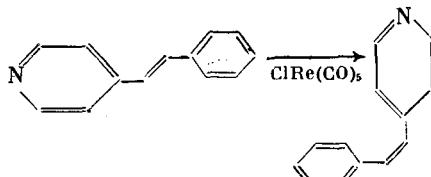
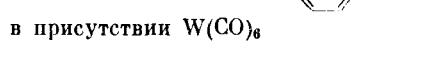
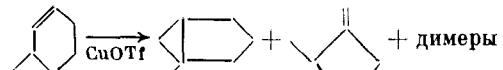
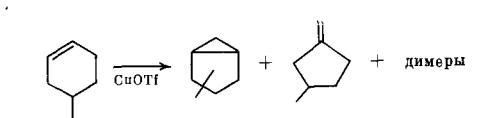
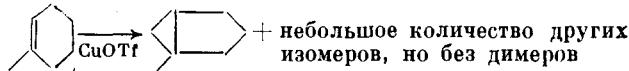
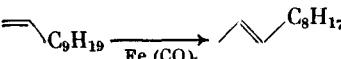
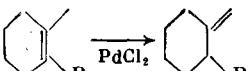
Тип реакции	Примеры	Механизм	Комментарии	Ссылки
Геометрическая изомеризация алkenов	 То же в присутствии $W(CO)_6$ 	ФК	Некаталитическая реакция идет под действием только УФ-света, а в присутствии $ClRe(CO)_5$ — под действием света с $\lambda = 436$ нм	[43]
Скелетная изомеризация алkenов	  	ФГ + ФК		[23, 44]
Аллильный сдвиг	 	ФГ ФК		[46]
			Под действием света происходит аномальный аллильный сдвиг — с возрастанием свободной энергии	[26]

Таблица 1 (продолжение)

Тип реакции	Примеры	Механизм	Комментарии	Ссылки
Аллильный сдвиг	$\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{C}(=\text{O})-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2 \\ \downarrow \text{CoH} [\text{PPh}(\text{OEt})_3]_4 \\ \text{CH}_3-\text{C}(=\text{O})-\text{NH}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_3 \end{array}$ $\begin{array}{c} \text{OPr} \\   \\ \text{Ph}-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2 \\ \xrightarrow{\text{Fe}(\text{CO})_5} \text{Ph}-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}=\text{CH}_2 + \text{Ph}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}=\text{CH}_2 \\ \rightarrow \text{Ph}-\text{O}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_3 \\ \text{цис} + \text{транс} \end{array}$ $\begin{array}{c} \text{Et} \\   \\ 2 \text{Et}-\text{C}=\text{CH}_2 \\ \xrightarrow{\text{W}(\text{CO})_6, \text{CCl}_4} \text{Et}-\text{C}=\text{CH}-\text{Et} + \text{Me}-\text{C}=\text{CH}_2 \end{array}$	ФГ	Методом импульсного фотолиза обнаружено, что субстрат координируется к катализатору не азотом, а двойной связью	[47]
	$\begin{array}{c} \text{OPr} \\   \\ \text{Ph}-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2 \\ \xrightarrow{\text{Fe}(\text{CO})_5} \text{Ph}-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}=\text{CH}_2 + \text{Ph}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}=\text{CH}_2 \\ \rightarrow \text{Ph}-\text{O}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_3 \\ \text{цис} + \text{транс} \end{array}$	ФГ	Обычно реакции такого типа осуществляют на гетерогенных катализаторах типа $\text{KNH}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ , однако первая реакция на них вообще не идет, а вторая дает только цис-продукт	[48]
	$\begin{array}{c} \text{Et} \\   \\ 2 \text{Et}-\text{C}=\text{CH}_2 \\ \xrightarrow{\text{Ru}(\text{CO})_4\text{PPh}_3 \text{ (или } \text{Ru}_3(\text{CO})_9\text{PPh}_3\text{)}} \text{Et}-\text{C}=\text{CH}-\text{Et} + \text{Me}-\text{C}=\text{CH}_2 \end{array}$	ФГ	Ф достигает 400; тример $\text{Ru}_3$ активен в видимой области	[49]
	$\begin{array}{c} \text{Et} \\   \\ 2 \text{Et}-\text{C}=\text{CH}_2 \\ \xrightarrow{\text{Fe}(\text{CO})_5 \text{ (или } \text{Fe}_3(\text{CO})_{12}\text{)}} \text{Et}-\text{C}=\text{CH}-\text{Et} + \text{Me}-\text{C}=\text{CH}_2 \end{array}$	ФГ	Фотогенерированный катализатор обладает очень высокой активностью в сравнении с традиционными «темновыми» катализаторами	[50]
Метатезис	$\begin{array}{c} \text{Et} \\   \\ 2 \text{Et}-\text{C}=\text{CH}_2 \\ \xrightarrow{\text{W}(\text{CO})_6, \text{CCl}_4} \text{Et}-\text{C}=\text{CH}-\text{Et} + \text{Me}-\text{C}=\text{CH}_2 \end{array}$ <p>То же в присутствии <math>\text{W}(\text{CO})_5\text{L} + \text{ZrCl}_4</math> в <i>n</i>-гептане</p>	ФГ		[51]
		ФГ	Реакция идет при комнатной температуре с высокой селективностью	[52]

Таблица 1 (продолжение)

Тип реакции	Примеры	Механизм	Комментарии	Ссылки
Циклоприсоединение алкенов		ФК	Число оборотов фотокатализатора достигает почти 400; $\phi = 0,34$ и не зависит от концентрации субстрата; образование комплекса фотокатализатора и субстрата в основном состоянии подтверждается УФ-спектрами	[53]
		ФК		[54]
		ФК	В отличие от приведенных ранее примеров в реакции участвуют не только углеводороды, но и кислородсодержащее соединение	[55]
		ФК		[56]
Гидрирование		ФГ	Реакция продолжается в течение нескольких часов после выключения света	[57]
		ФГ	Fe(CO)5 катализирует реакцию и в отсутствие освещения, но при $T > 150^\circ\text{C}$ , а под светом с $\lambda > 366$ нм реакция идет при комнатной температуре или даже при $T < 0^\circ\text{C}$	[58]

Таблица 1 (продолжение)

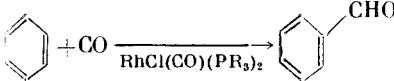
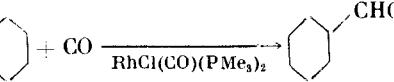
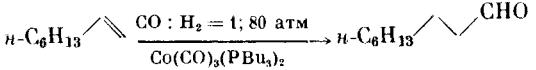
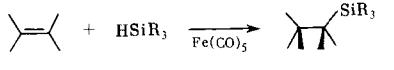
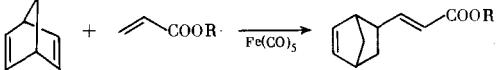
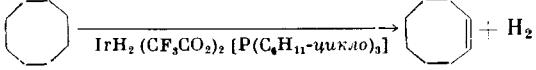
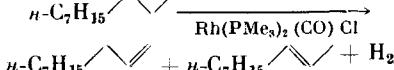
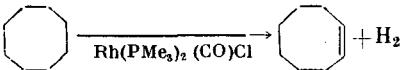
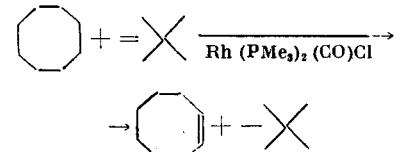
Тип реакции	Примеры	Механизм	Комментарии	Ссылки
Карбонилирование	  $n\text{-C}_5\text{H}_{12} + \text{CO} \xrightarrow{\text{RhCl}(\text{CO})(\text{PMe}_3)_2} n\text{-C}_5\text{H}_{11}\text{CHO}$	ФГ	Методом импульсного фотолиза показано, что под действием света отщепляется CO, а не фосфин	[59]
		ФГ		[60]
		ФГ		[61]
Гидроформилирование		ФГ	$\lambda = 366$ нм, фотокаталитическая реакция идет при $85^\circ\text{C}$ , тогда как термический катализ в этих условиях отсутствует	[62]
Присоединение по связи $\text{C}=\text{C}$	  	ФГ		[63, 64]
		ФГ		[65]
Дегидрирование	 	ФК		[66, 67]
		ФК		[68]

Таблица I (окончание)

Тип реакции	Примеры	Механизм	Комментарии	Ссылки
Дегидрирование		ФК		[69]
Дегидрирование с переносом водорода		ФК		[69]
Восстановление CO2	CO2 + N(CH2CH2OH)3 $\xrightarrow{\text{Re (bipy) (CO)}_3\text{Cl}}$ $\rightarrow \text{CO} + \text{продукты окисления ТЭА}$	ФК	См. также табл. 3	[70]
Реакция сдвига водяного газа	CO + H2O $\xrightarrow{\text{Co(CO)}_4}$ CO2 + H2 То же в присутствии $[(\eta_5\text{-Me}_5\text{C}_5)\text{Ir}(\text{bipy})\text{X}]^+$ , где X = Cl <sup>-</sup> или H <sup>-</sup> То же в присутствии HFe(CO) <sub>4</sub> <sup>-</sup>	ФГ ФК		[71] [72] [73]
Полимеризация	Полимеризация метилметакрилата, стирола и других олефинов в присутствии Ti(CH <sub>2</sub> Ph) <sub>4</sub> или Zr(CH <sub>2</sub> Ph) <sub>4</sub>	ФГ		[74-76]

Примечание. ФК — «истинный» фотокатализ, ФГ — фотогенерированный катализ, ф — квантовый выход.

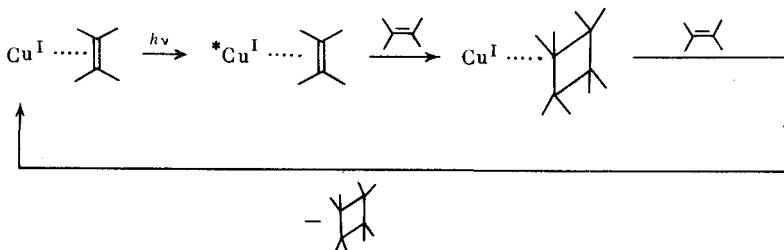
30, 38, 42]). Следует отметить большое разнообразие химических превращений, которые удалось осуществить в системах этого типа. Примеры представлены в табл. 1, в которой отражены лишь наиболее типичные и интересные реакции. Желающие могут найти обширную сводку реакций этого типа в обзоре [26], а также в недавних публикациях [38, 42].

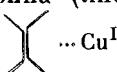
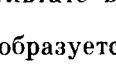
Как видно из табл. 1, в данную группу входят реакции изомеризации алkenов (геометрическая и скелетная изомеризация, аллильный сдвиг), метатезиса, циклоприсоединения алkenов, гидрирования, карбонилирования и другие, т. е. реакции, в принципе обычные для традиционного гомогенного катализа. Более того, большинство фотокатализитически активных соединений являются одновременно и традиционными (термическими) гомогенными катализаторами ( $M(CO)_n$ ,  $M(CO)_nL_m$ ,  $M(CO)_n(PPh_3)_mL_k$ ,  $CuOTf$ ,  $Co(OAc)_2$  и др., где  $M=Rh$ ,  $Ir$ ,  $Fe$ ,  $Ru$  и др.,  $OTf$  – трифторметилсульфонат). Это создает особенно удобную возможность сравнить протекание реакций в фото- и темновом (термическом) катализитическом режимах и выявить особенности фотокатализитического способа осуществления ряда органических реакций. Сравнение показывает, что, во-первых, фотокатализитические реакции могут протекать в значительно более мягких условиях, чем аналогичные темновые реакции. Примером может служить гидрирование олефинов в присутствии  $Fe(CO)_5$ : при воздействии на систему света ( $\lambda > 366$  нм) реакция осуществляется при температуре примерно на  $150^\circ C$  ниже, чем в темновых условиях [58]. Эта особенность может оказаться принципиально важной при проведении синтезов с участием термолабильных реагентов или продуктов, фотокатализитический путь в таких случаях является единственным возможным. Во-вторых, катализатор, образующийся в результате его фотохимической генерации, по своей активности обычно не уступает, а иногда и превосходит катализаторы, получаемые в аналогичных условиях термическим способом [50]. Это означает, что генерация катализатора под действием света может, в принципе, составить конкуренцию обычной термической активации катализатора, обеспечивая в равных условиях более высокую скорость протекания реакций. В-третьих, прямой термический катализ реакций, сопровождающихся существенным возрастанием свободной энергии, как правило, вообще невозможен. В таких случаях фотокатализитический (или по крайней мере фотохимический) путь осуществления реакции по данному маршруту, способный обеспечить «накачку» системы энергией, представляется единственным возможным. Примерами фотокатализитических реакций, сопровождающихся возрастанием свободной энергии, являются некоторые реакции циклоприсоединения [53] и аномальный аллильный сдвиг [26] (см. также табл. 1). В-четвертых, фотокатализ может способствовать протеканию фотохимических некатализитических реакций, что проявляется, например, в виде спектральной сенсибилизации. Так, прямая фотохимическая *транс*–*цис*-изомеризация 4-стирилпиридина идет лишь под действием УФ-света, в то время как в присутствии фотокатализатора  $ReCl(CO)_5$  она становится возможной под действием видимого света с  $\lambda = 436$  нм [43]. Аналогично, для осуществления реакции циклоприсоединения олефинов в присутствии фотокатализаторов, например солей  $Cu(I)$ , требуется более мягкий УФ-свет [53].

Обсуждаемые фотокатализитические процессы могут протекать по одной из двух преобладающих схем.

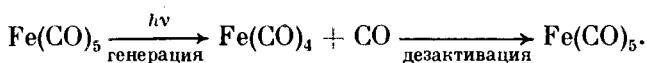
Первая схема – это истинный фотокатализ, который всегда можно описать последовательностью превращений (схема (IVa)). Такой механизм достаточно хорошо доказан, например, для реакции циклоприсоединения стефинов в присутствии солей меди(I) [26]. В качестве отрицательно заряженного лиганда наиболее часто используют трифторметилсульфонат (трифлат,  $OTf^-$ ), хотя реакции идут и при наличии в системе меди(I) в

виде галогенидных солей (хлоридов и бромидов). В растворе олефина центральный ион Cu(I) координирует олефин по двойной связи. Наличие такой координации подтверждается УФ-спектрами – возникает полоса переноса заряда, значительно более интенсивная, чем полосы исходных соединений. В результате, во-первых, повышается способность системы к поглощению света, что важно уже само по себе, поскольку существует и чисто фотохимический путь реакции. Во-вторых, возбуждение комплекса Cu(I)–олефин светом в полосе поглощения ПЗМЛ приводит к такому перераспределению электронной плотности на  $\pi$ -орбиталах олефина, которое способствует протеканию реакции циклоприсоединения в соответствии с правилом Вудварда–Хоффмана. Наконец, в-третьих, медь(I) может выполнять функции общего координирующего места для двух реагирующих молекул, подобно тому как это происходит в обычном координационном катализе [26]:



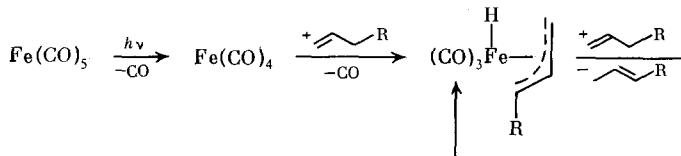
В результате взаимодействия возбужденного комплекса  $^*Cu\cdots$   с другой молекулой олефина (либо в результате внутримолекулярного превращения комплекса  ... Cu<sup>I</sup> ...  ) образуется насыщенное циклобутановое кольцо, которое взаимодействует с Cu(I) значительно слабее, чем C=C-связь, и поэтому быстро замещается на новую молекулу олефина. Катализитический цикл, таким образом, замыкается.

Вторая схема, которая реализуется в рассматриваемой группе реакций, – это фотогенерированный катализ (см. схему (I)). Фотогенерация катализатора происходит, как правило, вследствие повышения лабильности комплексов в  $d-d$ -возбужденном состоянии. Как уже отмечалось, скорость реакции, протекающей по механизму фотогенерированного катализа, должна в идеальном случае оставаться неизменной после выключения света. В некоторых случаях наблюдаемые реакции действительно продолжаются в течение длительного времени после выключения света, как, например, при гидрировании 2-метилбутадиена-1,3 в присутствии Cr(CO)<sub>6</sub> [57]. Однако часто дезактивация активной формы фотогенерированного катализатора происходит весьма быстро, т. е. реакция фактически идет только на свету и внешне проявляет себя как истинный фотокаталитический процесс. Так, изомеризация пентена-1 в смесь *цис*- и *транс*-пентенов-2 в присутствии карбонилов железа прекращается после выключения света за время менее 5 с [50]. Дезактивация генерированного светом катализатора происходит обычно в результате осуществления процессов, обратных процессам его генерации. Например, активной формой пентакарбонила железа является координационно ненасыщенное соединение Fe(CO)<sub>4</sub>:



Если скорость координации Fe(CO)<sub>4</sub> с субстратом не превышает значи-

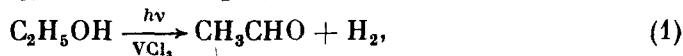
тельно скорость обратного присоединения CO, то число оборотов такой частицы в катализируемом процессе от момента генерации до момента дезактивации будет относительно невелико, что и реализуется в реакции изомеризации пентена-1. Собственно каталитическая реакция протекает по обычному для процессов такого типа механизму:



Квантовый выход этой реакции может достигать нескольких десятков, что позволяет со всей определенностью отнести ее к процессам фотогенерированного катализа.

### б) Фотокатализ с участием металлокомплексов, содержащих простые неорганические лиганды

Типичными фотокатализаторами этой группы являются  $TiCl_4$ ,  $FeCl_4^-$ ,  $CuCl$ ,  $CuCl_2$ ,  $VCl_3$ ,  $SnCl_4$ , оксосоединения молибдена, вольфрама и некоторые другие. Однако, как и в рассмотренном выше случае, объединяющим фактором здесь является не только и не столько природа и структура самих фотокатализаторов, сколько реализуемые с их помощью реакции. Примеры реакций этой группы собраны в табл. 2. В основном это реакции присоединения по двойной связи (C=C и C=X), а также разнообразные реакции окисления. Среди последних особое внимание привлекают те, в которых в качестве окислителя используется не кислород (или какой-либо другой традиционный окислитель, например пероксид водорода), а протоны (гидроксоний-катионы), содержащиеся в воде или смешанных водно-органических растворах. В таких процессах одновременно с окислением органических соединений происходит восстановление воды или других протонсодержащих соединений до молекулярного водорода. Стехиометрически подобная реакция часто выглядит как дегидрирование органических соединений. Например, в самой первой работе, относящейся к этому направлению [90], был описан процесс



эквивалентный дегидрированию спирта до ацетальдегида. К сожалению, для проведения процессов с фотокатализаторами указанного типа нужен, как правило, УФ-свет, доля которого в солнечном спектре очень мала. Поэтому фотокатализитическое получение водорода с помощью таких комплексов из воды и других легкодоступных водородсодержащих и/или электронодонорных соединений, привлекательное с точки зрения использования солнечной энергии, едва ли имеет перспективы практического использования.

Различие в механизмах обсуждаемых реакций существенно. Так, в реакциях первой группы, описанных в предыдущем разделе, первичными фотохимическими процессами являются, как правило, либо внутримолекулярные превращения координированных с фотокатализатором субстратов, либо фотодиссоциация с образованием координационно ненасыщенной частицы, ответственной за каталитическую активность. В то же время первичным химическим актом в реакциях второй группы является фотоперенос электрона с иона металла или на ион металла. При этом в качестве второго реагента может выступать лиганд исходного комплекса или непо-

Таблица 2

## Внутриеферные фотокаталитические реакции с участием металлокомплексов с простыми неорганическими лигандами

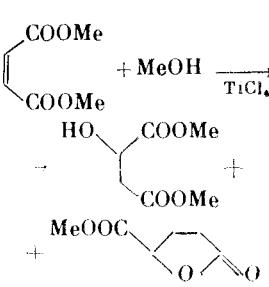
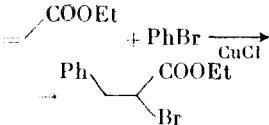
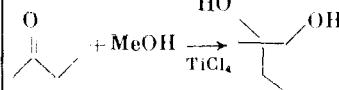
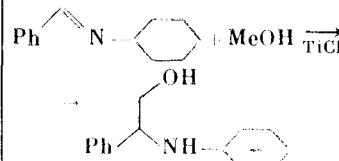
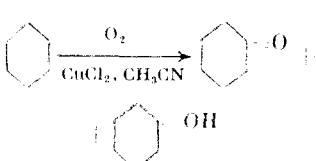
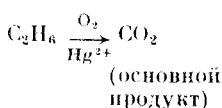
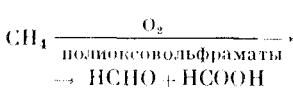
Тип реакции	Примеры	Механизм	Комментарии	Ссылки
Присоединение по связи $\text{>} \text{C}=\text{C} \text{<}$	 	ФК	Аналогичные реакции происходят в присутствии $\text{UOCl}_2$	[77]
Присоединение по связям $\text{>} \text{C}=\text{X} \text{<}$	 	ФК		[13, 77, 79—81]
Окисление алканов	 	ФК		[82]
алканов	 	На первой стадии ФК, на последующих — некатализируемая фотохимическая реакция ( $\lambda_{\text{обл}} = 254 \text{ нм}$ )	$\text{CO}_2$ практически не образуется	[83]
				[84]
				[85]

Таблица 2 (продолжение)

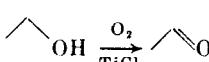
Тип реакции	Примеры	Механизм	Комментарии	Ссылки
Окисление спиртов		ФК	$\Phi \approx 5 \div 7$ вследствие инициации цепного процесса окисления	[86]
аренов и алкиларенов	$\text{PhCH}_3 \xrightarrow[\text{FeCl}_3]{\text{O}_2} \text{PhCH}_2\text{OOH}$ ализарин С $\xrightarrow[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Br}]{\text{H}_2\text{O}_2}$ бесцветные продукты окисления	ФК ФГ		[81] [87]
	$\text{Ph} \swarrow \text{Ph} \xrightarrow[\text{CuCl}_2, \text{CH}_3\text{CN}]{\text{O}_2} \begin{matrix} \text{OH} \\   \\ \text{Ph}-\text{C}-\text{CH}_2- \end{matrix} + \begin{matrix} \text{O} \\    \\ \text{Ph}-\text{C} \end{matrix}$ $\text{Ph} \swarrow \text{Ph} \xrightarrow[\text{UO}_2(\text{TMФП})^*]{\text{O}_2} \begin{matrix} \text{O} \\    \\ \text{Ph}-\text{C} \end{matrix}$	ФК		[82] [88]
Эпоксидирование	$\text{C}_6\text{H}_6 \xrightarrow[\text{MoO}(\text{EtO})(\text{TTП})^{**}]{\text{O}_2} \text{cyclohexene oxide}$	ФГ (?)		[89]
Выделение водорода	$\text{CH}_3\text{OH} \xrightarrow{\text{VCl}_5} \text{CH}_2=\text{O} + \text{H}_2$ $\text{CH}_3\text{OH} \xrightarrow{\text{Mo}^{6+}} \text{CH}_2=\text{O} + \text{H}_2$ $\text{CH}_3\text{OH} \xrightarrow{\text{TiCl}_4} \text{CH}_2=\text{O} + \text{H}_2$ $\text{CH}_3\text{OH} \xrightarrow{\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}} \text{CH}_2=\text{O} + \text{H}_2$ $\text{H}_2\text{O} + \text{CN}^- \xrightarrow{\text{Co}(\text{CN})_5^{3-}} \frac{1}{2} \text{H}_2 + \text{OH}^- + \text{продукты окисления CN}^-$ $\text{CH}_3\text{OH} \xrightarrow{\text{Co}(\text{CN})_5^{3-}} \text{CH}_2=\text{O} + \text{H}_2$ $2 \text{C}_6\text{H}_6 \xrightarrow{\text{W}_{10}\text{O}_{32}} \text{diphenyl} + \text{H}_2$ $\text{H}_2\text{O} + \text{SO}_3^{2-} \xrightarrow{\text{CuCl}_2} \text{H}_2 + \text{SO}_4^{2-}$	ФК ФК ФК ФК ФК ФК ФК ФК	Водно-этанольный раствор [90, 13] [91] [92] [93, 94] [95] [96] [97] Необходимо присутствие I <sup>-</sup> в качестве сокатализатора [98, 99]	[90, 13] [91] [92] [93, 94] [95] [96] [97] [98, 99]

Таблица 2 (окончание)

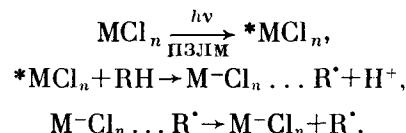
Тип реакции	Примеры	Механизм	Комментарии	Ссылки
Разложение пероксида водорода	$\text{H}_2\text{O}_2 \xrightarrow[\text{Cu}^{2+}_{aq}]{} \text{H}_2\text{O} + \frac{1}{2}\text{O}_2$ То же в присутствии $\text{Fe}(\text{ЭДТА})$	КФХР ***		[100, 101]

\* ТМФП — 5,10,15,20-тетракис-(4-метоксифенил)порфинат;

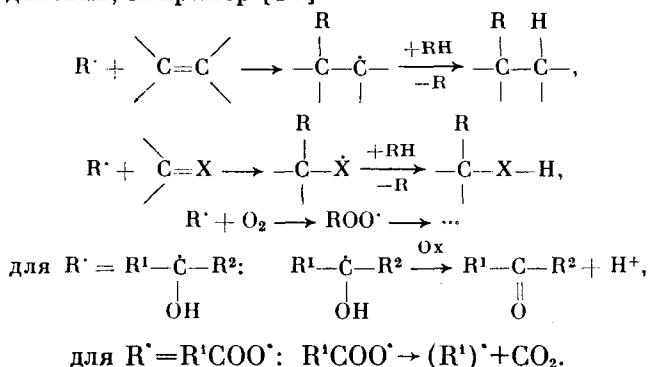
\*\*\* ТТП — 5,10,15,20-тетракис-(4-толил)порфинат;

\*\*\* КФХР — катализ фотохимической реакции; см. также примечания к табл. 1.

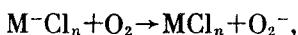
средственено субстрат, находящийся в первой или во второй координационной сфере. Детальный механизм такого рода первичных фотопроцессов был подробно изучен в работах [102–112] на примере хлоридных комплексов железа(III) и меди(II). В присутствии органического субстрата, концентрация которого достаточна, чтобы обеспечить наличие молекул субстрата во второй координационной сфере, в системе происходят следующие процессы:



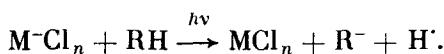
Органический радикал  $R^\cdot$  может вступать в самые различные реакции, зависящие от структуры самого радикала и наличия в растворе других органических соединений, например [26]



Для завершения фотокаталитического цикла необходимо возвращение иона металла к исходной степени окисления. В приведенном примере это можно осуществить либо путем «темнового» (термического) окисления восстановленного иона металла достаточно сильным окислителем, например,



либо фотохимически. В последнем случае могут быть использованы весьма слабые или кинетически инертные окислители:



Таким образом, важнейшей общей чертой фотокатализических реакций второй группы является их свободно-радикальный механизм.

В заключение попытаемся сделать некоторый прогноз развития работ в данной области фотокатализа. Во-первых, это, несомненно, поиск новых типов реакций, осуществимых в фотокаталитическом режиме. Весьма вероятно, что такой поиск сможет привести к созданию коммерчески интересных фотокаталитических синтезов. Во-вторых, можно ожидать общего повышения качества фотохимической стороны исследования фотокаталитических процессов, в чем ощущается насущная необходимость. Дело в том, что среди большого в целом количества публикаций в обсуждаемой области доля работ, выполненных на хорошем фотохимическом уровне, относительно невелика. По-видимому, это вызвано тем, что большинство исследований проводили специалисты в области традиционного катализа, а не фотохимики. Во многих опубликованных работах эксперимент заключался лишь в облучении каталитической системы светом в течение фиксированного времени с последующим анализом конечных продуктов. Далеко не во всех работах измерены величины квантовых выходов продуктов. Единичными остаются пока случаи использования для исследования механизма реакций техники импульсного фотолиза, позволяющего идентифицировать промежуточные продукты фотохимических превращений (среди этих работ следует отметить [47, 50, 59, 113, 114]). Таким образом, дальнейший прогресс в данной области фотокатализа требует совместных усилий и катализитиков, и фотохимиков.

## 2. Внешнесферные фотокаталитические реакции

В данном разделе рассмотрены реакции, идущие по схеме (IIIa) или по аналогичным схемам, в которых первичным фотохимическим актом является внешнесферная бимолекулярная стадия переноса электрона. На первый взгляд эти реакции не имеют специфических особенностей, которые отличали бы их от процессов, инициируемых соединениями неметаллокомплексной природы (например, органическими красителями). Однако широко применяемые в таких реакциях комплексы переходных металлов (наиболее популярным из них является  $\text{Ru}(\text{bipy})_3^{2+}$ , где  $\text{bipy}$  – 2,2'-бипиридин) обладают важным отличием от упомянутых выше органических красителей, несмотря на сходство их фотофизических, фотохимических и электрохимических характеристик. Дело в том, что катализитический цикл схемы (IIIa) включает продукты одноэлектронного окисления (восстановления) фотокатализатора. В случае органических красителей такими продуктами являются органические катион- или анион-радикалы, которые, как известно, весьма легко вступают в быстрые реакции диспропорционирования, нуклеофильного или электрофильного присоединения или замещения и т. д. [115]. Это чрезвычайно ограничивает круг реакций (и условий их проведения), в которых могут участвовать частицы  $\text{K}^+$  и  $\text{K}^-$ . В комплексах же переходных металлов окислению-восстановлению подвергается обычно сам ион металла. Вследствие этого многие комплексы переходных металлов могут существовать в двух, трех или даже большем числе форм, отличающихся степенью окисления. Переходы между этими формами обычно характеризуются высокой степенью обратимости.

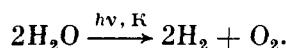
Как отмечалось выше, инициирование фотокатализатором окислительно-восстановительных превращений становится возможным благодаря существенному отличию окислительно-восстановительных свойств комплекса в возбужденном состоянии от его свойств в исходном состоянии. В принципе эти отличия возникают не только при переходе с переносом заряда, но и при любых других видах возбуждения (ВЛ,  $d-d$  и т. д.). Преимущественное участие именно ПЗ-воизбужденных состояний в окислительно-восстановительных реакциях обусловлено в основном кинетическими факторами, которым благоприятствует соответствующее перераспределение

электронной плотности при возбуждении комплекса. Формальные окислительно-восстановительные потенциалы (ОВП) возбужденных состояний комплекса-фотокатализатора можно оценить, зная формальные ОВП его основного состояния и энергию электронного возбуждения. Например, окислительный и восстановительный электрохимические потенциалы комплекса  $\text{Ru}(\text{bipy})_{3}^{2+}$  составляют  $-1,28$  и  $+1,26$  В относительно нормального водородного электрода (НВЭ) соответственно [116]. Энергия наиболее долгоживущего и химически активного возбужденного состояния этого комплекса, определенная по положению полосы люминесценции, равна  $2,12$  эВ [116]. Следовательно, формальные окислительный и восстановительный электрохимические потенциалы  ${}^*\text{Ru}(\text{bipy})_{3}^{2+}$  равны  $-1,28+2,12=0,84$  В и  $+1,26-2,12=-0,86$  В соответственно. Таким образом, весьма инертный в основном состоянии комплекс становится в результате возбуждения сильным окислителем и восстановителем одновременно.

Важно также подчеркнуть, что индуцирование фотокатализических окислительно-восстановительных реакций, протекающих по внешнесферному механизму, в отличие от процессов, описанных выше, очень часто происходит под действием видимого, а не УФ-света. Это позволяет использовать солнечный свет, что повышает интерес к подобным процессам.

### а) Фоторазложение воды

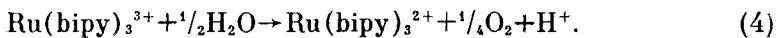
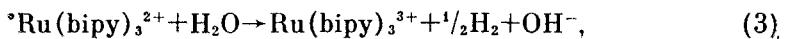
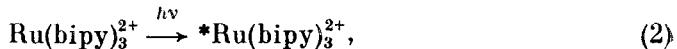
Среди реакций внешнесферного окислительно-восстановительного фотокатализа наибольшее внимание, безусловно, привлекает реакция разложения воды на водород и кислород:



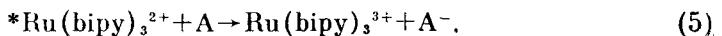
Обсуждению этого процесса посвящено большое число обзорных работ (см., например, [14–21] и цитированную там литературу). Реакцию фотокатализического разложения воды можно описать схемой (IIIa), в которой роль субстратов S и R играет одно и то же вещество —  $\text{H}_2\text{O}$ . Реакция разложения воды под действием света является функциональным аналогом природного фотосинтеза зеленых растений с той лишь разницей, что место весьма сложного процесса восстановления  $\text{CO}_2$  до углеводов здесь занимает более простая реакция восстановления воды до водорода. Эффективное осуществление этой реакции под действием видимого (солнечного) света имело бы огромное прикладное значение, поскольку позволило бы получить неисчерпаемый источник водорода — экологически чистого топлива с высокой теплотворной способностью. Именно поэтому разложению воды посвящена подавляющая часть работ по внешнесферному фотокатализу.

Идея создания искусственного аналога растительного фотосинтеза возникла, по-видимому, в самом начале исследования его механизма. Однако практические предложения появились лишь в первой половине 70-х годов [117, 118]. В частности, в этот период в качестве первого кандидата на роль фотокатализатора разложения воды был назван *трис-бисиридильный комплекс рутения* (II) —  $\text{Ru}(\text{bipy})_{3}^{2+}$  [119–121]. Наиболее существенным достоинством этого комплекса является его фотохимическая активность при воздействии видимого (синего и зеленого) света, причем восстановительный потенциал комплекса  ${}^*\text{Ru}(\text{bipy})_{3}^{2+}$  в возбужденном состоянии ( $-0,86$  В) достаточен для восстановления воды до водорода во всей области рН, а потенциал окисленной формы  $\text{Ru}(\text{bipy})_{3}^{3+}$  ( $+1,26$  В) — для окисления воды до кислорода также во всей области рН. Поэтому чрезвычай-

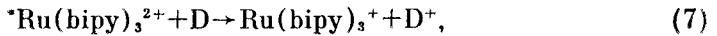
но заманчивым представлялось осуществление следующего фотокаталитического цикла:



Однако реализация этой схемы требует предварительного решения ряда серьезных проблем. Прежде всего окислительно-восстановительные превращения с непосредственным участием  $\text{Ru(bipy)}_3^{2+}$  являются однокомпонентными, в то время как процессы восстановления и окисления воды — соответственно двух- и четырехэлектронными. Поэтому для образования молекулярных продуктов разложения воды необходимо применять дополнительные катализаторы. Далее, химически активное возбужденное состояние  $*\text{Ru(bipy)}_3^{2+}$  является короткоживущим (620 нс в воде при 298 К) и, очевидно, не способно участвовать непосредственно в каталитической реакции (3). Вследствие этого неизбежно применение промежуточного акцептора электрона и включение в фотокаталитический цикл вместо реакции (3) «вспомогательных» реакций с промежуточным акцептором электрона A:



Альтернативным вариантом является применение промежуточного донора электрона D



и введение вместо реакции (4) стадий



Включение дополнительных стадий (5)–(8) приводит к энергетическим потерям, что на практике означает сужение области pH, в которой возможно восстановление (или окисление) воды. Наконец, самая главная проблема заключается в высокой вероятности рекомбинации сильных восстановителей ( $*\text{Ru(bipy)}_3^{2+}$ ,  $\text{A}^-$  и др.) и сильных окислителей ( $\text{Ru(bipy)}_3^{3+}$ ,  $\text{D}^+$  и др.), образующихся в результате поглощения света и протекания первичных фотохимических реакций. Для решения этих проблем, начиная со второй половины 70-х годов, стали проводиться исследования по изучению и оптимизации отдельных стадий указанной гипотетической схемы (2)–(8) (табл. 3).

**Фотокаталитическое восстановление воды до водорода** за счет окисления необратимо расходующегося донора электрона — «жертвы» (обычно органического соединения). Вслед за работой [90], где была описана реакция (1), протекающая под действием УФ-света, появилась публикация [122] тех же авторов, в которой в качестве фотокатализатора были использованы органические красители, чувствительные к видимому свету. Затем в целой группе работ [123–129] были предложены системы на основе  $\text{Ru(bipy)}_3^{2+}$ . Известно использование в качестве фотокатализаторов и других металлокомплексов, из которых наиболее интересными являются структурные аналоги хлорофилла — металлокорфирины [145].

**Фотокаталитическое окисление воды до кислорода** за счет восстановления необратимо расходующегося акцептора электрона — «жертвы». Эта реакция была реализована впервые в системах на основе именно  $\text{Ru(bipy)}_3^{2+}$  [130–133], хотя известны примеры ее осуществления и с участием металлокорфиринов [146, 147].

Таблица 3

Внешнесферные фотокаталитические реакции с участием  $\text{Ru}(\text{bipy})_3^{2+}$  и родственных ему соединений

Реакция	Схема *	Ссылки
Восстановление воды	$\text{H}_2\text{O} + \text{Red} \xrightarrow[\text{MV}^{2+}, \text{кат. H}_2]{\text{Ru}(\text{bipy})_3^{2+}} \frac{1}{2}\text{H}_2 + \text{OH}^- + \text{продукты окисления Red}$	[123—129]
Окисление воды	$\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O} + \text{Ox} \xrightarrow{\text{кат. O}_2} \frac{1}{4}\text{O}_2 + \text{H}^+ + \text{продукты восстановления Ox}$	[130—133]
Восстановление $\text{CO}_2$	<p>Все приведенные ниже реакции идут в присутствии <math>\text{Ru}(\text{bipy})_3^{2+}</math>:</p> $\text{CO}_2 + \text{Red} \xrightarrow{\text{MV}^{2+}} \text{HCOO}^- + \text{продукты окисления Red}$ $\text{CO}_2 + \text{Red} \rightarrow \text{HCOO}^- + \text{продукты окисления Red}$ $\text{CO}_2 + \text{Red} \xrightarrow{\text{Ru}(\text{bipy})_3(\text{CO})\text{X}} \text{HCOO}^- + \text{продукты окисления Red}$ $\text{CO}_2 + \text{Red} \xrightarrow{\text{Co}(\text{bipy})_3^{2+}} \text{CO} + \text{продукты окисления Red}$ $\text{CO}_2 + \text{Red} \xrightarrow{\text{MPVS, Ru}_{\text{КОЛ}}} \text{CH}_4 + \text{продукты окисления Red}$	[134] [135, 136] [135—137] [138] [139]
Гидрирование и гидроформилирование	<p>Все приведенные ниже реакции идут в водном растворе в присутствии <math>\text{Ru}(\text{bipy})_3^{2+}</math> и водорастворимого комплекса <math>\text{Rh}(\text{I})</math>:</p> <p>аскорбат <math>\rightarrow \text{H}_2 + \text{дегидроаскорбат}</math>  <math>\text{C}_2\text{H}_2 + \text{аскорбат} \rightarrow \text{H}_2 + \text{C}_2\text{H}_4 + \text{дегидроаскорбат}</math>  <math>\text{C}_2\text{H}_4 + \text{аскорбат} \rightarrow \text{H}_2 + \text{C}_2\text{H}_6 + \text{дегидроаскорбат}</math>  <math>\text{C}_2\text{H}_2 + \text{CO} + \text{аскорбат} \rightarrow \text{H}_2 + \text{C}_2\text{H}_6\text{CHO} + \text{дегидроаскорбат}</math></p>	[140]
Аминирование, карбоксилирование, восстановление $\text{CO}_2$	<p>Приведенные ниже реакции идут в присутствии <math>\text{Ru}(\text{bipy})_3^{2+}</math>, Red, <math>\text{MV}^{2+}</math> или его аналогов, <math>\text{NADP}^+</math> и соответствующих ферментов:</p> $\text{CH}_3-\text{CO}-\text{COOH} \xrightarrow{\text{CO}_2} \text{HOOC}-\text{CH(OH)}-\text{CH}_2-\text{COOH}$ $\text{HOOC}-\text{CH(OH)}-\text{CH}_2-\text{COOH} \xrightarrow{-\text{H}_2\text{O}} \text{HOOC}-\text{CH}(\text{COOH})-\text{CH}_2-\text{COOH}$ $\text{HOOC}-\text{CH}(\text{COOH})-\text{CH}_2-\text{COOH} \xrightarrow{\text{глутаминовая кислота}} \text{HOOC}-\text{CHNH}_2-\text{CH}_2-\text{COOH}$ $\text{HOOC}-\text{CO}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{COOH} \xrightarrow{\text{CO}_2} \text{HOOC}-\text{CH(OH)}-\text{CH}(\text{COOH})-\text{CH}_2-\text{COOH}$ $\text{CO}_2 \rightarrow \text{HCOOH}$	[141—143]
Реакция Пшорра	$\text{H} \begin{array}{c} \text{COOH} \\ \diagdown \\ \text{N}_2^+ \end{array} \text{R} \xrightarrow{\text{Ru}(\text{bipy})_3^{2+}} \text{H} \begin{array}{c} \text{COOH} \\ \diagup \\ \text{R} \end{array} \text{N}_2 + \text{H}^+$	[144]

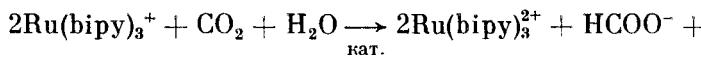
\* Обозначения: Red — необратимо окисляющиеся органические соединения (амины, серосодержащие соединения и др.);  $\text{MV}^{2+}$  — метилвиологен дикатион ( $\text{N},\text{N}'$ -диметил-4,4'-бипиридин); кат.  $\text{H}_2$  — мелкодисперсные  $\text{Pt}^{\text{I}}$ ,  $\text{Pd}^{\text{I}}$ ,  $\text{Rh}$  и др.; Ox — необратимо восстанавливющиеся окислители ( $\text{Co}(\text{NH}_3)_6\text{Cl}_2^{2+}$ ,  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ ); кат.  $\text{O}_2$  —  $\text{RuO}_2$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ; MPVS — цвиллер-ионный виологен  $\text{N},\text{N}'$ -ди-(3-сульфо-кето)пропил-3,3'-диметил-4,4'-бипиридин;  $\text{Rh}(\text{I})$  —  $[\text{Cl}^-\text{Rh}^{\text{I}}\text{L}_3]^{2-}$ , где  $\text{L}$  — 4-сульфонатофенилдифосфин;  $\text{NADP}^+$  — никотинамидадениндинуклеотидфосфат восстановленный.

Процессы пространственного разобщения и стабилизации генерированных под действием света сильных одноэлектронных восстановителей и окислителей в микрогетерогенных структурно организованных системах. Осуществление таких процессов позволяет предотвращать рекомбинацию первичных фотогенерированных частиц путем прямых столкновений. Среди систем, применяемых для реализации этой группы процессов, наиболее перспективными считаются липидные везикулы [148–151], а первые успехи были достигнуты с применением природных и синтетических порфиринов [152–155]. В дальнейшем были предложены значительно более эффективные системы на основе  $\text{Ru}(\text{bipy})_{3}^{2+}$  и его производных [156–160].

Сопряжение всех трех фрагментов схемы фоторазложения воды, логически следовавшее из работ, выполненных на первом этапе исследований, оказалось чрезвычайно сложной задачей. Хотя уже известны примеры фотокаталитического получения в суспензиях липидных везикул одновременно и водорода, и кислорода [161], надежные экспериментальные данные о полном сопряжении всех трех стадий пока отсутствуют. Обнадеживающими являются результаты исследований возможности сопряжения процессов восстановления воды до водорода с процессами фотохимического разделения зарядов в микрогетерогенных системах путем фотопереноса электрона через бислойные мембранные липидные везикулы [162, 163]. В то же время попытки сопряжения реакции окисления воды с трансмембранным разобщением зарядов в таких системах натолкнулись на значительные трудности [164]. Таким образом, полный цикл фоторазложения воды пока, к сожалению, не реализован из-за наличия целого ряда серьезных нерешенных проблем. Современное состояние и перспективы работ в данной области обсуждаются в монографии [21].

### б) Фотовосстановление $\text{CO}_2$

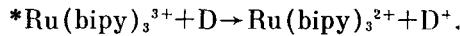
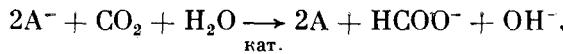
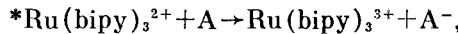
Другой проблемой, решаемой в основном в рамках внешнесферного фотокатализа и также связанной с моделированием фотосинтеза, является фотовосстановление диоксида углерода. К настоящему времени удалось создать химические аналоги бактериального фотосинтеза, осуществив восстановление  $\text{CO}_2$  за счет окисления необратимо расходующихся органических соединений — доноров электрона. Реакция обычно протекает по схемам



или  $\text{OH}^-$  (либо другие продукты восстановления  $\text{CO}_2$ , например  $\text{CO}$ ,  $\text{CH}_4$  и пр.)



или



Видно, что фотокаталитический цикл восстановления  $\text{CO}_2$  практически совпадает с соответствующими схемами выделения водорода из воды в «жертвенных» системах. Поэтому в протонсодержащих средах обычным препятствием для успешного осуществления темновой стадии восстановления  $\text{CO}_2$  является протекание конкурирующей реакции восстановления

воды. Тем не менее подбором условий проведения реакции, катализаторов восстановления  $\text{CO}_2$  и промежуточных переносчиков электрона удалось в ряде случаев успешно решить эту проблему (см. табл. 3).

### в) Другие реакции

В принципе по схеме (IIIa) могут осуществляться многие другие химические превращения, требующие участия одноэлектронных окислителей или восстановителей. Так, предложена система, в которой в присутствии  $\text{Ru}(\text{bipy})_3^{2+}$  и водорасторимого аналога комплекса Уилкинсона происходит гидрирование и гидроформилирование этилена и ацетилена [140]. Ряд описанных фотокатализитических реакций так или иначе имеет отношение к биологии. Например, реализованы некоторые ферментативные процессы (синтез амино- и других органических кислот путем аминирования или внедрения  $\text{CO}_2$ ), протекающие под действием восстановителя — NADPH (никотинамидадениндинуклеотидфосфат восстановленный), причем регенерируется этот восстановитель в фотокатализитическом цикле с участием  $\text{Ru}(\text{bipy})_3^{2+}$  [141–143]. По-видимому, работы этого направления имеют перспективы в плане разработки фотокатализитических синтезов ценных малотоннажных органических продуктов, биологически активных веществ, лекарств и пр. Такие синтезы могли бы стать альтернативой биотехнологическим производствам, особенно если бы удалось найти стабильные, малотоксичные и относительно дешевые соединения для замены ферментов и других веществ биологического происхождения.

## IV. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Краткий обзор основных типов фотокатализитических реакций с участием комплексов переходных металлов свидетельствует о больших нераскрытых возможностях этой области науки, возникшей на стыке фотохимии и катализа. Рассмотренные выше реакции могут представлять интерес для создания на их основе не только достаточно широко обсуждавшихся процессов преобразования солнечной энергии, но и процессов органического синтеза. Говоря о возможности и целесообразности практического применения фотокатализа в целях синтеза, следует, однако, иметь в виду неизбежность использования в этом случае искусственных источников света. Поскольку искусственный свет, как разновидность энергии, значительно дороже тепла, то необходимо заранее иметь представление об экономической целесообразности осуществления того или иного процесса в фотокатализитическом режиме. Тем не менее ряд достоинств фотокатализитического органического синтеза может послужить стимулом для развития работ в области фотокатализа с участием металлокомплексов. Так, фотокатализитические реакции могут протекать в значительно более мягких условиях, чем аналогичные темновые процессы. Фотогенерированные катализаторы по своей активности не уступают, а иногда и превосходят катализаторы, получаемые в аналогичных условиях термическим способом. Если реакция идет с возрастанием свободной энергии, то фотокатализитический путь может оказаться единственным способом ее осуществления (либо существенно повысить выход продукта). Фотокатализ может облегчать протекание фотохимических некатализитических реакций. Следует также упомянуть о большом разнообразии реакций, которые могут быть осуществлены фотокатализитическим способом, а также о достоинствах света как одного из реагентов (возможность широко и плавно варьировать его свойства — интенсивность и длину волны). Наконец, воздействие света на катализитические системы, являясь удобным средством получения промежуточных реакционноспособных частиц, может стать важным инструментом исследования обычного термического катализа.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Transition metals in homogeneous catalysis // Ed. G. N. Schauzer. N. Y.: Dekker, 1971. 415 p.
2. Аспекты гомогенного катализа/Под ред. Р. Уго. М.: Мир, 1973. 283 с.
3. Transition metal organometallics in organic synthesis/Ed. H. Alper. N. Y.: Acad. Press, 1976. V. 1. 258 p. 1978. V. 2. 188 p.
4. Kochi J. K. Organometallic mechanism and catalysis: the role of reactive intermediates in organic processes. N. Y.: Acad. Press, 1978. 623 p.
5. Хенрици-Оливье Г., Оливье С. Координация и катализ. М.: Мир, 1980. 421 с.
6. Мастерс К. Гомогенный катализ переходными металлами. М.: Мир, 1983. 300 с.
7. Шульпин Г. Б. Органические реакции, катализируемые комплексами металлов. М.: Наука, 1988. 286 с.
8. Balzani V., Carassiti V. Photochemistry of coordination compounds. L.: Acad. Press, 1970. 432 p.
9. Concepts of inorganic photochemistry/Ed. A. W. Adamson, P. D. Fleischauer. N. Y.: Wiley Intersci., 1975. 299 p.
10. Geoffroy G. L., Wrighton M. S. Organometallic photochemistry. N. Y.: Acad. Press, 1979. 335 p.
11. Ferraudi G. L. Elements of inorganic photochemistry. N. Y.: Wiley Intersci., 1988. 248 p.
12. State-of-the-art symposium on inorganic photochemistry // J. Chem. Ed. 1983. V. 60. P. 783.
13. Крюков А. И., Кучмий С. Я. Фотохимия комплексов переходных металлов. Киев: Наук. думка, 1989. 240 с.
14. Замараев К. И., Пармон В. Н. // Успехи химии. 1980. Т. 49. С. 1457.
15. Замараев К. И., Пармон В. Н. // Там же. 1983. Т. 52. С. 1433.
16. Джабиев Т. С., Шилов А. Е. // Журн. Всесоюз. хим. о-ва им. Д. И. Менделеева. 1980. Т. 25. С. 503.
17. Фотокатализитическое преобразование солнечной энергии/Под ред. К. И. Замараева. Новосибирск: Наука, 1985. Т. 1, 2.
18. Энергетические ресурсы сквозь призму фотохимии и катализа/Под ред. М. Грэт-целя. М.: Мир, 1986. 630 с.
19. Пармон В. Н., Замараев К. И. // Журн. Всесоюз. хим. о-ва им. Д. И. Менделеева. 1986. Т. 31. С. 537.
20. Шафирович В. Я., Шилов А. Е. // Там же. 1986. Т. 31. С. 542.
21. Фотокатализитическое преобразование солнечной энергии/Под ред. К. И. Замараева, В. Н. Пармона. Новосибирск: Наука, 1991. 360 с.
22. Ляшенко Л. В. // Катализ и катализаторы. 1985. Вып. 23. С. 3.
23. Wrighton M. S., Ginley D. S., Schroeder M. A., Morse D. L. // Pure. Appl. Chem. 1975. V. 41. P. 671.
24. Hennig H., Thomas P., Wagener R. et al. // Z. Chem. 1977. B. 17. S. 241.
25. Wrighton M. S., Graff J. L., Kazlauskas R. J. et al. // Pure Appl. Chem. 1982. V. 54. P. 161.
26. Salomon R. G. // Tetrahedron. 1983. V. 39. P. 485.
27. Julliard M., Chanon M. // Chem. Rev. 1983. V. 83. P. 425.
28. Wubbels G. G. // Accounts Chem. Res. 1983. V. 16. P. 285.
29. Kutal C. // Coord. Chem. Rev. 1985. V. 64. P. 191.
30. Hennig H., Rehorek D., Archer R. D. // Ibid. 1985. V. 61. P. 11.
31. Hennig H., Rehorek D. Photochemische und photokatalytische Reaktionen von Koordinationsverbindungen. B.: Akad.- Verlag, 1987. 164 с.
32. Photoelectrochemistry, photocatalysis and photoreactors: fundamentals and developments/Ed. M. Schiavello. NATO ASI Ser. Ser. C. Kluwer, Netherlands. 1985. V. 146. 631 p.
33. Photocatalysis and environment. Trends and applications./Ed. M. Schiavello. NATO ASI Ser. Ser. C. Kluwer, Netherlands, 1988. V. 237. 706 p.
34. Chanon M., Eberson L. // Photoinduced electron transfer/Ed. M. A. Fox, M. Chanon. Amsterdam: Elsevier, 1988. Part A. P. 409.
35. Photocatalysis. Fundamentals and applications./Eds N. Serpone, E. Pelizzetti. N. Y.: Wiley Intersci., 1989. 650 p.
36. Hennig H., Rehorek D., Stich R., Weber L. // Pure. Appl. Chem. 1990. V. 62. P. 1489.
37. Kisch P. // Photocatalysis. Fundamentals and applications/Eds N. Serpone, E. Pelizzetti. N. Y.: Wiley Intersci., 1989. P. 1.
38. Chanon F., Chanon M. // Ibid. P. 489.
39. Пармон В. Н. // Фотокатализитическое преобразование солнечной энергии/Под ред. К. И. Замараева и В. Н. Пармона. Новосибирск: Наука, 1991. С. 7.
40. Glossary of terms used in photochemistry. // Pure Appl. Chem. 1988. V. 60. P. 1055.
41. Боресков Г. К. // Гетерогенный катализ. М.: Наука, 1986. С. 5.

42. *Ford P. C., Friedman A. F.* // Photocatalysis. Fundamentals and applications/Eds N. Serpone, E. Pelizzetti. N. Y.: Wiley Intersci., 1989. P. 541.
43. *Wrighton M. S., Morse D. L., Pdungsap L.* // J. Amer. Chem. Soc. 1975. V. 97. P. 2073.
44. *Wrighton M. S., Hammond G. S., Gray H. B.* // Mol. Photochem. 1973. V. 5. P. 179.
45. *Evers J. Th. M., Mackor A.* // Tetrahedron Lett. 1978. P. 2321.
46. *Asinger F., Fell B., Schrage K.* // Chem. Ber. 1965. B. 98. S. 372.
47. *Onishi M., Oishi S., Sakaguchi M. et al.* // Bull. Chem. Soc. Japan. 1986. V. 59. P. 3925.
48. *Hubert A. J., Georis A., Warin R., Teyssie P.* // J. Chem. Soc. Perkin Trans. Pt II. 1972. P. 366.
49. *Graff J. L., Sanner R. D., Wrighton M. S.* // J. Amer. Chem. Soc. 1979. V. 101. P. 273.
50. *Mitchener J. C., Wrighton M. S.* // Ibid. 1981. V. 103. P. 975.
51. *Crausz P., Garnier F., Dubois J. E.* // Ibid. 1975. V. 97. P. 437.
52. *Szymanska-Buzr T., Ziolkowski J. J.* // Photochemistry and photophysics of coordination compounds. Proc. 7th Intern. Symposium./Eds H. Yersin, A. Vogler. B.: Springer, 1987. P. 259.
53. *Schwendiman D. P., Katal C.* // J. Amer. Chem. Soc. 1977. V. 99. P. 5677.
54. *Evers J. Th. M., Mackor A.* // Tetrahedron Lett. 1978. P. 2317.
55. *Salomon R. G., Sinha A.* // Ibid. 1978. P. 1367.
56. *Evers J. Th. M., Mackor A.* // Ibid. 1978. P. 821.
57. *Schroeder M. A., Wrighton M. S.* // J. Amer. Chem. Soc. 1976. V. 98. P. 551.
58. *Wrighton M. S., Schroeder M. A.* // Ibid. 1987. V. 95. P. 5764.
59. *Wink D. A., Ford P. C.* // Ibid. 1987. V. 109. P. 436.
60. *Sakakura T., Tanaka M.* // Chem. Lett. 1987. P. 4113.
61. *Sakakura T., Tanaka M.* // J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1987. P. 758.
62. *Mirbach M. J., Topalsavoglou N., Phu T. N. et al.* // Chem. Ber. 1983. B. 116. S. 1422.
63. *Schroeder M. A., Wrighton M. S.* // J. Organometal. Chem. 1977. V. 128. P. 345.
64. *Seitz F., Wrighton M. S.* // Angew. Chem. Intern. Ed. 1988. V. 27. P. 289.
65. *Schmid H., Naab P., Hayakawa K.* // Helv. chim. acta. 1978. V. 61. P. 1427.
66. *Burk M. J., Crabtree R. H., McGrath D. V.* // J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1985. P. 1829.
67. *Burk M. J., Crabtree R. H.* // J. Amer. Chem. Soc. 1987. V. 109. P. 1829.
68. *Sakakura T., Hayashi T., Tanaka M.* // Chem. Lett. 1987. P. 859.
69. *Maguire J. A., Boese W. T., Goldman M. E., Goldman A. S.* // Coord. Chem. Rev. 1990. V. 97. P. 179.
70. *Hawecker J., Lehn J.-M., Ziessel R.* // Helv. chim. acta. 1986. V. 69. P. 1990.
71. *Nagorski H., Mirbach M. J., Mirbach M. E.* // J. Organometal. Chem. 1985. V. 297. P. 171.
72. *Ziessel R.* // J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1988. P. 16.
73. *Pac C., Miyake K., Matsuo T. et al.* // Ibid. 1986. P. 1115.
74. *Alt H. G.* // Angew. Chem. Intern. Ed. 1984. V. 23. P. 766.
75. *Zucchini U., Albizzatti E., Giannini U.* // J. Organometal. Chem. 1971. V. 26. P. 357.
76. *Ballard D. G. H., van Lienden P. W.* // Makromol. Chem. 1972. V. 154. P. 177.
77. *Sato T., Yoshie S., Imamura T. et al.* // Bull. Chem. Soc. Japan. 1977. V. 50. P. 2714.
78. *Mitani M., Nakayama M., Koyama K.* // Tetrahedron Lett. 1980. P. 4457.
79. *Sato T., Kaneko H., Yamaguchi S.* // J. Org. Chem. 1980. V. 45. P. 3778.
80. *Sato T., Yamaguchi S., Kaneko H.* // Tetrahedron Lett. 1979. P. 1863.
81. *Крюков А. И., Иванецкая С. А.* // Укр. хим. журн. 1968. Т. 34. С. 3.
82. *Низова Г. В., Кац М. М., Шульпин Г. Б.* // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1990. С. 698.
83. *Рудаков Е. С., Митченко С. А., Мирошниченко Н. А.* // Кинетика и катализ. 1987. Т. 28. С. 187.
84. *Мурадов Н. З., Рустамов М. И.* // Там же. 1989. Т. 30 С. 248.
85. *Murayama E., Kohda A., Sato T.* // Chem. Lett. 1978. P. 161.
86. *Крюков А. И., Ткаченко З. А.* // Докл. АН СССР. 1972. Т. 203. С. 372.
87. *Барфоломеев С. Д., Зайцев С. В., Васильева Т. Е., Березин И. В.* // Там же. 1974. Т. 219. С. 895.
88. *Шульпин Г. Б., Низова Г. В.* // Журн. общ. химии. 1990. Т. 60. С. 2124.
89. *Matsuda Y., Koshima H., Nakamira K., Murakami Y.* // Chem. Lett. 1988. P. 625.
90. *Корякин Б. В., Джабиев Т. С., Шилов А. Е.* // Докл. АН СССР. 1976. Т. 229. С. 128.
91. *Сердюкова Т. И., Кучмий С. Я., Крюков А. И.* // Укр. хим. журн. 1987. Т. 53. С. 679.
92. *Крюков А. И., Коржак А. В., Кучмий С. Я.* // Теорет. и эксперим. химия. 1984. Т. 20. С. 169.

93. Savinov E. N., Saidkhanov S. S., Parmon V. N., Zamaraev K. I. // React. Kinet. Catal. Lett. 1981. V. 17. P. 407.
94. Савинов Е. Н., Сайдханов С. С., Пармон В. Н. // Кинетика и катализ. 1983. Т. 24. С. 68.
95. Гоголев А. В., Потапов И. А., Розенкевич М. Б., Сахаровский Ю. А. // Там же. 1980. Т. 21. С. 384.
96. Мяконыкий А. Г., Махонина Е. В., Розенкевич М. Б. и др. // Химия высоких энергий. 1989. Т. 23. С. 257.
97. Yamase T., Usami T. // J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1983. P. 183.
98. Пармон В. Н., Савинов Е. Н., Сайдханов С. С. // Журн. физ. химии. 1984. Т. 58. С. 2555.
99. А. с. 1092895 СССР // Б. И. 1985. № 24. С. 270.
100. Baxendale J. N., Wilson J. A. // Trans. Faraday Soc. 1957. V. 53. P. 344.
101. Бердников В. М., Козлов Ю. Н., Пурмаль А. П. // Химия высоких энергий. 1969. Т. 3. С. 321.
102. Бердников В. М., Козлов Ю. Н. // Журн. физ. химии. 1973. Т. 47. С. 598.
103. Качанова Ж. П., Козлов Ю. Н. // Там же. 1973. Т. 47. С. 2107.
104. Киселева О. Б., Плюснин В. Ф., Бажин Н. М. // Химия высоких энергий. 1978. Т. 12. С. 87.
105. Плюснин В. Ф., Бажин Н. М., Усов О. М. // Журн. физ. химии. 1979. Т. 53. С. 2673.
106. Плюснин В. Ф., Бажин Н. М. // Изв. СО АН СССР. Сер. хим. наук. 1980. С. 8.
107. Плюснин В. Ф., Бажин Н. М., Усов О. М. // Координац. химия. 1980. Т. 6. С. 856.
108. Плюснин В. Ф., Бажин Н. М. // Химия высоких энергий. 1981. Т. 15. С. 142.
109. Хмелинский И. В., Плюснин В. Ф., Грицан Н. П., Бажин Н. М. // Хим. физика. 1985. Т. 4. С. 1666.
110. Грицан Н. П., Плюснин В. Ф., Бажин Н. М. // Теорет. и эксперим. химия. 1986. Т. 22. С. 39.
111. Grivin V. P., Khmelinsky I. V., Plyusnin V. P. et al. // J. Photochem. and Photobiol. A: Chem. 1990. V. 51. P. 167.
112. Grivin V. P., Khmelinsky I. V., Plyusnin V. P. // Ibid. 1990. V. 51. P. 379.
113. Wink D. A., Ford P. C. // J. Amer. Chem. Soc. 1985. V. 107. P. 5566.
114. Wink D. A., Ford P. C. // Ibid. 1986. V. 108. P. 4838.
115. Тодрес З. В. Ион-радикалы в органическом синтезе. М.: Химия, 1986. 238 с.
116. Kalyanasundaram K. // Coord. Chem. Rev. 1982. V. 46. P. 159.
117. Семенов Н. Н. // Наука и общество. М.: Наука, 1983. С. 109.
118. Balzani V., Moggi L., Manfrin M. F. et al. // Science. 1975. V. 189. P. 852.
119. Creutz C., Sutin N. // Proc. Natl. Acad. Sci. USA. 1975. V. 72. P. 2858.
120. Young R. C., Meyer T. J., Whitten D. G. // J. Amer. Chem. Soc. 1975. V. 97. P. 4781.
121. Rock C. R., Meyer T. J., Whitten D. G. // Ibid. 1975. V. 97. P. 2909.
122. Корякин Б. В., Джабиев Т. С., Шилов А. Е. // Докл. АН СССР. 1977. Т. 233. С. 620.
123. Lehn J.-M., Sauvage J.-P. // Nouv. J. Chim. 1977. V. 1. P. 449.
124. Kalyanasundaram K., Kiwi J., Graetzel M. // Helv. chim. acta. 1978. V. 61. P. 2720.
125. Moradpour A., Amouyal E., Keller P., Kagan H. // Nouv. J. Chim. 1978. V. 2. P. 547.
126. Dukham B., Dressick W. J., Meyer T. J. // J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1979. P. 381.
127. Delaive P. J., Sullivan B. P., Meyer T. J., Whitten D. G. // J. Amer. Chem. Soc. 1979. V. 101. P. 4007.
128. Broun G. M., Brunschwig B. S., Creutz C. et al. // Ibid. 1979. V. 101. P. 1298.
129. Kirsch M., Lehn J.-M., Sauvage J.-P. // Helv. chim. acta. 1979. V. 62. P. 1345.
130. Kalyanasundaram K., Grätzel M. // Angew. Chem. 1979. B. 91. S. 759.
131. Lehn J.-M., Sauvage J.-P., Ziessel R. // Nouv. J. Chim. 1979. V. 3. P. 423.
132. Шафирович В. Я., Ханинов Н. К., Стрелец В. В. // Докл. АН СССР. 1980. Т. 250. С. 1197.
133. Ханинов Н. К., Шафирович В. Я. // Там же. 1981. Т. 260. С. 1418.
134. Kitamura N., Tazuke S. // Chem. Lett. 1983. P. 1109.
135. Hawecker J., Lehn J.-M., Ziessel R. // J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1985. P. 56.
136. Lehn J.-M., Ziessel R. // J. Organometal. Chem. 1990. V. 382. P. 157.
137. Ishida H., Tanaka K., Tanaka T. // Chem. Lett. 1987. P. 1035.
138. Ziessel R., Hawecker J., Lehn J.-M. // Helv. chim. acta. 1986. V. 69. P. 1065.
139. Dürr H., Trierweiler H.-P., Willner I., Maidan R. // New J. Chem. 1990. V. 14. P. 317.
140. Willner I., Maidan R. // J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1988. P. 876.
141. Willner I., Mandler R., Riklin A. // Ibid. 1986. P. 1022.
142. Mandler R., Willner I. // Ibid. 1986. P. 854.
143. Mandler R., Willner I. // J. Chem. Soc. Perkin. Trans. Pt. II. 1988. P. 997.
144. Cano-Yelo H., Deronzier A. // Ibid. 1984. P. 1093.

145. *Darwent J. R., Douglas A., Harriman A. et al.* // *Coord. Chem. Rev.* 1982. V. 44. P. 83.
146. *Christensen P., Harriman A., Porter G., Neta P.* // *J. Chem. Soc. Faraday Trans. Pt II.* 1984. V. 80. P. 1451.
147. *Gerasimov O. V., Lymar S. V., Parmon V. N.* // *J. Photochem. and Photobiol. A.*: *Chem.* 1991. V. 56. P. 275.
148. *Лымарь С. В., Пармон В. Н.* // *Фотокатализитическое преобразование солнечной энергии* / Под ред. К. И. Замараева. Новосибирск: Наука, 1985. Т. 2. С. 186.
149. *Zamaraev K. I., Lymar S. V., Khramov M. I., Parmon V. N.* // *Pure Appl. Chem.* 1988. V. 60. P. 1039.
150. *Шафирович В. Я., Лымарь С. В., Пармон В. Н. и др.* // *Фотокатализитическое преобразование солнечной энергии* / Под ред. К. И. Замараева и В. Н. Пармона. Новосибирск: Наука, 1991. С. 18.
151. *Lymar S. V., Parmon V. N., Zamaraev K. I.* // *Topics in current chemistry* / Ed. J. Mattay. B.: Springer, 1991. V. 159. P. 1.
152. *Mangel M.* // *Biochim. Biophys. Acta.* 1976. V. 430. P. 459.
153. *Ford W. E., Tollin G.* // *Photochem. Photobiol.* 1982. V. 35. P. 809.
154. *Ford W. E., Tollin G.* // *Ibid.* 1983. V. 38. P. 441.
155. *Лымарь С. В., Цветков И. М., Пармон В. Н., Замараев К. И.* // *Хим. физика.* 1982. Т. 1. С. 405.
156. *Ford W. E., Otvos J. W., Calvin M.* // *Nature.* 1978. V. 274. P. 507.
157. *Ford W. E., Otvos J. W., Calvin M.* // *Proc. Natl. Acad. Sci. USA.* 1979. V. 76. P. 3590.
158. *Laane C., Ford W. E., Otvos J. W., Calvin M.* // *Ibid.* 1981. V. 78. P. 2017.
159. *Пармон В. Н., Храмов М. И., Цветков И. М. и др.* // *Кинетика и катализ.* 1983. Т. 23. С. 1023.
160. *Яблонская Е. Е., Шафирович В. Я.* // Там же. 1983. Т. 23. С. 1022.
161. *Лунева Н. П., Майер В. Э., Шафирович В. Я., Шилов А. Е.* // Там же. 1987. Т. 28. С. 505.
162. *Tsvetkov I. M., Buyanova E. R., Lymar S. V., Parmon V. N.* // *React. Kinet. Catal. Lett.* 1983. V. 22. P. 159.
163. *Zamaraev K. I., Parmon V. N.* // *Photochemical conversion and storage of solar energy.* / Ed. E. Pelizzetti, M. Schiavello. Kluver, Netherlands. 1991. P. 393.
164. *Цветков И. М., Лымарь С. В., Пармон В. Н., Замараев К. И.* // *Кинетика и катализ.* 1986. Т. 27. С. 109.

Институт катализа СО РАН, Новосибирск

## PHOTOCATALYSIS BY THE TRANSITION METAL COMPLEXES

*Gerasimov O. V., Parmon V. N.*

The main trends in the field of homogeneous photocatalysis by the transition metal complexes are reviewed. The attention is focused on the transformation of organic substances.

The bibliography contains 164 references.