

УДК 541.49; 541.128

## МЕТАЛЛОКОМПЛЕКСНЫЙ КАТАЛИЗ ЭЛЕКТРОДНЫХ ПРОЦЕССОВ

*Ефимов О. Н., Стрелец В. В.*

Рассмотрена новая область применения металлокомплексов для ускорения электродных процессов. Проанализированы общие принципы конструирования металлокомплексных электрокаталитических систем. Обобщены результаты исследований, проведенных за последние десять лет в области электровосстановления и электроокисления различных органических и неорганических субстратов.

Библиография — 177 ссылок.

## ОГЛАВЛЕНИЕ

|  |     |
|--|-----|
| I. Введение  | 228 |
| II. Общие принципы   | 229 |
| III. Основные электрохимические реакции, катализируемые металлокомплексами | 231 |

## I. ВВЕДЕНИЕ

За последние тридцать лет в области металлокомплексного катализа (МКК) достигнуты значительные успехи, которые оказали сильное влияние и на другие виды катализа: гетерогенный, ферментативный и электрокатализ. Это влияние обусловлено высоким теоретическим уровнем понимания процессов, которые претерпевает субстрат в координационной сфере металлокомплексов; в особенности для гомогенного МКК, где в ряде случаев оказалось возможным выяснить последовательность элементарных реакций, выделить или спектрально идентифицировать промежуточные соединения, проследить изменения степени окисления металлов в ходе каталитического процесса и дать квантовохимическое описание характера связи субстрата с металлом [1, 2].

Наряду с фундаментальным значением МКК для формирования основополагающих идей, относящихся к катализу в целом, существенную роль играют те практические преимущества, которые он может обеспечить. Прежде всего это касается сравнительно мягких условий проведения реакции в растворе (невысокие температура и давление), малой чувствительности к примесям и каталитическим ядам, доступности активных центров для взаимодействия с субстратом и, наконец, возможности управления каталитической системой за счет изменения лигандного окружения металлокомплекса и состава среды. В ряде случаев гомогенные катализаторы превосходят по селективности гетерогенные, будучи при этом значительно более доступными.

Принципы МКК могут быть легко перенесены на катализ электрохимических реакций. В частности, металлопорфирины были с успехом использованы для проведения электрокаталитических реакций восстановления кислорода в топливных элементах с целью замены или существенного снижения расхода драгоценных металлов [3]. Однако наибольший интерес представляет применение МКК в электросинтезе, которое получило развитие в самое последнее время. Можно указать ряд обстоятельств, которые делают сочетание МКК с электрохимией особенно привлекательным для специалистов в той и другой областях. Прежде всего, это возможность замены электродом сильных окислителей и восстановителей, которые часто дороги и труднодоступны и, кроме того, загрязняют реакционную смесь продуктами своего превращения. Проведение редокс-реакции на электроде позволяет в широких пределах влиять на ее скорость, регулируя потенциал электрода, и обеспечи-

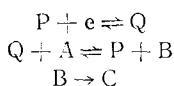
вать перенос любого количества электронов, не меняя состава среды, что особенно важно в случае многоэлектронных реакций. Для электрохимиков, в свою очередь, привлекательна возможность снижения перенапряжения на электроде и увеличения плотности тока благодаря использованию МКК. Наконец, следует особо отметить, что МКК может обеспечить протекание таких электрохимических реакций, которые вообще невозможны в отсутствие металлокомплексов, например, восстановление азота или окиси углерода. К этому надо добавить, что современные методы исследования электродных процессов — различные виды полярографии, циклическая вольтамперметрия и разнообразные импульсные методы — в сочетании с электролизом при контролируемом потенциале и использованием спектральных методов позволяют достаточно полно описать механизм катализа.

К металлокомплексному электрокатализу (МКЭ) вполне приложимо высказывание известного электрохимика Байзера [4] о том, что для исследователя, работающего на стыке органической химии, электрохимии и катализа, открываются неограниченные возможности. Исследователь может использовать чистые методы введения и удаления электронов, способы нанесения потенциальных катализаторов на электродные матрицы, преимущества адсорбции на электродах, зависящей от электрического поля, большой набор растворителей и, если необходимо, электролитов фона, влияющих определенным образом на электродные процессы и поведение промежуточных частиц в растворе.

Наблюдаемая в последние годы тенденция к нарастанию числа работ по использованию металлокомплексов в электрокатализе требует систематизации накопленных данных в этой фактически новой области. Необходимо понять методологию выбора металлокомплексных электрокатализаторов, общие принципы их функционирования, возможности и перспективы их использования в реакциях электрохимической конверсии различных субстратов. Рассмотрению этих вопросов и посвящена настоящая работа.

## II. ОБЩИЕ ПРИНЦИПЫ

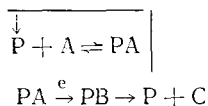
По механизму действия металлокомплексные катализаторы электролиза можно разделить на две основные группы. В первую входят металлокомплексы, координационная сфера которых в ходе всего каталитического цикла остается неизменной, а перенос электрона происходит по внешнесферному механизму без образования промежуточного комплекса между субстратом (А) и катализатором (редокс-пара Р/Q):



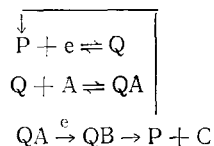
Этот вид МКЭ предложено называть редокс-катализом [5]. Функции редокс-катализатора (другие названия: редокс-переносчик, медиатор) заключаются в переносе электрона от электрода на субстрат, после чего первичный продукт восстановления субстрата В уже в ходе химической реакции претерпевает превращение в конечный продукт С. В случае быстрого и необратимого превращения В в С восстановление субстрата может происходить в условиях гомогенного переноса электрона в направлении против перепада стандартного потенциала ( $E_{P/Q}^0 > E_{A/B}^0$ ) [6], что значительно расширяет возможности редокс-катализа. Очевидный выигрыш при использовании редокс-катализаторов достигается только в том случае, когда они способны быстро и с высокими выходами по току регенерироваться на электроде при потенциалах более положительных, чем потенциалы прямого электровосстановления субстрата, или менее положительных, чем потенциалы прямого электроокисления субстрата, быть стабильными и быстро взаимодействовать с субстратом. Таким образом, этот вид МКЭ целесообразно использовать, если переход к гомогенному переносу электрона приводит к увеличению скорости процесса в целом за счет вывода его в объем раствора и снижения перенапряжения электрохимической реакции, а также если в

процессе участвуют субстраты, для которых гомогенные редокс-реакции по тем или иным причинам протекают с более высокими скоростями, чем гетерогенные.

Ко второй группе катализаторов относят металлокомплексы, с участием которых перенос электрона от электрода на субстрат происходит по внутрисферному механизму с образованием промежуточного комплекса между катализатором и субстратом (РА или QА). Механизм действия этих катализаторов упрощенно можно представить следующими схемами:



или



Основную роль в каталитическом цикле приобретают превращения субстрата в координационной сфере металлокомплекса, поэтому такой вид МКЭ целесообразно определить как координационный электрокатализ. Сопряжение электрохимической стадии и химической реакции субстрата происходит с участием комплекса катализатор—субстрат, а функция катализатора заключается в связывании и активации субстрата в координационной сфере металлокомплекса, в результате чего реакционная способность субстрата в реакции электронного обмена с электродом возрастает. В отличие от редокс-катализа, Р или Q при координационном МКЭ должны быть координационно ненасыщенными или содержать кинетически лабильные в реакциях замещения лиганды. Это необходимо для образования промежуточных комплексов РА и QА.

Выбор конкретного металлокомплекса для координационного МКЭ в значительной степени облегчается благодаря наличию обширной информации по комплексообразованию и активации кинетически инертных в редокс-реакциях субстратов [1, 2]. Выбрав подходящий металлокомплекс, который связывает субстрат и активирует его в своей координационной сфере, можно приступать к решению практических вопросов сопряжения электродной и химической реакций. Эта стратегия, очевидно, является идеализированной, но при дальнейшем изложении правильность такого подхода будет проиллюстрирована рядом примеров.

При координационном МКЭ металлокомплекс может быть иммобилизован на поверхности электрода, например посредством адсорбции или специальных методов закрепления [7], или находиться в объеме раствора. При этом электронный обмен между электродом и комплексом катализатор—субстрат может осуществляться либо непосредственно, либо с участием редокс-переносчиков. В частности, если реакционный центр, входящий в состав иммобилизованного координационного катализатора, медленно обменивается электронами с электродом, то увеличить эффективность этого процесса можно, дополнительно иммобилизуя на поверхности электрода редокс-переносчик, способный к быстрому электронному обмену как с электродом, так и с реакционным центром. Как будет показано в дальнейшем, такой подход, развиваемый в биоэлектрокатализе для сопряжения ферментативной и электрохимической реакций [8], может быть с успехом использован и в координационном МКЭ.

В заключение отметим, что координационный МКЭ фактически является единственным способом вовлечения в электрохимические реакции субстратов, прямое восстановление—окисление которых на электроде затруднено или не происходит вовсе. Поэтому основное внимание в настоящем обзоре будет уделено именно этому виду МКЭ.

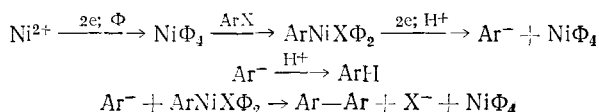
### III. ОСНОВНЫЕ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ РЕАКЦИИ, КАТАЛИЗИРУЕМЫЕ МЕТАЛЛОКОМПЛЕКСАМИ

#### 1. Дегалогенирование органических галогенидов

Задача дегалогенирования органических галогенидов  $RX$ , где  $R$  — арил, алкил,  $X=Cl, Br, I$ , имеет не только теоретическое, но и прикладное значение, так как многие из галогенидов накапливаются в отходах промышленного органического синтеза. Прямое электровосстановление алкил- и арилгалогенидов чаще всего осуществляется при потенциалах более отрицательных, чем  $-1,5\text{ В}^1$  [4]. Картина существенно меняется при введении в раствор электролита комплексов некоторых переходных металлов, способных реагировать с  $RX$  с образованием более легко восстанавливающихся соединений. При этом восстановительное дегалогенирование  $RX$  можно проводить при значительно более положительных потенциалах, чаще всего при потенциалах регенерации активного по отношению к  $RX$  металлокомплекса.

Каталитически активные по отношению к  $RX$  комплексы можно условно разбить на три группы: фосфиновые, тетраазамакроциклические и полипиридиловые. Рассмотрим каждую из этих групп.

Электрогенерируемые двухэлектронным восстановлением  $Ni^{2+}$  или  $NiX_2\Phi_2$  в присутствии избытка фосфина ( $\Phi$ ) тетрафосфиновые комплексы нульвалентного никеля  $Ni\Phi_4$  катализируют электровосстановление  $RX$  ( $R$  — алкил, бензил) и  $ArX$  ( $Ar$  — арил) с образованием в качестве продуктов смеси соответствующих углеводородов ( $RH$  или  $ArH$ ), продуктов сдвигания ( $R-R$  или  $Ar-Ar$ ), а в случае алкилгалогенидов — также и алкенов  $R(-H)$  [9—11]. Восстановление проводят на  $Hg$ -,  $Pt$ -,  $Au$ - или стеклоуглеродном катодах в диафрагменном электролизере в различных растворителях ( $EtOH$ , ТГФ,  $MeCN$  и др.). Соотношение продуктов существенно зависит от природы растворителя, но не электрода. Так, при каталитическом электровосстановлении  $ArX$  в спиртовой среде единственным продуктом является соответствующий  $ArH$ , а в ТГФ или смесях ТГФ с гексаметильтриамидофосфатом (ГМФА) образуется смесь  $ArH$  и  $Ar-Ar$ , причем выход диарила по веществу возрастает до 70—95% при увеличении содержания ГМФА [9]. Электроаналитическое изучение этой реакции позволило сделать вывод, что механизм дегалогенирования арилгалогенидов может быть представлен схемой [9]:

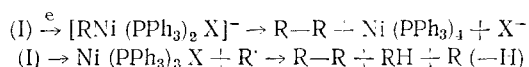


Для алкилгалогенидов в результате окислительного присоединения  $RX$  к  $Ni\Phi_4$  также предполагается промежуточное образование  $\sigma$ -никельорганического производного  $RNiX\Phi_2$ , стабильность и пути дальнейшего превращения которого существенно зависят от природы растворителя и галогенида [10]. В этой реакции используют трибутил- и трифенилфосфины [9, 10] и дифосфины типа *бис*(дифенилфосфино)этана (*dppe*) [12].

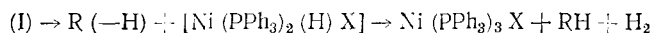
На основании изучения механизма электровосстановления на  $Hg$ -катоде 1-иодбутана, 1-иод-2,2-диметилпропана, бензилхлорида и  $PhBr$  в среде  $MeCN$  в присутствии каталитических количеств  $[Ni(PPh_3)_2 \cdot (MeCN)_4]^{2+}$  и избытка  $PPh_3$  был сделан вывод [13], что активной частицей по отношению к  $RX$  также является электрогенерируемый  $Ni(PPh_3)_4$ , а дальнейшее превращение образующегося в результате окислительного присоединения  $RNiX(PPh_3)_2$  (I) зависит от природы ор-

<sup>1</sup> Все потенциалы в обзоре приведены относительно водного насыщенного каломельного электрода.

ганического галогенида и происходит по одной из возможных схем:



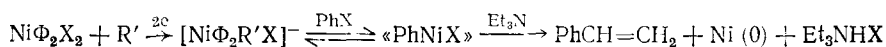
или через гидридный комплекс



с последующей электрохимической регенерацией  $Ni(PPh_3)_4$ . Этот же комплекс может промотировать электровосстановление аллилгалогенидов в среде MeCN до 1,5-гексадиена с выходом по току 85—95% [14]. В качестве интермедиата при окислительном присоединении субстрата к  $Ni(PPh_3)_4$  предполагается образование  $\pi$ -комплекса  $Ni(I)$  состава  $(\pi-C_3H_5)Ni(PPh_3)Cl$ , дальнейшее одноэлектронное восстановление которого сопровождается расщеплением связи C—Ni с регенерацией катализатора и образованием аниона  $X^-$  и радикала  $C_3H_5\cdot$ , димеризующегося с образованием гексадиена. Существенным условием протекания этой электрокаталитической реакции является десятикратный избыток  $PPh_3$  по отношению к  $Ni^{2+}$ , являющемуся исходным ионом для получения  $Ni(PPh_3)_4$ .

Наряду с дифосфиновыми комплексами никеля каталитическую активность в реакции дегалогенирования проявляет и продукт обратимого одноэлектронного восстановления  $[Rh(dpr)_2]^+$  [15]. В отсутствие субстрата электрогенерируемый на Hg-катоде  $Rh(dpr)_2$  реагирует с растворителем (DMCO, MeCN и др.) с образованием гидроксида  $RhH(dpr)_2$ , а в присутствии циклогексилхлорида образуется смесь циклогексана и циклогексена. Обнаружение в качестве побочного продукта дициклогексилртути свидетельствует о протекании реакции через промежуточное образование свободного циклогексильного радикала.

Фосфиновые комплексы  $Ni(0)$  можно использовать также и для проведения более сложных реакций с участием RX. Например, в работе [16] было показано, что в среде N-метилпирролидона или смеси ТГФ — ГМФА (Au-катод) генерируемый восстановлением  $Ni^{2+}$  в присутствии трехкратного избытка  $\Phi = PPh_3$  и алкена комплекс  $[Ni\Phi_2R'X]^-$ , где  $R'$  — этилен, пропилен, стирол;  $X = Cl, Br, I$ , реагирует с галогенбензолами с образованием соответствующих арилалкенов по схеме (например, при  $R' = C_2H_4$ ):



Арилирование олефинов осуществляется в результате обратимого окислительного присоединения  $PhX$  с образованием никельорганического комплекса «PhNiX» неизвестной структуры, который необратимо разлагается с образованием арилалкена. Каталитическим процесс становится лишь в присутствии основания ( $Et_3N$ ), которое, по-видимому, способствует элиминированию  $HX$ .

Другим примером использования RX для получения более сложных продуктов является электрокаталитический синтез арилуксусных и арилпропионовых кислот [17]. Образование этих кислот происходит в результате электровосстановления соответствующих бензилгалогенидов на Hg-катоде в насыщенной  $CO_2$  апротонной среде (смеси ТГФ с ГМФА или N-метилпирролидоном) в присутствии каталитических количеств (10%) дифосфиновых комплексов  $Ni(0)$  или  $Pd(0)$ . Образование продуктов происходит по предлагаемой схеме ( $L$  — дифосфин):



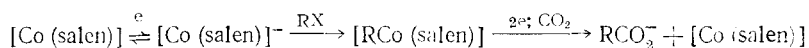
Выход кислот по веществу составляет 20—50%, в качестве побочных продуктов образуются дибензилы.

Другая группа комплексов, катализирующих электровосстановление RX, представляет собой квадратные плоские комплексы  $Ni(II)$  и  $Co(II)$  с тетраазамакроциклами (L) или шиффовыми основаниями. Так, пока-

зано [18], что комплексы состава  $NiL^{2+}$  в апротонной среде (MeCN, ДМФА, ДМСО и др.) претерпевают обратимое одноэлектронное восстановление до стабильных комплексов  $NiL^+$ , которые по реакции окислительного присоединения реагируют с RX (2-бромоктан, 2-бром-2-метилгептан и др.) с образованием никельорганических соединений  $[RNi(L)Br]^+$  (II), дальнейшая судьба которых зависит от природы R. В случае первичных RBr образование продуктов дегалогенирования (RH, R(—H) и R—R) осуществляется в результате конкурентных реакций (II)  $\xrightarrow{+RBr} R—R$  и (II)  $\xrightarrow{e} R^{\cdot-} \xrightarrow{H^+} RH$ , тогда как вторичные и третичные RBr дегалогенируются исключительно по радикальному механизму ((II)  $\rightarrow R^{\cdot} \rightarrow RH + R(—H) + R—R$ ) [18]. Реакция дегалогенирования является каталитической и осуществляется при потенциалах, соответствующих  $E^0(NiL^{2+/+})$ . Интересно отметить, что введение любых заместителей в L сдвигает  $E^0(NiL^{2+/+})$  в анодную область, причем максимальный эффект вызывают заместители при N-атомах лиганда, что позволяет снизить потенциалы восстановления RBr вплоть до  $-1$  В [18]. Основным продуктом дегалогенирования RBr в присутствии комплексов Ni(II) с шиффовыми основаниями являются соответствующие димеры R—R, что свидетельствует о протекании реакции в основном по радикальному механизму [19].

Аналогичную каталитическую активность в реакции дегалогенирования RX проявляют тетраазамакроциклические комплексы  $CoL^{2+}$  [20, 21] и комплексы Co(II) с шиффовыми основаниями [22] при потенциалах редокс-перехода Co(II/I). Например, при дегалогенировании BuX (X=Cl, Br) в присутствии электрогенерируемого бис(салицилидениминато)кобальта(I)  $[Co(salen)]^-$  основным продуктом является 2-метилпропен. Образование в качестве побочного продукта алкилкобалоксима  $[BuCo(salen)]$  свидетельствует, по мнению авторов [22], о промежуточном образовании бутильного радикала.

Образование алкилкобалоксимов  $[RCo(salen)]$  при реакции  $[Co(salen)]^-$  с RX было использовано для электрокаталитического карбоксилирования органических галогенидов [23]. Электролиз на Hg-катоде аллил- и бензилхлоридов ( $R=PhCH_2$ ,  $Ph(CH_3)CH$ ,  $PhCH=CHCH_3$ ,  $CH_3CH=CHCH_3$  и др.) в насыщенной при атмосферном давлении  $CO_2$  смеси ТГФ — ГМФА в присутствии катализатора  $[Co(salen)]$  приводит к образованию после гидролиза католита карбоновых кислот  $RCO_2H$  с выходом по веществу 50—97%. Во влажном растворителе (содержание  $H_2O$  составляет  $(1-5) \cdot 10^{-2}$  М) выход кислот несколько снижается одновременно с появлением в продуктах соответствующих RH и R—R. Образования кислот не наблюдается в случае алифатических галогенидов (бромпропан) или бромстирола, а из галогенариллов кислоты образуются при замене кобальтового комплекса на  $Ni(Ph_3P)_4$ . Предполагают [23], что образование кислот описывается схемой:



Реакция проходит либо через промежуточное образование аддукта  $CO_2$  с алкилкобалоксимами, либо посредством атаки  $CO_2$  карбонильным концом, образующимся при диссоциации  $[RCo(salen)]$ . В свете этих данных уместно упомянуть о работе [24], в которой было показано, что двухэлектронное постадийное восстановление алкилкобалоксимов  $[RCo(dmg)Py]$  (где R — алкилы, бензилы; dmg — диметилглиоксимат; Py — пиридин) сопровождается образованием дезалкилированного комплекса Co(I), при повторном двухэлектронном окислении которого с выходом по веществу 60—95% регенерируется исходный алкилкобалоксим. В случае оптически активных R процесс восстановления — окисления исходного комплекса сопровождается полным обращением конфигурации. На основании полученных данных предложен механизм расщепления связи Co—R при восстановлении алкилкобалоксимов, согласно которому отщепляемая аксальная группа R (в виде  $R^{\cdot}$  или  $R^-$ ) остается обратимо связанной с комплексами Co(II) или Co(I) в результате ее переноса на

атом азота экваториального *dmg*-лиганда. Вполне возможно, что в процессе синтеза карбоновых кислот [23] восстановление  $[\text{RCo}(\text{salen})]$  также сопровождается переносом R на аксиальный лиганд с одновременным высвобождением координационного места для молекулы  $\text{CO}_2$ . После координации и активации  $\text{CO}_2$  осуществляется обратный перенос R, но уже на молекулу  $\text{CO}_2$  с образованием карбоксилат-иона.

Комплексы, структурно моделирующие витамин  $\text{B}_{12}$ , по-видимому, можно использовать также и для вовлечения алкилгалогенидов в другие интересные реакции, например, восстановительного кросс-сочетания. Так, при электролизе смеси этилиодида и акрилонитрила в среде MeCN на полимерномодифицированном 3,5-диаминобензильным производным витамина  $\text{B}_{12}$  угольным электродом селективно получают валеронитрил [25]. Комплекс  $\text{Ni}(\text{teta})^{2+}$  (где *teta* — гексаметилтетраазациклотетрадекан) катализирует реакцию электрохимического дегалогенирования RX (например, 1-бромоктана) с образованием RH (30%), R—R (45%) и R(—H) (20%) [26, 27]. При дополнительном введении в состав католита наряду с RX активированных олефинов ( $\text{CH}_2=\text{CHY}$ , где Y=Ar, CN,  $\text{CO}_2\text{Et}$  и др.) наблюдается образование продуктов кросс-сочетания  $\text{RCH}_2\text{CH}_2\text{Y}$ . Эта реакция не является каталитической, так как образующийся комплекс  $[\text{Ni}(\text{teta})\text{X}_2]^+$  электрохимически неактивен [26].

К третьей группе соединений, катализирующих восстановительное дегалогенирование RX, относятся полипиридилные комплексы металлов VIII группы. В работах [28, 29] было показано, что  $\text{Co}(\text{bipy})_3^{2+}$  (где *bipy* — 2,2'-дипиридил) в среде MeCN катализирует реакцию восстановительной димеризации аллилгалогенидов до гексадиена-1,5. Образование гексадиена происходит при потенциалах редокс-перехода  $\text{Co}(\text{bipy})_3^{2+}/+$ , т. е. при потенциалах, на 1,2 В более анодных, чем потенциал собственного восстановления аллилхлорида на Pt-электроде [29]. Наряду с гексадиеном образуются олигомеры  $—[\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_2\text{Cl})]—$ . Эту же реакцию можно проводить и в водной среде [30].

Образование гексадиена наблюдается также при электровосстановлении аллилбромидов в среде MeCN в присутствии  $\text{Ni}(\text{bipy})_3^{2+}$  и десятикратного избытка лиганда [31]. Алкил- и арилбромиды дегалогенируются с образованием в основном димеров R—R в среде ДМФА в присутствии катализатора  $\text{Ni}(\text{phen})_3^{2+}$ , (где *phen* — 1,10-фенантролин) [32].

Электрохимическое дегалогенирование алкил- и арилгалогенидов можно проводить на катоде, предварительно модифицированном продуктами восстановления металлокомплексов. Так, в ДМФА 1-бромоктан дегалогенируется в бездиафрагменном электролизере с Al-электродами, где катод покрыт железосодержащим осадком [33]. Дегалогенирование  $\text{RBr}$  при этом осуществляется при потенциалах, на 0,9 В более анодных, чем на Al-катоде. В аналогичных условиях катод, покрытый осадком, образующимся при электровосстановлении  $\text{Ni}(\text{acac})_3$ , катализирует дегалогенирование арил- и бензилгалогенидов [34].

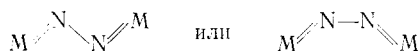
1,1-Дибром-2-фенилциклопропан дегалогенируется с образованием 1-бром-2-фенилциклопропана (90%) и фенилаллена (10%) в присутствии каталитических количеств  $\text{SnCl}_4$ . Восстановление проводят на Pb-катоде в среде ДМФА при потенциалах редокс-перехода  $\text{Sn}^{3+}/2$ , которые являются на 2 В более анодными, чем потенциалы собственного электровосстановления галогенида [35]. Примеры некоторых других реакций электродегалогенирования органических галогенидов, катализируемых металлокомплексами, можно найти в обзоре [36].

## 2. Восстановление молекулярного азота и оксида азота

Проблема фиксации азота в мягких условиях в последние 20 лет привлекает пристальное внимание исследователей. Хотя биологическая фиксация азота известна давно, механизм этой важнейшей реакции до последнего времени оставался неизвестным. Попытки найти простые химические реакции, позволяющие восстанавливать азот до аммиака в условиях, близких к биологическим, предпринимались неоднократно.

Однако они наталкивались на трудности, связанные с необходимостью разрыва исключительно прочной тройной связи в азоте (920 кДж/моль).

Теоретическое рассмотрение показало [37], что в протонных средах наиболее экономный путь реакции (в смысле затрат энергии) включает активацию азота в линейном биядерном комплексе  $M \cdots N \equiv N \cdots M$ , что способствует значительному ослаблению связи  $N \equiv N$ . Наилучшими каталитическими свойствами должны обладать ионы металлов с электронной конфигурацией  $d^3$ , например  $Mo^{3+}$ ,  $V^{2+}$ . При их участии многоэлектронное восстановление азота до  $N_2H_4$  и  $NH_3$  может протекать без промежуточного образования термодинамически крайне невыгодного динида  $N_2H_2$  в условиях более равномерного распределения энергии по отдельным стадиям. Такое выравнивание энергетического рельефа достигается за счет стабилизации интермедиагов, образующихся при восстановлении азота, в результате эффектов «сопряжения», т. е. перекрывания  $d$ -орбиталей металла и  $p$ -орбиталей азота, например, в производных гидразина



обладающих плоской конфигурацией.

Создание металлокомплексного электрокатализатора должно включать поиск подходящего комплекса  $M(d^3)$ , способного активировать азот по описанному выше координационному механизму и реагировать либо непосредственно на электроде, либо с участием подходящего катализатора-переносчика.

Первые попытки создания электрохимических систем для восстановления азота были основаны на использовании азотфиксирующей гидроксидной системы  $Ti(OH)_3-Mo(III)$  в метанольно-щелочном растворе. В этой системе  $Mo(III)$  выполнял роль катализатора, активирующего азот, а  $Ti(III)$  — роль восстановителя [38]. Сведения об участии большого числа ионов  $Ti^{3+}$  в переносе электронов к активному центру [38] позволяли надеяться, что  $Ti^{3+}$  можно будет использовать в качестве катализатора-переносчика при амальгамном или электрохимическом восстановлении. Действительно, введение амальгамы натрия в эту систему позволило значительно увеличить выход  $N_2H_4$  и  $NH_3$  [39, 40], причем образование продуктов фиксации азота наблюдалось уже при  $20^\circ$ , тогда как в отсутствие амальгамы реакцию проводили при температурах выше  $80^\circ$ . Относительно медленное восстановление гидразина в этой системе и кинетика накопления аммиака свидетельствовали о том, что продукты фиксации образуются по параллельным маршрутам [40].

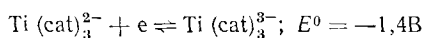
Результаты, полученные при амальгамном восстановлении азота, позволили перейти к его прямому электрохимическому восстановлению на ртутном катоде в той же системе [41]. При этом оказалось, что максимальный выход продуктов достигается при плотности тока  $0,5 \text{ mA/cm}^2$  или потенциале  $-1,86 \text{ V}$ , т. е. в условиях образования амальгамы натрия на электроде [42]. В области более положительных потенциалов скорость реакции в соответствии с теорией замедленного разряда экспоненциально снижалась с падением абсолютной величины потенциала, а при более катодных потенциалах затруднялась адсорбция заряженных частиц гидроксида. При замене ртутного катода на вращающийся медный амальгамированный электрод (3000 об/мин) реакция электровосстановления азота становилась селективной по гидразину. В работе [43] это объяснялось малыми временами контакта активированных частиц с поверхностью электрода, вследствие чего перенос шести электронов с образованием аммиака становился менее вероятным, чем четырехэлектронное восстановление азота до гидразина.

Исследование электрохимического поведения хлоридов  $Ti(III)$  и  $Ti(IV)$  в метаноле позволило найти условия, в которых раствор оставался гомогенным даже при относительно высокой щелочности (гуанидинный буфер,  $pK \ 13,6$ ) и  $Ti(IV)$  восстанавливался до  $Ti(III)$  [44]. Введение  $Mo(III)$  не нарушало гомогенности раствора. Образование  $N_2H_4$ , катализируемое этой системой, при электролизе в диафрагмированном



электролизере (катод-донная ртуть, давление азота 30 атм) начиналось при  $-1,6$  В, что соответствовало потенциалу полуволны восстановления  $Ti(IV) + e \rightarrow Ti(III)$ . Существенное влияние на скорость реакции оказывал состав среды [45, 46]. Возрастание концентрации щелочи в результате выделения водорода на катоде приводило к снижению скорости образования  $N_2H_4$ , которая, однако, снова возрастала до прежней величины при введении добавок воды. Предполагалось, что активными частицами при восстановлении азота были гетероядерные полимерные комплексы  $Ti(III)$  и  $Mo(III)$ ; кроме того, комплексы  $Ti(III)$  могли выполнять роль переносчиков электронов. Каталитическая система, содержащая компоненты в соотношении  $Ti/Mo=3$ , сохраняла активность в ходе электролиза более 14 ч.

Сходные результаты были получены при амальгамном восстановлении азота в системе  $Ti(III) - Mo(III) -$  пирокатехин ( $H_2 \cdot cat$ ) в водной среде [47]. Пирокатехин образует прочные комплексы с ионами титана, устойчивые в водных средах в широком интервале pH (от 5 до 13), которые обратимо реагируют на электроде:



Ионы молибдена также образуют с пирокатехином растворимые комплексы, состав которых зависит от pH среды и способа приготовления [48, 49]. Наиболее активную в фиксации азота систему можно получить, восстанавливая исходный раствор  $Ti_2(SO_4)_3$  и  $Na_2MoO_4$  при постепенном увеличении щелочности раствора от pH 3—4 до pH 7 в ходе электролиза в результате выделения водорода. В этих условиях по полярографическим данным восстановление  $Mo(VI) + e \rightarrow Mo(V)$  сопровождается димеризацией  $2Mo(V) \rightarrow [Mo(V)]_2$ . Ядерные пирокатехиновые комплексы  $Mo_2(V)$  восстанавливаются в условиях электролиза при контролируемом потенциале необратимо, образуя, по-видимому, полиядерные комплексы  $Mo(III)$ . Выход гидразина и аммиака в системе  $Ti(III) - Mo(III) -$  пирокатехин проходит через максимум при соотношении  $Ti/Mo=6$ . В отсутствие  $Ti(III)$  так же, как и во всех перечисленных системах,  $Mo(III)$  проявлял очень слабый каталитический эффект и позволял получить только следовые количества гидразина и аммиака.

Возможность электровосстановления азота в водных средах в присутствии комплексов молибдена впервые отмечалась в [50]. Однако эти данные, как и данные об амальгамном восстановлении азота в метанольных растворах, катализируемом карбопильными комплексами молибдена [51], были плохо воспроизводимыми, хотя сам факт образования гидразина не вызывал сомнения. Воспроизводимые результаты удалось получить при использовании в качестве катализатора комплексов  $Mo(III)$ , полученных восстановлением  $Mo(V)$  в щелочных метанольных растворах в присутствии ионов магния [52]. Электрохимическое [53—55] и кинетическое [53, 56] изучение этой системы показало, что в состав активной по отношению к азоту частицы входят  $Mo(III)$  и магний, каталитический комплекс функционирует в адсорбированном на поверхности амальгамы состоянии, однако катализатор достаточно быстро дезактивируется в ходе реакции. Единственным продуктом восстановления азота был гидразин.

Эти результаты послужили основой для поиска комплексов  $Mo(III)$ , способных прочно адсорбироваться на поверхности амальгамы за счет поверхностной активности лиганда. После испытания большого числа поверхностно-активных веществ (ПАВ) разной природы удалось наблюдать значительное и хорошо воспроизводимое увеличение каталитической активности  $Mo(III)$  в присутствии дипальмитоилфосфатидилхолина (ДПФХ) [57]. Особенностью строения молекул ДПФХ, относящегося к классу фосфолипидов, является сочетание гидрофобных «хвостов» — остатков пальмитиновой кислоты, с биполярной «головкой», включающей отрицательно заряженную фосфатную группу и положительно заряженную четвертичноаммониевую группу. Как следует из емкостных из-

мерений [58, 59], молекулы ДПФХ образуют адсорбционный слой на отрицательно заряженной поверхности ртутного электрода, ориентируясь в вертикальном положении «головкой» к поверхности и гидрофобными «хвостами» — к раствору. Предполагается [56], что активной частицей является биядерный комплекс  $\text{Mo}_2(\text{III})$ , стабилизированный в результате взаимодействия с фосфатными (или карбоксильными) группами адсорбированного ДПФХ. Одинаковая энергия активации ( $\sim 36$  кДж/моль) образования  $\text{N}_2\text{H}_4$  и  $\text{NH}_3$  показывает, что в параллельных реакциях, по которым образуются эти продукты, по-видимому, существует общая лимитирующая стадия. Такой стадией может быть перенос электронов от амальгамы к активному комплексу с образованием молибденового производного гидразина ( $\text{N}_2\text{H}_4^{2-}$ ). Этот процесс облегчается синхронным переносом протонов от растворителя через гидрофобный слой ДПФХ и образованием фрагмента  $\text{N}_2\text{H}_n^{(4-n)-}$ . При давлениях азота выше 50 атм, когда скорость образования  $\text{N}_2\text{H}_4$  и  $\text{NH}_3$  перестает зависеть от давления, выход продуктов в расчете на содержание натрия в амальгаме составляет  $\sim 2\%$ .

Дальнейшее совершенствование этой каталитической системы было достигнуто в результате введения третичных фосфинов, в присутствии которых значительный каталитический эффект наблюдался уже при атмосферном давлении азота [60]. Сокаталитический эффект фосфинов достигался только в присутствии фосфолипида; их совместное (синергическое) действие приводило к увеличению скорости реакции в  $10^3$  раз по сравнению со скоростью процесса в отсутствие фосфолипида, так что она практически совпадала со скоростью биологической фиксации азота (0,1—1 молекула  $\text{N}_2$  в 1 с на 1 активный центр). При давлении азота 50 атм концентрация  $\text{N}_2\text{H}_4$  достигала  $2,6 \cdot 10^{-2}$  моль/л, а выход на прореагировавший натрий в амальгаме составлял 20%.

В последнее время фиксацию азота в каталитической системе  $\text{Mo}(\text{III})$  — ДПФХ — фосфин удалось осуществить также в условиях электролиза на ртутном катоде [61]. Хотя структура этой многокомпонентной и наиболее активной из всех известных азотфиксирующих систем в деталях еще неясна, ее исследование методами циклической и переменноточковой вольтамперометрии [54, 55, 62] в известной степени проливает свет на функции отдельных компонентов. Так, было высказано предположение, что в адсорбционном слое имеются два вида комплексов  $\text{Mo}(\text{III})$ , один из которых, содержащий только молибден, связывает и активирует азот (активатор), но медленно обменивается электронами с электродом [62]. Второй из комплексов — молибденмагнелевый — не активирует азот, но быстро и обратимо обменивается электронами с электродом и активатором и, таким образом, может выполнять функции редокс-переносчика, необходимого для сопряжения электрохимической и химической стадий каталитического процесса. Из-за более сильных адсорбционных свойств переносчика его концентрация на поверхности амальгамы значительно превышает содержание активатора. Фосфолипид, координированный с активатором, увеличивает адсорбцию последнего и примерно выравнивает поверхностные концентрации обоих компонентов, поддерживая их в оптимальном для эффективного функционирования каталитической системы соотношении. Встраивание активатора в липидную пленку задает вполне определенное пространственное расположение активного центра относительно поверхности электрода или амальгамы и кроме того препятствует дезактивации катализатора в ходе реакции, как это наблюдается в системе без фосфолипида [53]. Координация с фосфинами увеличивает электроноакцепторные свойства переносчика (а, возможно, и активатора), что должно приводить к увеличению скорости переноса электрона от амальгамы на субстрат. В целом создание пространственно упорядоченной структуры активатор — переносчик — внешний источник электронов (амальгама или электрод) снижает энергетический барьер переноса электрона на координированную молекулу азота, в результате чего достигается каталитический эффект, сравнимый со скоростями ферментативного процесса.

Из других металлокомплексов, катализирующих электровосстановление азота в протонных средах (вода, смесь ТГФ —  $\text{CH}_3\text{OH}$ ), можно отметить кластеры  $[\text{Fe}_4\text{S}_4(\text{SPh})_4]^{2-}$  и  $[\text{Mo}_2\text{Fe}_6\text{S}_8(\text{SPh})_8]^{3-}$  [63]. Электролиз в присутствии этих комплексов при  $E = -1,7$  В, атмосферном давлении азота и  $20^\circ$  приводит к образованию  $\text{NH}_3$  с выходом по току 1,6%.

Можно также упомянуть работы по восстановлению  $\text{N}_2$  до  $\text{NH}_3$  в сернисто-кислых водных растворах в присутствии комплексов молибдена и хлорида цинка [64] и по прямому восстановлению  $\text{N}_2$  на железном катоде в щелочных растворах [65] с выходом аммиака по току, не превышающим 1%. Обнаружение малых количеств аммиака необходимо тщательно контролировать проведением параллельных опытов с инертным газом или  $^{15}\text{N}_2$ . Без такого контроля возможны ошибочные выводы о возможности восстановления азота в той или иной системе. Насколько вероятно опасность такой ошибки, демонстрирует работа [66], в которой путем проведения повторной проверки в атмосфере инертного газа было показано, что  $\text{NH}_3$ , обнаруженный при электрохимическом и фотоэлектрохимическом восстановлении азота на железном или полупроводниковом (GaP) катодах, образуется за счет восстановления примесей нитратов и нитритов в используемых реагентах. Поэтому восстановление азота, о котором сообщалось в работах [64, 65], где подобная проверка не проводилась, вызывает сомнения.

Основным недостатком всех известных на сегодняшний день электрохимических систем восстановления молекулярного азота является низкий выход по току аммиака и гидразина. Это связано с протеканием параллельной реакции выделения водорода, скорость которой существенно выше.

В целом работы по электрохимическому восстановлению азота в протонных средах представляют большой теоретический интерес и закладывают фундамент будущих технологий для получения  $\text{NH}_3$  и  $\text{N}_2\text{H}_4$  в мягких условиях. Нужно, однако, признать, что эти исследования еще не вышли за рамки чисто лабораторных методов.

Основой для разработки процесса восстановления азота в апротонных средах послужили открытые в 1964 г. Вольпиным и Шуром [67] системы, включающие сильный химический восстановитель (магний-, литий-, алюминийорганические соединения, литийалюминийгидрид, металлический магний) и соединение переходного металла, способное образовывать комплекс с молекулярным азотом. Конечными продуктами восстановления азота в этих системах являются соединения нитридного типа, при гидролизе которых можно получить аммиак. В присутствии апротонных кислот Льюиса количество образующегося связанного азота в десятки и сотни раз превышает количество использованного катализатора.

В работе [68] предложен ряд электрокаталитических систем, наиболее эффективная из которых позволяет получать около 3 молей аммиака на 1 моль соединения титана при продувании азота через ячейку с алюминиевым анодом и никромовым катодом, заполненную раствором нафталина, изопропилатов титана и алюминия в диметоксиэтаноле. Механизм реакции не был изучен, однако, предполагается, что нафталин выполняет функцию редокс-переносчика, изопропилат алюминия — роль кислоты Льюиса, а катализатором являются алкоксипроизводные  $\text{Ti(II)}$ .

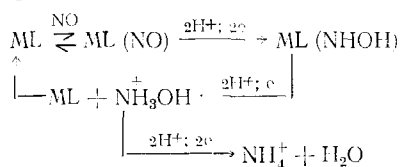
Принципиально новый подход к прямому получению из молекулярного азота азоторганических соединений, в частности ароматических аминов [67], предполагает либо внедрение азота по связи металл — арил, либо прямую нуклеофильную атаку азотного лиганда карбанионом с последующим восстановлением координированной с металлом группировки  $\text{ArN}=\text{N}$ . Посредством алкилирования и ацилирования азотного лиганда были получены устойчивые диазоалкановые, диазенидные и гидразидные производные, из которых различными деструктивными методами можно выделить свободные амины [69].

Деструктивное выделение замещенных гидразинов и аминов из гидрази- и диазенидокомплексов молибдена и вольфрама можно заменить

электровосстановлением этих комплексов на ртутном или платиновом катодах в апротонной среде, используя в качестве источника протонов следы воды в растворителе [70, 71]. При этом с выходом 60—70% были получены N-аминопиперидин [70] и 5-амино-4-цианопиразол [71]. При всей привлекательности такого подхода проблема создания непрерывного каталитического цикла получения аминов из молекулярного азота еще далека от своего решения. Основные трудности, которые предстоит преодолеть, связаны со значительным вкладом побочных реакций, а также со сложностью регенерации исходных комплексов и выделения целевых продуктов из реакционной смеси без разрушения каталитической системы.

Интерес к проблеме электрокаталитического восстановления NO связан с попыткой утилизации в мягких условиях окислов азота, содержащихся в отходящих газах многих химических производств. В отличие от известных способов гетерогенного восстановления NO с помощью  $H_2$ , CO или  $NH_3$  (см., например, [72]) электрохимическая утилизация NO не требует высоких давлений и температур. Известны успешные попытки как прямого электровосстановления NO, так и в присутствии металлокомплексов с образованием в качестве продуктов  $N_2O$ ,  $N_2$ ,  $NH_2OH$ ,  $N_2H_4$  и  $NH_3$  [72, 73].

В слабокислых водных растворах в присутствии комплексов переходных металлов ( $Fe^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$  и др.) с ЭДТА (этилендиаминтетраацетат) электровосстановление NO на полупроводниковом электроде GaAs сопровождается селективным образованием  $NH_3$  (степень конверсии 22—31%) при комнатной температуре и атмосферном давлении [74]. Близкие результаты получены на Pt-электроде ( $E = -1,8$  В) при использовании в качестве катализаторов комплексов  $FeL_3^{2+}$  (L-phen, bipy); конверсия NO в  $NH_3$  составляет 77—84% [75]. Наконец, при модифицированном фталоцианином кобальта стеклоуглеродном электроде селективность превращения NO в  $NH_3$  достигает 92% (выход по току 63%), тогда как на Pt-электроде, модифицированном редокс-катализатором  $Fe^{2+}$ -поли(4-винилпиридином), она не превышает 2% [76]. Это свидетельствует о том, что восстановление NO происходит по механизму скорее координационного, чем редокс-катализа. Можно думать, что координация NO с металлом сопровождается смещением электронной плотности на молекулу NO, в результате чего осуществляется ее активация и восстановление. Тогда схему катализируемого металлокомплексами (ML) восстановления NO до  $NH_3$  можно представить, например, следующим образом [75, 77]:



### 3. Восстановление соединений с тройными связями

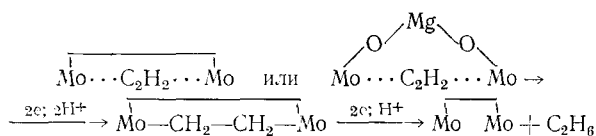
Реакции восстановления ацетилена, цианид-иона, нитрилов и изонитрилов целесообразно вынести в отдельный раздел, так как их часто рассматривают в качестве модельных реакций восстановления молекулярного азота, поскольку указанные субстраты изоэлектронны молекуле азота и преимущественно электрохимически неактивны.

В ряду соединений с кратными связями, восстановление которых катализируют комплексы Mo(III), ацетилен является наиболее удобным субстратом для изучения кинетики и механизма электрокаталитической реакции, так как образующиеся при этом углеводороды легко анализировать методом газовой хроматографии, а соотношение между продуктами весьма чувствительно к строению каталитически активной частицы. Цистеиновые комплексы Mo(III) в водных растворах (pH 8÷10) катализируют электровосстановление  $C_2H_2$  до этилена и этана в соотноше-

нии  $C_2H_4 : C_2H_6 = 0,8$ , причем в этой и других системах, которые будут рассмотрены ниже, этилен не восстанавливается и, таким образом, образование этана из ацетилена происходит без выхода этиленового производного из координационной сферы катализатора [78, 79].

Сходную каталитическую активность проявляют цитратные комплексы  $Mo(III)$  [80]. Предполагается [79, 80], что вакансия для координации  $C_2H_2$  освобождается в результате разрыва оксомостиковых связей между ионами  $Mo(III)$  в димерном комплексе, образующемся при восстановлении исходных цистеиновых или цитратных комплексов  $Mo(V)$ . Этот вывод хорошо согласуется с тем фактом, что прочный комплекс  $Na_2MoO_4$  (ЭДТА), в котором такого разрыва связей после восстановления  $Mo(VI)$  до  $Mo(III)$  не происходит, каталитически не активен [79]. Однако в результате замены оксомостиков на более лабильные сульфидные мостики в  $Na_2Mo_2O_7S$  (ЭДТА) или  $Na_2Mo_2O_7S_2$  (ЭДТА) разрыв мостиков снова становится возможным и появляется каталитическая активность. При этом повышается селективность по этану и достигаемое соотношение продуктов  $C_2H_4 : C_2H_6 = 0,2-0,3$  резко отличается от соотношения, характерного для цистеиновых и цитратных комплексов.

При введении в систему, содержащую цитратные комплексы  $Mo(III)$ , ионов магния выход продуктов реакции по току становится количественным и возрастает селективность по этану [80]. Это позволяет предположить, что сближение двух ионов  $Mo(III)$  в результате появления удлиненного мостика, образованного карбоксилатным бидентатным лигандом либо ионом магния, создаст возможность линейной координации  $C_2H_2$  между ионами молибдена, сходную с рассмотренной выше координацией азота, и благоприятствует более глубокому восстановлению ацетилена до этана через промежуточное димолибденовое производное:



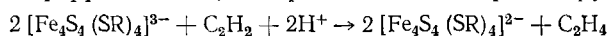
В продуктах амальгамного восстановления  $C_2H_2$  в присутствии цитратных комплексов  $Mo(III)$  и  $W(III)$  наряду с  $C_2H_4$  и  $C_2H_6$  наблюдались заметные количества метана, пропана и пропилена [81, 82]. Образование  $CH_4$  свидетельствует об увеличении времени жизни диметаллического этанового производного  $M=CH-CH=M$  благодаря снижению протонодонорных свойств среды, в результате чего становится возможным его дальнейшее восстановление с расщеплением углерод-углеродной связи [81]. Предполагается, что это расщепление сопровождается образованием карбеноидных интермедиатов типа  $M=CH_2$ , вторичные реакции которых с  $C_2H_2$  приводят к появлению в продуктах реакции пропана и пропилена [82].

Во всех перечисленных выше электрокаталитических системах скорость реакции экспоненциально зависела от потенциала катода и, таким образом, стадией, определяющей скорость, является перенос электрона от электрода к каталитически активной частице, содержащей координированную молекулу ацетилена. В отличие от этого в системе, включающей лироксатехниновые комплексы  $Ti(III)$  и  $Mo(III)$ , скорость реакции уже не зависела от потенциала катода и была примерно на порядок выше, чем в системе без  $Ti(III)$  [83]. Как и в случае амальгамного восстановления азота [47], предполагается, что  $Ti(cat)_3^{3-}$  выполняет роль катализатора-переносчика электронов от электрода к каталитически активной частице в объеме раствора.

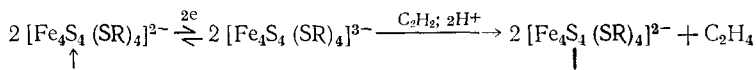
В работе [84] в качестве катализатора для электровосстановления  $C_2H_2$  использовали выделенный из нитрогеназы железомолибденовый кофактор. Основным продуктом электролиза на ртутном катоде в боратном буфере (рН 9,6) при  $E = -1,8$  В был  $C_2H_4$ , выход по току 2%. Нитрогеназа также катализировала эту реакцию, но только в присутствии аденозинтрифосфата и катализатора-переносчика метилвиологс-

на, так как прямому переносу электрона от электрода на активный центр фермента препятствовало его белковое окружение.

Стехиометрическая реакция восстановления  $C_2H_2$  до  $C_2H_4$  синтетическим аналогом ферредоксина, содержащим кластер со структурой кубана



где  $R=Ph$  или  $n-MeC_6H_4$  [85], была использована для создания электрокаталитического цикла, в котором восстановленную форму кластера постоянно регенерировали на ртутном катоде [86]:



К выводам о роли железосерных и железомолибденсерных кластеров в электрокаталитических реакциях нужно относиться с осторожностью, так как при их восстановлении возможна диссоциация или разложение кластера на низкомолекулярные фрагменты. В частности, в метанольных растворах  $FeCl_2$  (или  $FeCl_3$ ) и  $Li_2S$  амальгама натрия восстанавливает  $C_2H_2$  до  $C_2H_4$  и  $C_2H_6$  с активностью, близкой к активности кластера  $[Fe_4S_4(SBu)_4]^{2-}$ , который в условиях амальгамного восстановления разлагается [87].

Модификация поверхности электрода, изготовленного из полимерного нитрида серы  $(SN)_x$ , ионами молибдена (возможно, путем связывания их с поверхностными атомами серы) позволила получить электрод, на котором ацетилен селективно восстанавливался до этилена с количественным выходом по току и который обладает активностью, превышающей активность нитрогеназы [88].

Электрокаталитические системы на основе комплексов молибдена использовали также для восстановления других субстратов с тройными связями. Так, в присутствии цитратных комплексов  $Mo(III)$  на ртутном катоде при потенциале  $-1,8$  В цианид-ион восстанавливается до  $NH_3$  и  $CH_4$ ; кроме того, образуются в меньших количествах  $C_2$ - и  $C_3$ -углеводороды [89]. При восстановлении  $CH_3CN$  в этой же системе наряду с основными продуктами  $C_2H_6$  и  $NH_3$  найдены пропан, пропилен, что указывает на разрыв связи  $C-S$  в активированной молекуле  $CH_3CN$  с промежуточным образованием, по-видимому, карбеноидного фрагмента  $Mo=CH_2$  и ростом углеродной цепи при его взаимодействии со следующей молекулой  $CH_3CN$  [90]. Образования аминов в этих системах не наблюдалось.

Уже упоминавшиеся железосерные и железомолибденсерные кластеры в протонной среде катализируют восстановление метилизонитрила до  $CH_4$ ,  $C_2H_4$  и  $C_2H_6$ , а ацетонитрила — до  $C_2H_6$  и  $NH_3$  [91]. В тех же условиях азид-ион восстанавливается до  $N_2H_4$ ,  $NH_3$  и  $N_2$  [92], а из  $RN_3$  ( $R=CH_3$ ,  $HOCH_2$ ) образуются  $N_2H_4$ ,  $NH_3$ ,  $RNH_2$  [93]. Восстановление, в частности, можно проводить в водном боратном буферном растворе (рН 10) на химически модифицированном электроде, приготовленном осаждением кластера  $(Bu_4N)_3[Mo_2Fe_6S_8(SPh)_9]$  из ацетонитрильного раствора на поверхность электропроводящей подложки. Однако активность такого электрода со временем падает вследствие десорбции кластера с поверхности электрода [93].

#### 4. Восстановление оксидов углерода

Создание катализаторов низкотемпературного восстановления оксида и диоксида углерода имеет потенциально очень большое значение, так как по мере истощения запасов угля, нефти и природного газа окислы углерода могут стать источником сырья для синтеза различных органических соединений.

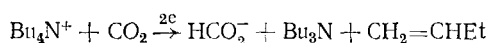
Вопросам координационной химии  $CO_2$ , его биологической, химической, фотохимической и электрохимической активации посвящен обзор [94]. Амальгамное или электрохимическое восстановление  $CO_2$  в отсутствие металлокомплексов в зависимости от условий (материал электро-

да, растворитель и т. д.) может приводить к различным продуктам типа формиата [95], оксалата [95, 96] и к ряду других органических соединений (тарtrat, гликолят и т. д.) [94].

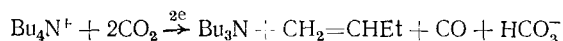
Чисто электрохимическое восстановление  $\text{CO}_2$  является энергоемким процессом, так как образование анион-радикала  $\text{CO}_2^{\cdot-}$ , который является первичным продуктом конверсии  $\text{CO}_2$ , осуществляется при потенциалах  $\sim -2$  В [94]. Ситуация может существенно измениться при использовании металлокомплексных катализаторов. Ранее уже упоминалась возможность вовлечения  $\text{CO}_2$  в электрокаталитическую реакцию карбоксилирования органических галогенидов [17]. Другой катализируемой металлокомплексами реакцией является восстановление  $\text{CO}_2$  до  $\text{CO}$ . В качестве катализаторов выступают тетраазамакроциклические комплексы кобальта [97] и никеля [98],  $\text{Re}(\text{bipy})(\text{CO})_3\text{Cl}$  [99],  $[\text{Ru}(\text{bipy})_2(\text{CO})_2]^{2+}$  [100],  $\text{RhL}_2\text{Cl}$  (где  $L$  — дифосфины) [101] и др. Реакцию проводят в водно-органической или водной средах при атмосферном или повышенном давлении  $\text{CO}_2$  на различных электродах (ртуть, стеклоуглерод, платина и др.). Продуктом восстановления является смесь  $\text{CO} + \text{H}_2$ , в оптимальных условиях выход  $\text{CO}$  по току достигает 90—100%. В щелочной среде наряду с  $\text{CO}$  образуется и формиат [100].

Электролиз проводят при потенциалах электровосстановления металлокомплексов. Во всех случаях эти потенциалы являются более катодными, чем термодинамические потенциалы восстановления  $\text{CO}_2$  в  $\text{CO}$  [94]. Металлокомплексы в течение длительного времени сохраняют свою каталитическую активность [98—101]. Предполагается [99], что в этой реакции они выполняют роль редокс-катализаторов. Можно, однако, думать, что, так как эта реакция фактически является обратной по отношению к катализируемой металлокомплексами реакции конверсии водяного газа ( $\text{CO} + \text{H}_2\text{O}$ ) [102], функция катализатора заключается не только в переносе электронов от электрода на молекулу  $\text{CO}_2$ , но и в предварительной координации и активации последнего. Отсутствие в продуктах формиата, по мнению авторов [99], свидетельствует о том, что при восстановлении металлокомплексов образования гидридных производных, способных восстанавливать  $\text{CO}_2$  до формиата, не происходит.

Электрогенерируемый из  $[\text{Rh}(\text{bipy})_2(\text{CF}_3\text{SO}_3)]^{2+}$  комплекс  $\text{Rh}(\text{bipy})_2^{+}$  в среде  $\text{MeCN}$  при потенциалах редокс-перехода  $\text{Rh}(\text{bipy})_2^{0/+}$  ( $E^0 = -1,55$  В) каталитически восстанавливает  $\text{CO}_2$  при атмосферном давлении до формиата с выходом по току 64% [103]. Образование продуктов описывается стехиометрической схемой с участием катионов фонового электролита  $\text{Bu}_4\text{N}^+$ :



В этой же работе показано, что в аналогичных условиях электрогенерируемый необратимым двухэлектронным восстановлением  $[\text{Ru}(\text{trpy}) \cdot (\text{dppe})\text{Cl}]^+$  (где  $\text{trpy}$  — 2,6-бис(2-пиридил)пиридин) комплекс  $\text{Ru}(\text{trpy})(\text{dppe})$  при  $E = -1,4$  В катализирует восстановление  $\text{CO}_2$  по стехиометрической схеме:



Предполагается, что каталитическая активность полипиридильных комплексов металлов обусловлена возможностью их электровосстановления, сопровождающегося выбросом анионов  $\text{CF}_3\text{SO}_3^-$  или  $\text{Cl}^-$ , и появлением в координационной сфере свободного места для связывания  $\text{CO}_2$ . Дальнейшее восстановление  $\text{CO}_2$  в координационной сфере приводит к продуктам, природа которых существенно зависит от основности интермедиатов восстановления  $\text{CO}_2$ . По-видимому, существенную роль в каталитической активности этих комплексов играют полипиридильные лиганды, выполняющие роль своеобразного «электронного резервуара» [103].

Обладающий кубановой структурой и моделирующий ферредоксин кластер  $[\text{Fe}_4\text{S}_4(\text{SR})_4]^{2-}$  (где  $\text{R} = \text{Ph}$ ,  $\text{PhCH}_2$ ) в среде ДМФА при  $E = -1,7 \div -2,0$  В катализирует электровосстановление  $\text{CO}_2$  на ртути с об-

разованием в качестве продуктов формата, оксалата и СО [104]. Те же продукты образуются и в некаталитической реакции электровосстановления  $\text{CO}_2$ , однако при значительно более катодных потенциалах ( $-2,4$  В). Кроме того, если некаталитическое восстановление  $\text{CO}_2$  приводит в основном к оксалату, то в каталитическом процессе главным продуктом является формиат (селективность до 93%). Варьируя состав электролита, можно направить процесс в сторону нужного продукта.

Итак, использование соединений переходных металлов, способных образовывать комплексы с  $\text{CO}_2$ , может обеспечить реализацию того или иного каталитического механизма восстановления. Более перспективным является восстановление  $\text{CO}_2$  до формальдегида, метанола, углеводородов, причем по ряду причин желательно проводить реакцию в протонных средах. В этом направлении сделаны лишь первые шаги. Так, было показано [105], что при катализируемом ионами  $\text{VO}^{2+}$  восстановлении  $\text{CO}_2$  амальгамой цинка в кислых водных растворах (рН 2,5) наряду с муравьиной кислотой образуются формальдегид, метанол и метан. В присутствии ионов титана амальгама алюминия в обычных условиях селективно восстанавливает  $\text{CO}_2$  только до  $\text{CH}_3\text{O}$  [106]. Реакция протекает в узком интервале значений рН вблизи 3,5; это позволило авторам [106] высказать предположение о том, что каталитически активная частица представляет собой ассоциат двух ионов титана.

Комплекс  $\text{Mo(III)}$  с пирокатехином катализирует электровосстановление  $\text{CO}_2$  на ртутном катоде до углеводородов  $\text{C}_1\text{—C}_3$  [107]. Восстановление проводили в водном буферном растворе (рН 7) в режиме гальваностатического электролиза ( $i = 7$  мА/см<sup>2</sup>). Реакция сопровождается сильным выделением водорода, и суммарный выход углеводородов не превышает 0,2%. Интересно, что образования кислородсодержащих продуктов восстановления двуокиси углерода ( $\text{CO}$ ,  $\text{CH}_3\text{O}$ ,  $\text{HCO}_2\text{H}$  и  $\text{CH}_3\text{OH}$ ) не наблюдалось и скорость реакции возрастала в 5 раз при введении в систему  $\text{Ti(cat)}_3^{3-}$ , который сам неактивен по отношению к  $\text{CO}_2$ . Предполагается, что восстановление  $\text{CO}_2$  протекает в координационной сфере  $\text{Mo(III)}$  по механизму внутрисферного катализа без выхода в объем промежуточных продуктов. Эта система интересна еще тем, что в ней наряду с внутрисферным осуществляется и внешнесферный редокс-катализ, так как  $\text{Ti(cat)}_3^{3-}$  выполняет функцию переносчика электронов от катода [47, 83]. Образование углеводородов  $\text{C}_1\text{—C}_3$  наблюдалось также при катализируемом  $[\text{Fe}_4\text{S}_4(\text{SR})_4]^{2-}$  восстановлении  $\text{CO}_2$  [104].

Другими классами комплексов переходных металлов, катализирующих электровосстановление  $\text{CO}_2$ , являются металлофталоцианины и металлопорфирины. Этот вопрос более подробно рассматривается в [3]. Основными продуктами восстановления являются щавелевая и глюконовая кислоты. Можно также упомянуть работу [108], в которой было показано, что  $\text{VO(асас)}_2$  в ацетонитриле катализирует электровосстановление  $\text{CO}_2$  при потенциалах генерирования соответствующего комплекса  $\text{V(II)}$ , однако продукты восстановления не были идентифицированы.

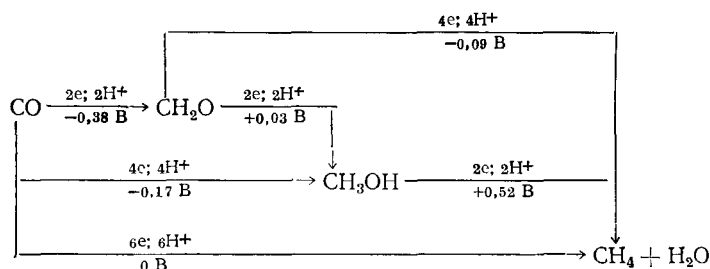
Таким образом, возможность образования комплексов  $\text{CO}_2$  с соединениями переходных металлов и возможность внутрисферного переноса электрона на координированную молекулу  $\text{CO}_2$  при значительно более анодных потенциалах, чем чисто электрохимическое восстановление, свидетельствуют о перспективности МКЭ в различных реакциях конверсии диоксида углерода.

Вовлечение оксида углерода в каталитические реакции синтеза органических соединений уже давно нашло промышленное применение. Достаточно указать на процессы получения синтина по реакции Фишера — Тропша, карбонилирования метанола с получением уксусной кислоты, конверсии водяного газа и т. д. [2]. В то же время реакции электрохимической конверсии СО начали изучать сравнительно недавно. Обусловлено это тем, что электровосстановление оксида углерода происходит при крайне отрицательных потенциалах, так как термодинамика данного процесса чаще всего определяется, по-видимому, потенциалом восстановления СО до анион-радикала  $\text{CO}^{\cdot -}$ . Так, химически восстановить СО



можно лишь сплавом Na — K в ТГФ [109]. При этом в качестве конечных продуктов после гидролиза реакционной смеси образуются анионы гликолевой и щавелевой кислот, а также  $C_3O_3^{2-}$ . Электровосстановление CO при давлениях несколько сот атмосфер на стальном катоде в режиме гальваностатического электролиза приводит к получению квадратной кислоты  $C_4O_4H_2$  [110]. Наконец, в жидком аммиаке ( $-50^\circ$ ) в присутствии 0,1 М KI оксид углерода восстанавливается на различных катодах при потенциалах, близких к потенциалам генерирования сольватированного электрона ( $e_s^-$ ) [111]. Однако попытка препаративного электровосстановления CO в этих условиях не дала положительного результата. Лишь восстановление CO электрогенерируемыми  $e_s^-$  приводит к получению димерных анионов  $C_2O_2^{2-}$ , выпадающих в виде осадка соли  $K_2C_2O_2$ .

Переход к многоэлектронным реакциям должен существенно улучшить энергетику восстановления оксида углерода. Термодинамика восстановления CO до наиболее простых органических соединений подтверждает это.

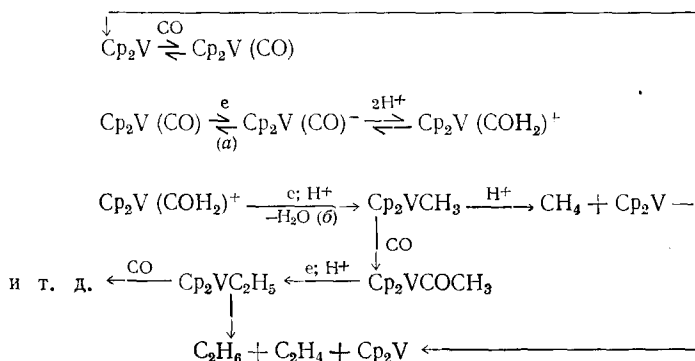


Несмотря на благоприятную термодинамику, прямое амальгамное или электрохимическое восстановление CO на ртутном катоде невозможно, по-видимому, в силу кинетических ограничений. Картина существенно меняется при координации CO с комплексами переходных металлов, т. е. в условиях координационного электрокатализа, когда восстановлению подвергается комплекс катализатор — субстрат с активированной молекулой CO.

Впервые плодотворность такого подхода была продемонстрирована на примере катализируемого ванадоценом амальгамного восстановления CO с образованием углеводородов  $C_1—C_4$  [112—116]. Было показано [112, 113], что  $Sr_2V$  уже при комнатной температуре и атмосферном давлении CO в среде апротонных растворителей (ДМФА, ТГФ и др.), содержащих в качестве донора протонов диэтилбарбитуровую кислоту или фенол, эффективно катализирует восстановление CO амальгамой натрия. В качестве основного продукта образуется метан (85—95%), остальная часть приходится главным образом на насыщенные углеводороды  $C_2—C_4$ . В оптимальных условиях образуется более 100 молекул углеводородов на молекулу катализатора, а периодическое введение в систему расходуемых реагентов (амальгама, CO и донор протонов) позволяет реализовать непрерывный процесс [112]. Эта реакция является своеобразным электрохимическим аналогом синтеза Фишера — Тропша, она протекает с участием адсорбированного катализатора и характеризуется переносом первого электрона на молекулу координированного субстрата в направлении против перепада стандартного потенциала, так как  $E^\circ[Sr_2V(CO)^{9-}] = -2,3\text{ B}$ , а потенциал амальгамы составляет  $\sim -2,1\text{ B}$  [114]. Отметим, что это первый известный нам случай эндоэргического переноса электрона [6] в МКЭ, доказанный экспериментально. Ванадоцен катализирует также выделение кислорода, в результате чего выход углеводородов по току не превышает 10% [114].

Обе реакции (восстановление CO и выделение  $H_2$ ) протекают в адсорбционном слое без выхода промежуточных продуктов восстановления в объем раствора, и их кинетические закономерности описываются с учетом не объемной, а поверхностной концентрации катализатора. Восстановление CO происходит при потенциалах, недостаточных для промежуточного образования гидрида  $Sr_2VH^-$ , что позволяет исключить возможный

гидридный механизм восстановления СО и объясняет отсутствие в продуктах реакции  $\text{CH}_2\text{O}$  и  $\text{CH}_3\text{OH}$  [113, 114]. Наконец, образование углеводородов  $\text{C}_2\text{—C}_4$ , как и наращивание углеводородной цепи в синтезе Фишера — Тропша, происходит путем внедрения СО по связи металл — алкил в промежуточно образующихся алкильных комплексах  $\text{Cr}_2\text{V—Alk}$  [115], что в очередной раз свидетельствует о сохранении общих закономерностей МКК в электрокатализе. Каталитический цикл катализируемого ванадоцем электровосстановления СО можно представить схемой [115, 116]:



Стадия (а) является эндоэргической и протекает благодаря наличию в цикле быстрой и необратимой стадии (б), в которой происходит разрыв связи С—О.

Эффективность металлокомплексных электрокаталитических систем существенно зависит от стабильности катализатора. Так, наряду с ванадоцем другие электрогенерируемые металлоцены V6 и VI6 подгрупп тоже катализируют электровосстановление СО в содержащих доноры протонов апротонных растворителях, однако каталитическая активность систем на их основе достаточно быстро падает до нуля [117]. Это обусловлено метастабильностью ответственных за координацию с СО комплексов  $\text{Cr}_2\text{M}$  ( $\text{M}=\text{Nb}, \text{Mo}, \text{W}$ ).

Преимущество применения электрокаталитических реакций в теоретических исследованиях заключается в возможности использования электрохимических методов их изучения. На примере катализируемой металлоценодихлоридами реакции электровосстановления СО методами электрохимии удалось не только идентифицировать первичные продукты взаимодействия катализатора с СО и сделать вывод о природе каталитической активности частицы, но и выяснить причину различий в каталитической активности комплексов  $\text{Cr}_2\text{MCl}$  ( $\text{M}=\text{Ti}, \text{V}, \text{Nb}, \text{Mo}, \text{W}$ ), которая заключается в различной стабильности ответственных за координацию с СО металлоценов или их катионов, также охарактеризовать кинетическую и термодинамическую области их устойчивости [117, 118]. Термодинамическая область устойчивости катализаторов — важный фактор, который следует учитывать при разработке металлокомплексных электрохимических систем. Без его учета можно перевосстановить или, наоборот, окислить катализатор, в результате чего изменится электроинная конфигурация входящего в него металла, которая может оказаться неблагоприятной для координации субстрата, так что катализатор теряет свою активность. В этой связи заслуживают внимания работы [119—121], в которых на примере сэндвичевых и клиносэндвичевых металлокомплексов, каталитически активных в многочисленных реакциях [67, 122], была показана возможность прогнозирования областей термодинамической устойчивости нейтральных и ионных металлокомплексов по табличным значениям потенциалов ионизации соответствующих металлов.

Электровосстановление СО до углеводородов с образованием  $\text{C}_1\text{—C}_3$  можно осуществить и в водных растворах ( $6 < \text{pH} < 13$ ) при использовании в качестве катализатора адсорбированного на Hg-катоде пирокате-

хинового комплекса  $\text{Mo(III)}$  [123]. Как и в неводных средах, основным продуктом является метан (80—90%), а суммарный выход углеводородов по току составляет доли процента, так как основное количество электричества расходуется на параллельную реакцию выделения  $\text{H}_2$ , катализируемую теми же комплексами  $\text{Mo(III)}$ . Эффективность этой системы значительно возрастает при введении в ее состав  $\text{Ti(cat)}_3^{3-}$ , что проявляется в увеличении скорости реакции и повышении выхода углеводородов по току до 15% [124]. На основании кинетического и электрохимического исследования этой системы был сделан вывод, что каталитической по отношению к  $\text{CO}$  частицей является карбонильный комплекс  $\text{Mo(III)}$ , а обратимая пара  $\text{Ti(cat)}_3^{2-/3-}$  выступает в роли редокс-катализатора. Таким образом, при введении в систему редокс-катализатора появляется возможность переноса электрона и на комплексы  $\text{Mo(III)}$ , активирующие молекулу  $\text{CO}$ , но не имеющие непосредственного контакта с электродом, в результате чего брутто-скорость реакции возрастает. Это прекрасный пример сочетания координационного (активация и внутрисферное восстановление  $\text{CO}$  на комплексе  $\text{Mo(III)}$ ) и редокс-катализа (перенос электронов комплексом  $\text{Ti(cat)}_3^{3-}$  на карбонильный комплекс  $\text{Mo(III)}$ ), которое приводит к повышению каталитической эффективности системы.

Электрокаталитическое восстановление  $\text{CO}$  металлокомплексами может давать не только углеводороды, но и кислородсодержащие продукты. При комнатной температуре и атмосферном давлении  $\text{CO}$  в водных растворах ( $\text{pH}$  3,5) селективно восстанавливается до метанола на  $\text{Pt}$ -электроде, модифицированном комплексом  $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]\text{Fe}^{\text{II}}\text{K}_2$  (А), при  $E = -0,9$  В [125—127]. Образование метанола происходит и на неполяризуемом катоде и сопровождается окислением (А) в  $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]\text{Fe}^{\text{III}}\text{K}$  (Б). Предполагается, что активация молекулы  $\text{CO}$  происходит в результате вхождения ее в координационную сферу аниона  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$  с вытеснением  $\text{CN}^-$  и образованием  $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{CO}]^{3-}$ , а дальнейшее восстановление  $\text{CO}$  в  $\text{MeOH}$  осуществляется по механизму редокс-катализа (катализатор — редокс-пара (А)/(Б) [125, 126]).

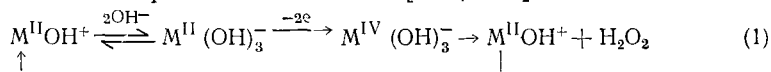
Данных по катализируемому металлокомплексами электроокислению  $\text{CO}$  относительно мало. Можно упомянуть лишь работу [128], где показано, что в водном растворе  $\text{HX}$  ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ) комплекс  $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{X}_2]$  катализирует окисление  $\text{CO}$  до  $\text{CO}_2$  на стеклоуглероде при потенциалах  $\sim 0,4$  В. Эта реакция рассматривается как перспективная для использования в топливных элементах.

## 5. Окисление воды и органических соединений

Окисление воды до кислорода является сложным многоэлектронным процессом, что выдвигает определенные требования к металлокомплексным катализаторам этой реакции, весьма сходные с требованиями, предъявляемыми к катализаторам восстановления азота: необходимо, чтобы металлокомплекс был способен «переключать» реакцию с термодинамически невыгодного одноэлектронного механизма на более выгодный многоэлектронный [129—131]. Лишь в этом случае термодинамика суммарного процесса образования кислорода становится достаточно благоприятной. По аналогии с природным фотосинтезом предполагают [129], что металлокомплекс должен представлять собой двух- или четырехъядерный кластер, каждый атом которого способен акцептировать соответственно два или один электрон, причем обратимо, так как только в этом случае можно достигнуть эффективной работы катализатора. Возможно использование и моноядерных комплексов, однако в этом случае окисление воды будет происходить через промежуточное образование перекисного производного, и то лишь в том случае, если атом металла в комплексе способен изменять свою валентность на две единицы.

Использование таких подходов [132, 133], показало, что простые гидроксокомплексы  $\text{Fe(II)}$  и  $\text{Co(II)}$  являются эффективными катализаторами электроокисления воды. Это обусловлено способностью металлов

изменять свою валентность на две единицы с образованием высокорекционноспособных комплексов  $M(IV)$ , окисляющих воду до перекиси, которая в этих условиях быстро окисляется или каталитически разлагается на электроде, давая кислород. Механизм электрокаталитического окисления воды с участием гидроксокомплексов железа и кобальта ( $MOH^+$ ) может быть представлен схемой [132, 133]:



Каталитический процесс имеет, по-видимому, смешанный объемно-поверхностный характер, хотя появление каталитической волны окисления на вольтамперограммах уже при концентрациях  $Fe^{2+}$  и  $Co^{2+}$  в пределах  $10^{-8}$ — $10^{-6}$  моль/л свидетельствует о существенном вкладе объемного процесса [132].

Разработка катализаторов окисления воды имеет важное значение и с точки зрения решения проблемы ее фотокаталитического окисления. В частности, с использованием гидроксокомплексов железа и кобальта были разработаны одни из первых фотокаталитических систем окисления воды под действием видимого света с высокими квантовыми выходами [134, 135]. На основании детального кинетического исследования был сделан вывод [136—139] о более сложном, чем представленный брутто-уравнением (1), механизме каталитического действия гидроксокомплексов в реакциях окисления воды одноэлектронными окислителями.

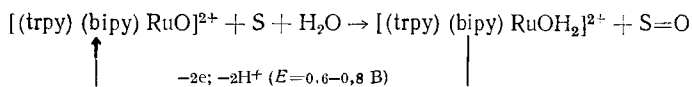
В последующих работах, авторы которых пытались использовать в качестве гомогенных катализаторов электрохимического и химического окисления воды комплексы тех же переходных металлов, но с другими лигандами, высокая активность даже следовых количеств гидроксокомплексов привела, на наш взгляд, к ошибочной интерпретации полученных данных. Так, в работе [140] был сделан вывод, что гипотетический комплекс  $[Fe(bipy)_2(bipyH)OH]^+$  является катализатором электроокисления воды. При этом, однако, не учитывалось, что в щелочных средах исходный комплекс  $Fe(bipy)_3^{2+}$  гидролизуетсся с образованием вполне достаточных для появления каталитического эффекта количеств  $FeOH^+$  [132]. Аналогичная ошибка, вероятнее всего, была допущена и авторами [141, 142] при изучении химического окисления воды одноэлектронными окислителями. Использованные ими в качестве «катализаторов» растворы комплексов железа и кобальта с различными лигандами практически всегда либо содержат следовые количества соответствующих гидроксокомплексов, либо гидролизуются с их образованием. По данным работ [143, 144] этих количеств вполне достаточно для наблюдаемого в [141, 142] каталитического эффекта.

Сообщается [145, 146], что биядерный комплекс  $[(bipy)_2(H_2O)Ru^{III} \cdot ORu^{III}(H_2O)(bipy)_2]^{4+}$  (В) при электрохимическом четырехэлектронном окислении до  $[(bipy)_2(O)Ru^VORu^V(O)(bipy)_2]^{4+}$  в кислой среде окисляет воду до кислорода. Авторы, однако, отмечают, что исходный комплекс в ходе каталитической реакции разрушается. Вполне возможно, что в ходе разрушения происходит образование комплекса  $RuO_2 \cdot xH_2O$ , который, как известно [147], в кислой среде эффективно катализирует химическое и электрохимическое окисление воды до кислорода. Кроме того, комплекс (В) катализирует реакции химического или электрохимического окисления  $Cl^-$  в  $Cl_2$  [148, 149]. Это, в частности, послужило причиной ошибочного вывода [145] о каталитической активности димера (В) в реакции электроокисления воды, так как в растворе электролита присутствовали следовые количества ионов  $Cl^-$ .

Таким образом, несмотря на некоторые успехи, связанные с обнаружением каталитической активности гидроксокомплексов  $Fe(II)$  и  $Co(II)$  [132, 133], проблема разработки металлокомплексных катализаторов электроокисления воды еще далека от своего решения.

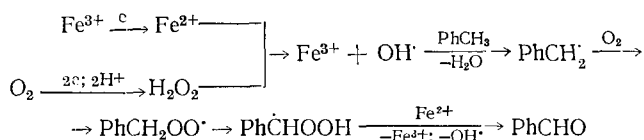
Органические соединения могут быть окислены с участием ряда ионов переходных металлов в высших степенях окисления ( $Co^{3+}$ ,  $Ce^{4+}$ ,

$\text{MnO}_4^-$ ,  $\text{Mn}^{3+}$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ ,  $\text{Ti}^{3+}$ ). Некоторые из этих реакций можно использовать для создания электрокаталитического цикла, в котором ион переходного металла регенерируют в исходное состояние путем окисления на аноде. Далеко не всегда регенерацию окислителей удобно проводить в присутствии субстрата, и нередко эту операцию выполняют в отдельном электролизере, а затем окисляют субстрат в другом реакторе. Анализ реакций с использованием электрохимически генерируемых окислителей выходит за рамки данного обзора. Необходимые сведения по этому вопросу можно почерпнуть из монографии [150] и обзора [151]. Остановимся лишь на двух примерах использования металлокомплексов в реакциях окисления. Один из них относится к применению полипиридинных комплексов  $\text{Ru(IV)}$  в качестве катализаторов-переносчиков для окисления органических соединений (S) [152] по схеме:

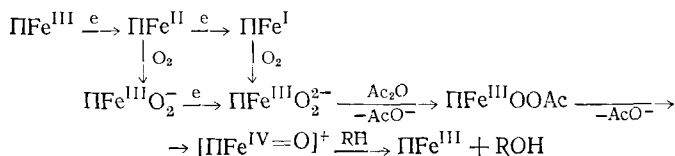


Окисление проводят в диафрагменном электролизере на аноде из стеклоглерода в фосфатном (pH 7) или боратном (pH 9) буферных растворах при концентрации металлокомплекса  $\sim 10^{-3}$  моль/л. В этих условиях удается окислить пропанол-2 до ацетона, толуол до бензойной кислоты, *n*-ксилол до терефталевой кислоты, а циклогексен через промежуточное образование циклогексанона-2 до *n*-бензохинона. Окисление можно проводить с использованием не только растворенного, но и предварительно иммобилизованного на поверхности анода металлокомплекса [153].

Второй пример относится к катодным реакциям активации кислорода с участием металлокомплексов или ионов переходных металлов. Такую активацию можно осуществить, восстанавливая кислород до перекиси водорода и генерируя из нее радикал  $\text{OH}^\cdot$  по реакции  $\text{H}_2\text{O}_2$  с ионами  $\text{Fe}^{2+}$  (реактив Фентона). По такому принципу были построены электрокаталитические системы окисления полиметилированных бензолов до соответствующих альдегидов [154], а также алифатических углеводородов  $\text{C}_5 - \text{C}_{30}$  и 3-метилпентана до кетонов [155]. Электролиз проводят в солянокислых водных растворах на ртутном катоде при насыщении раствора кислородом. Предполагается следующий механизм каталитического цикла [154]:



Электрохимическую активацию кислорода в реакциях окисления углеводородов удалось осуществить также путем переноса электронов к железопорфириновому комплексу, нанесенному на поверхность графитового электрода [156]. Электрод пропитывали бензольным раствором железотетрафенилпорфиринахлорида и высушивали в вакууме. Гексан и 1,2-диметилциклогексан окисляли в режиме потенциостатического электролиза при  $E = -1.5 \text{ В}$  в среде  $\text{MeCN}$ , содержащего 10% углеводорода и  $5 \cdot 10^{-2}$  моль/л  $\text{As}_2\text{O}_3$  в соответствующие гексанола. Выход спирта по току составлял 7%. В ходе электролиза система теряла активность и через 2 ч реакция полностью прекращалась вследствие смывания порфирина-та железа с катода. Предполагается, что окисление углеводородов (RH) на таком электроде описывается следующей последовательностью реакций (П — порфирин):



В качестве окисляющего углеводород агента выступает оксокомплекс  $[\text{PFe}^{\text{IV}}=\text{O}]^+$ . В целом каталитический цикл можно рассматривать как электрохимическую модель цитохрома P-450.

\*       \*

\*

Таким образом, использование металлокомплексов для катализа электродных процессов позволяет снизить энергозатраты и обеспечить протекание электрохимических реакций тех субстратов, которые электрохимически неактивны или разряжаются на электродах с высоким перенапряжением. Перспективными для практического использования, в частности для обеззараживания сточных вод, содержащих токсичные органические галогениды, и решения некоторых вопросов тонкого органического синтеза, в том числе получения карбоновых кислот из алкил- и арилгалогенидов и диоксида углерода, являются катализируемые металлокомплексами реакции восстановительного дегалогенирования. Успешная разработка катализаторов электровосстановления азота и оксида углерода, позволяющих восстанавливать эти субстраты при невысоких катодных потенциалах и тем самым увеличить выход продуктов по току, позволит рассчитывать на принципиально новые возможности электросинтеза гидразина из  $\text{N}_2$  и органических соединений из  $\text{CO}$  (т. е. из нетрадиционного для электрохимии сырья) при низких давлениях и температурах. Представляется перспективным применение металлокомплексов для катализа электродных процессов в фотоэлектрохимических преобразователях солнечной энергии (катализаторы окисления воды) и источниках тока (катализаторы восстановления  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$ , а также окисления алканов и  $\text{CO}$ ), хотя следует признать, что разработка катализаторов для этих процессов пока еще не вышла за рамки лабораторных исследований.

Результаты, приведенные в данном обзоре, демонстрируют лишь небольшую часть тех возможностей, которые открываются перед металлокомплексным электрокатализом при умелом сочетании принципов электрохимии, гомогенной и гетерогенной катализа совместно с представлениями современной неорганической и металлоорганической химии. Можно надеяться, что развитие этого безусловно перспективного направления приведет к обнаружению многих принципиально новых каталитических превращений и, возможно, послужит созданию новых промышленных процессов.

---

За время подготовки настоящего обзора резко возросло число работ по электрокаталитическому восстановлению  $\text{CO}_2$  в  $\text{CO}$ . В качестве катализаторов в среде  $\text{MeCN}$  в присутствии различных доноров протонов используют комплексы  $\{\text{Pd}[\text{PhP}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2)_2]\text{R}_3\text{P}\}^{2+}$  (где  $\text{R} = \text{MeO}$ ,  $\text{Et}$ ,  $\text{Ph}$ ,  $\text{CH}_2\text{OH}$ ) [157],  $\text{Ni}(\text{dipy})_3^{2+}$ ,  $\text{Ni}(\text{dppe})_3^{2+}$  [158],  $\text{Re}(\text{CO})_3\text{LCl}$  (где  $\text{L} = \text{dipy}$  и его замещенные производные) [159—162],  $\text{Ni}(\text{teta})^+$ ,  $\text{Co}(\text{salen})$  [163]. Существенно большее внимание в этих работах уделено электроаналитическому изучению механизма каталитического действия металлокомплексов. В частности, в [157] показано, что ключевой стадией электрокаталитического цикла является внедрение  $\text{CO}_2$  по связи  $\text{Pd}-\text{H}$  в промежуточно образующемся при электровосстановлении гидридном комплексе. Отмечается [159, 161, 162], что эффективность каталитического действия и устойчивость комплексов, закрепленных на электродах-подложках методами электрополимеризации, внедрения в полимерную матрицу и т. д., существенно возрастает. Электроды, модифицированные нерастворимой пленкой  $\text{K}_2\text{Fe}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ , катализируют восстановление  $\text{CO}_2$  и  $\text{CO}$  до метанола в водной среде в присутствии водорастворимых комплексов железа, никеля, кобальта и хрома [164, 165]. В среде  $\text{MeCN}$  в присутствии в качестве доноров протонов  $\text{Me}_2\text{H}_2\text{N}^+$  или  $\text{PhOH}$  комплекс  $\text{Ru}(\text{dipy})_2(\text{CO})_2^{2+}$  катализирует вос-

становление  $\text{CO}_2$  селективно до  $\text{HCOO}^-$  [166]. Отдельные примеры по катализу реакций восстановления  $\text{CO}_2$ , а также дегалогенирования  $\text{RX}$  фосфиновыми, полипиридилными и макроциклическими комплексами никеля, можно найти в [167].

Показана принципиальная возможность восстановления азота путем протонирования комплекса  $[\text{W}(\text{N}_2)_2(\text{dppr})_2]$  *n*-толуолсульфокислотой в среде ТГФ с последующим электровосстановлением образующегося гидрозида-катиона  $[\text{W}(\text{NNH}_2)(n\text{-MeC}_6\text{H}_4\text{SO}_3)(\text{dppr})]^+$  в атмосфере  $\text{N}_2$  с образованием  $\text{NH}_3$  и регенерацией исходного диазотного комплекса [168, 169]. Продукты восстановления  $\text{Cr}_2\text{TiCl}_2$  в среде ТГФ и  $\text{MeOH}$  катализируют электровосстановление  $\text{N}_2$  до  $\text{NH}_3$  [170]. Выход аммиака по току не превышает 1,5%, и результаты не подтверждены холостыми опытами (в атмосфере аргона) и опытами с использованием  $^{15}\text{N}_2$ .

В водной среде макроциклические комплексы кобальта и никеля катализируют электровосстановление  $\text{NO}_3^-$  в гидроксиламин [171], а водорастворимые порфирилаты железа — восстановление  $\text{NO}_2^-$  в  $\text{N}_2\text{O}$ ,  $\text{NH}_3$  и  $\text{NH}_2\text{OH}$  [172, 173]; в качестве промежуточного продукта последней реакции предполагается нитрозильный комплекс  $[\text{Fe}(\text{NO})\text{P}]$  [173].

Обзор [174] посвящен рассмотрению реакций электроокисления органических соединений,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Cl}^-$ , а также восстановлению  $\text{NO}_2^-$ , катализируемых полипиридилными комплексами рутения и осмия. В обзорах [175—177] рассмотрены работы по использованию металлокомплексов в качестве редокс-переносчиков.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Мастерс М. Гомогенный катализ переходными металлами. М.: Мир, 1983.
2. Хенрици-Оливэ Г., Оливэ С. Координация и катализ. М.: Мир, 1980.
3. Тарасевич М. Р., Радюшкина К. А. Катализ и электрокатализ металлопорфиринами. М.: Наука, 1982.
4. Электрохимия органических соединений/Под ред. Байзера М. М.: Мир, 1976.
5. Andrieux C. P., Dumas-Bouchiat J.-M., Saveant J. M.//J. Electroanal. Chem. 1978. V. 87. P. 39.
6. Мийрановский В. Г.//Электросинтез мономеров. М.: Наука, 1980. С. 244.
7. Murray R. W.//Acc. Chem. Res. 1980. V. 13. P. 135.
8. Ярополов А. И., Березин И. В.//Успехи химии. 1985. Т. 54. С. 1448.
9. Troupel M., Robin J., Sibille S. et al.//J. Chem. Res. Synop. 1980. P. 26.
10. Sibille S., Folest J. C., Coulombeix J. et al.//Ibid. 1980. P. 268.
11. Troupel M., Robin J., Sibille S. et al.//Ibid. 1980. P. 24.
12. Sock O., Troupel M., Perichon J. et al.//J. Electroanal. Chem. 1985. V. 183. P. 237.
13. Schiavon G., Bontempelli G., Corain B.//J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1981. P. 1074.
14. Bontempelli G., Daniele S., Fiorani M.//Z. Electroanal. Chem. 1984. V. 160. P. 249.
15. Sohranko J. A., Eisenberg R., Kampmeier J. A.//J. Amer. Chem. Soc. 1979. V. 101. P. 1042.
16. Troupel M., Robin J., Meyer G., Perichon J.//Nouv. J. Chim. 1985. V. 9. P. 487.
17. Fauvarque J. F., Juttland A., Chevrot C. et al.//Заявка 2530266 Франция//РЖХим. 1985. 1J1329.
18. Becker J. Y., Kerr J. B., Pletcher D., Rosas R.//J. Electroanal. Chem. 1981. V. 117. P. 87.
19. Gosden C., Kerr J. B., Pletcher D., Rosas R.//Ibid. 1981. V. 117. P. 101.
20. Gosden C., Kerr J. B., Pletcher D., Rosas R.//Ibid. 1981. V. 117. P. 135.
21. Olson D. C., Vasilevskis J.//Inorg. Chem. 1969. V. 8. P. 1611.
22. Paxeddu A., Costa G., Marsich N.//J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1980. P. 1485.
23. Folest J. C., Duprilot J. M., Perichon J. et al.//Tetrahedron Lett. 1985. V. 26. P. 2633.
24. Le Hoang M. D., Robin Y., Devynck J. et al.//J. Organomet. Chem. 1981. V. 222. P. 311.
25. Ruhe A., Walder L., Scheffold R.//Helv. chim. acta. 1985. B. 68. S. 1301.
26. Healy K. P., Pletcher D.//J. Organomet. Chem. 1978. V. 161. P. 109.
27. Healy K. P., Pletcher D.//Ibid. 1980. V. 186. P. 401.
28. Margel S., Anson F. S.//J. Electrochem. Soc. 1978. V. 125. P. 241.
29. Margel S., Anson F. S.//Ibid. 1978. V. 125. P. 1232.
30. Rusting J. F., Kaman G. N.//J. Electroanal. Chem. 1985. V. 187. P. 355.
31. Bontempelli H., Daniele S., Fiorani M.//Ann. chim. (Ital.). 1985. V. 75. P. 19.
32. Smith W. H., Huo Y.-M.//J. Electroanal. Chem. 1985. V. 188. P. 189.
33. Hall J. L., Geer R. D., Jennings P. W.//J. Org. Chem. 1976. V. 41. P. 719.
34. Hall J. L., Geer R. D., Jennings P. W.//Ibid. 1978. V. 43. P. 4364.
35. Wolf R., Steekhan E.//J. Electroanal. Chem. 1981. V. 130. P. 367.
36. Tanaka H.//Юки госэй катаку кёкайси. J. Synth. Org. Chem. Jap. 1985. V. 43. P. 511.
37. Шилов А. Е.//Новое в химической фиксации азота. М.: Мир, 1983. С. 132.

38. Denisov N. T., Shilov A. E., Shuvalova N. I., Panova T. P.//React. Kinet. Catal. Lett. 1975. V. 2. P. 237.
39. Ефимов О. Н., Брикентштейн А. А., Шилов А. Е., Синельникова В. П. А. с. 535210 СССР//Б. И. 1976. № 42. С. 44.
40. Николаева Г. В., Ефимов О. Н., Брикентштейн А. А., Денисов Н. Т.//Журн. физ. химии. 1976. Т. 50. С. 3030.
41. Ефимов О. Н., Царев В. Н., Брикентштейн А. А.//Там же. 1977. Т. 51. С. 1200.
42. Gorodyskii A. V., Danilin V. V., Efimov O. N. et al.//React. Kinet. Catal. Lett. 1979. V. 11. P. 337.
43. Gorodyskii A. V., Danilin V. V., Nechaeva N. E., Efimov O. N.//Ibid. 1980. V. 15. P. 373.
44. Кулаковская С. И., Ефимов О. Н.//Журн. физ. химии. 1979. Т. 53. С. 1057.
45. Kulakovskaya S. I., Vasilieva L. P., Efimov O. N.//React. Kinet. Catal. Lett. 1980. V. 14. P. 181.
46. Николаева Г. В., Кулаковская С. И., Ефимов О. Н., Шилов А. Е.//Кинетика и катализ. 1985. Т. 26. С. 473.
47. Петрова Г. Н., Ефимов О. Н., Денисов Н. Т.//Изв. АН СССР. Сер. хим. 1985. С. 1683.
48. Charney L. M., Schultz F. A.//Inorg. Chem. 1980. V. 19. P. 1527.
49. Charney L. M., Finklea H. O., Schultz F. A.//Ibid. 1982. V. 21. P. 549.
50. Зуева А. Ф., Ефимов О. Н., Стыркас А. Д., Шилов А. Е.//Журн. физ. химии. 1972. Т. 46. С. 760.
51. Shilov A. E., Shilova A. K., Vorontsova T. A.//React. Kinet. Catal. Lett. 1975. V. 3. P. 143.
52. Диденко Л. П., Овчаренко А. Г., Шилов А. Е., Шилова А. К.//Кинетика и катализ. 1977. Т. 18. С. 1078.
53. Диденко Л. П., Шилов А. Е., Шилова А. К.//Там же. 1979. Т. 20. С. 1488.
54. Pospisil L., Didenko L. P.//J. Electroanal. Chem. 1985. V. 184. P. 209.
55. Pispisil L., Didenko L. P., Shilov A. E.//Ibid. 1986. V. 197. P. 305.
56. Didenko L. P., Gavrilina O. K., Yablonskaya E. E. et al.//Nouv. J. Chem. 1983. V. 7. P. 605.
57. Диденко Л. П., Шилова А. К., Шилов А. Е.//Докл. АН СССР. 1980. Т. 254. С. 643.
58. Pospisil L., Kuta J., Müller E., Dörfler H.//J. Electroanal. Chem. 1980. V. 106. P. 359.
59. Kulakovskaya S. I., Efimov O. N., Didenko L. P.//Bioelectrochem. Bioenerg. 1984. V. 13. P. 7.
60. Шилова А. К., Махаев В. Д., Шилов А. Е.//Докл. АН СССР. 1984. Т. 277. С. 1414.
61. Стрелец В. В., Гаврилов А. Б., Царев В. Н. и др.//Кинетика и катализ. 1986. Т. 27. С. 332.
62. Strelets V. V., Gavrilov A. B., Pospisil L.//J. Electroanal. Chem. 1986. V. 210. P. 173.
63. Tanaka K., Tanaka T., Hozumi Y.//Chem. Lett. 1982. P. 1203.
64. Rao B. V., Upadrashta K. R., Baradarajan A., Satyanarayana M.//Indian Chem. Eng. 1984. V. 26. P. 21.
65. Schiavani A., Augugliaro V., Schiavello M.//J. Electrochem. Soc. 1983. V. 130. P. 734.
66. Hallman M.//J. Electroanal. Chem. 1984. V. 181. P. 307.
67. Вольпин М. Е., Шур В. Б.//Новое в химической фиксации азота. М.: Мир, 1982. С. 77.
68. Van Tamelen E. E.//Acc. Chem. Res. 1970. V. 3. P. 361.
69. Ли Дж. Дж.//Новое в химической фиксации азота. М.: Мир, 1982. С. 231.
70. Pickett C. J., Leigh G. J.//J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1981. P. 1033.
71. Colquhoun H. M., Crease A. E., Taylor S. A.//Ibid. 1983. P. 1158.
72. Seiyama T., Mizumoto M., Ishihara T., Yamazoe N.//Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev. 1979. V. 18. P. 279.
73. Langer S. H., Rate K. T.//Ibid. 1983. V. 22. P. 264.
74. Ogura K., Takagi M.//J. Electroanal. Chem. 1985. V. 183. P. 277.
75. Ogura K., Ishikawa H.//J. Chem. Soc. Faraday Trans. I. 1984. V. 80. P. 2243.
76. Ogura K., Yamasaki S.//J. Appl. Electrochem. 1985. V. 15. P. 279.
77. Uchiyama S., Muto G.//Ibid. 1981. V. 127. P. 275.
78. Ichikawa M., Mesitsuka S.//J. Amer. Chem. Soc. 1973. V. 95. P. 3411.
79. Schultz F. A., Ledwith D. A., Leazenbee L. O.//ACS Ser № 38. Electrochemical Studies of Biological Systems. N. Y., 1977. P. 78.
80. Петрова Г. Н., Зуева А. Ф., Ефимов О. Н., Стрелец В. В.//Журн. физ. химии. 1978. Т. 52. С. 3155.
81. Strelets V. V., Rudakov V. M., Efimov O. N.//J. Electroanal. Chem. 1979. V. 95. P. 103.
82. Стрелец В. В., Царев В. Н., Ефимов О. Н.//Кинетика и катализ. 1981. Т. 22. С. 359.
83. Петрова Г. Н., Ефимов О. Н., Туточкина О. А.//Изв. АН СССР. Сер. хим. 1988. С. 36.
84. Петрова Г. Н., Узенская Л. М., Сырцова Л. А., Ефимов О. Н.//Электрохимия. 1980. Т. 16. С. 1079.
85. McMillan R. S., Renaud J., Reynolds J. G., Holm R. H.//J. Inorg. Biochem. 1979. V. 11. P. 213.
86. Tanaka K., Tanaka M., Tanaka T.//Chem. Lett. 1981. P. 895.
87. Яркевич А. И., Никонова Л. А., Шилов А. Е.//Изв. АН СССР. Сер. хим. 1982. С. 2394.
88. Robinson J. F., Behymer T. D., Mark H. B.//J. Amer. Chem. Soc. 1982. V. 104. P. 1224.



89. Петрова Г. Н., Ефимов О. Н.//Электрохимия. 1980. Т. 16. С. 1078.
90. Петрова Г. Н., Зуева А. Ф., Ефимов О. Н.//Там же. 1981. Т. 17. С. 888.
91. Tanaka K., Imasaka Y., Tanaka M. et al.//J. Amer. Chem. Soc. 1982. V. 104. P. 4258.
92. Imasaka Y., Tanaka K., Tanaka T.//Chem. Lett. 1983. P. 1477.
93. Kuwabata S., Hozumi Y., Tanaka K., Tanaka T.//Ibid. 1985. P. 401.
94. Ziessel R.//Nouv. J. Chim. 1983. V. 7. P. 613.
95. Egging B. R., McNeill J.//J. Electroanal. Chem. 1983. V. 148. P. 17.
96. Vasiliev Yu. B., Bagotskii V. S., Osetrova N. V. et al.//Ibid. 1985. V. 189. P. 271.
97. Fisher B., Eisenberg R.//J. Amer. Chem. Soc. 1980. V. 102. P. 7361.
98. Beley M., Collin J.-P., Ruppert R., Sauvage J.-P.//J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1984. P. 1315.
99. Hawecker J., Lehn J.-M., Ziessel R.//Ibid. 1984. P. 328.
100. Ishida H., Tanaka K., Tanaka T.//Chem. Lett. 1985. P. 405.
101. Slater S., Wagenknecht J. H.//J. Amer. Chem. Soc. 1984. V. 106. P. 5367.
102. Чепайкин Е. Г., Хидекель М. Л.//Координационная химия. 1982. Т. 8. С. 1011.
103. Bolinger C. M., Sullivan B. P., Conrad D. et al.//J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1985. P. 796.
104. Tezuka M., Yajima T., Tsuchiya A. et al.//J. Amer. Chem. Soc. 1982. V. 104. P. 6834.
105. Садкова Р. Г., Сальникова Е. Н., Хрущ А. П.//Кинетика и катализ. 1976. Т. 17. С. 1613.
106. Сальникова Е. Н., Хрущ А. П., Хидекель М. Л., Шилов А. Е.//Там же. 1980. Т. 21. С. 278.
107. Петрова Г. Н., Ефимов О. Н.//Электрохимия. 1983. Т. 19. С. 948.
108. Kitamiya M., Kitani A., Sasaki K.//Денки кагаку оёби когё буцурн кагаку. Denki Kagaku. 1978. V. 46. P. 603.
109. Lendro P. W., Versloot P. C.//J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1983. P. 284.
110. Silvestri G., Gambino S., Filardo G. et al.//Electrochim. acta. 1978. V. 23. P. 413.
111. Uribe F. A., Sharp P. R., Bard A. J.//J. Electroanal. Chem. 1983. V. 152. P. 173.
112. Стрелец В. В., Царев В. Н., Ефимов О. Н.//Докл. АН СССР. 1981. Т. 259. С. 646.
113. Стрелец В. В., Царев В. Н.//Кинетика и катализ. 1983. Т. 24. С. 73.
114. Стрелец В. В., Царев В. Н.//Там же. 1984. Т. 25. С. 821.
115. Стрелец В. В., Царев В. Н.//Там же. 1985. Т. 26. С. 1344.
116. Стрелец В. В., Царев В. Н.//Тез. докл. IV Междунар. симп. по гомогенному катализу. Л., 1984. Т. 4. С. 204.
117. Стрелец В. В., Кухаренко С. В., Царев В. Н.//Изв. АН СССР. Сер. хим. 1987. С. 258.
118. Стрелец В. В., Кухаренко С. В., Соловейчик Г. Л. и др.//Там же. 1985. С. 1484.
119. Стрелец В. В., Кухаренко С. В.//Докл. АН СССР. 1984. Т. 275. С. 894.
120. Strelets V. V., Kukharensko S. V.//Nouv. J. Chim. 1984. V. 8. P. 785.
121. Кухаренко С. В., Соловейчик Г. Л., Стрелец В. В.//Изв. АН СССР. Сер. хим. 1986. С. 1020.
122. Соловейчик Г. Л., Булычев Б. М.//Успехи химии. 1983. Т. 52. С. 72.
123. Петрова Г. Н., Ефимов О. Н., Стрелец В. В.//Изв. АН СССР. Сер. хим. 1982. С. 2608.
124. Петрова Г. Н., Ефимов О. Н., Стрелец В. В.//Там же. 1983. С. 2042.
125. Ogura K., Yamasaki S.//J. Chem. Soc. Faraday Trans. I. 1985. V. 81. P. 267.
126. Ogura K., Watanabe H.//Ibid. 1985. V. 81. P. 1569.
127. Ogura K., Kaneko M.//J. Molec. Catal. 1985. V. 31. P. 49.
128. Wu J., Kubiak C. P.//J. Amer. Chem. Soc. 1985. V. 105. P. 7456.
129. Семенов Н. Н., Лихтенштейн Г. И., Шилов А. Е.//Докл. АН СССР. 1975. Т. 221. С. 1374.
130. Шилов А. Е.//Журн. Всесоюз. хим. о-ва им. Д. И. Менделеева. 1977. Т. 22. С. 521.
131. Шафирович В. Я., Шилов А. Е.//Кинетика и катализ. 1982. Т. 23. С. 1311.
132. Стрелец В. В., Ефимов О. Н., Шафирович В. Я.//Там же. 1977. Т. 18. С. 646.
133. Shafirovich V. Ya., Strelets V. V.//Nouv. J. Chim. 1978. V. 2. P. 199.
134. Shafirovich V. Ya., Khannanov N. K., Strelets V. V.//Ibid. 1980. V. 4. P. 81.
135. Ханнанов Н. К., Шафирович В. Я.//Докл. АН СССР. 1981. Т. 260. С. 1418.
136. Ханнанов Н. К., Храмов А. В., Моравский А. П., Шафирович В. Я.//Кинетика и катализ. 1983. Т. 24. С. 858.
137. Моравский А. П., Ханнанов Н. К., Храмов А. В. и др.//Хим. физика. 1984. Т. 3. С. 1584.
138. Harriman A., Porter G., Walters P.//J. Chem. Soc. Faraday Trans. II. 1981. V. 77. P. 2373.
139. Ghosh P. K., Brunschwig B. S., Chou M. et al.//J. Amer. Chem. Soc. 1984. V. 106. P. 4772.
140. Фалькенгоф А. Т., Богдановская В. А., Тарасевич М. Р. и др.//Докл. АН СССР. 1984. Т. 275. С. 388.
141. Замараев К. И., Пармон В. Н.//Успехи химии. 1983. Т. 52. С. 1433.
142. Nord G., Pedersen B., Bjergbakke E.//J. Amer. Chem. Soc. 1983. V. 105. P. 1913.
143. Ханнанов Н. К., Шафирович В. Я.//Кинетика и катализ. 1981. Т. 22. С. 248.
144. Sutin N., Creutz C.//Pure Appl. Chem. 1980. V. 52. P. 2717.
145. Gersten S. W., Samuels G. J., Meyer T. J.//J. Amer. Chem. Soc. 1982. V. 104. P. 4029.
146. Gilbert J. A., Eggleston D. S., Murphy W. R. et al.//Ibid. 1985. V. 107. P. 3855.
147. Grätzel M.//Acc. Chem. Res. 1981. V. 14. P. 376.
148. Ellis C. D., Gilbert J. A., Murphy W. R., Meyer T. J.//J. Amer. Chem. Soc. 1983. V. 105. P. 4842.

149. Vining W. T., Meyer T. J.//J. Electroanal. Chem. 1985. V. 195. P. 183.
150. Фиошин М. Я., Смирнова М. Г.//Электрохимические системы в синтезе химических продуктов. М.: Химия, 1985.
151. Авруцкая И. А., Кокарев Г. А.//Электросинтез и биоэлектрохимия. М.: Наука, 1975. С. 34.
152. Thompson M. S., De Giovanni W. F., Moyer B. A., Meyer T. J.//J. Org. Chem. 1984. V. 49. P. 4972.
153. Kutner W., Meyer T. J., Murray R. W.//J. Electroanal. Chem. 1985. V. 195. P. 375.
154. Tomat R., Rigo A.//J. Appl. Electrochem. 1979. V. 9. P. 301.
155. Tomat R., Rigo A.//Ibid. 1985. V. 15. P. 167.
156. Sorokin A. B., Khenkin A. M., Shteinman A. A.//Fundamental Research in Homogeneous Catalysis/Ed. Shilov A. E. New York: Gordon and Breach Sci. Publ., 1986. V. 2. P. 745.
157. DuBois D. L., Miedaner A.//J. Amer. Chem. Soc. 1987. V. 109. P. 113.
158. Daniele S., Ugo P., Bontempelli G., Fiorani M.//J. Electroanal. Chem. 1987. V. 219. P. 259.
159. Breikss A. I., Abruna H. D.//Ibid. 1986. V. 201. P. 347.
160. Cabrera C. R., Abruna H. D.//Ibid. 1986. V. 209. P. 101.
161. Cosnier S., Deronzier A., Moutet J.-C.//Ibid. 1986. V. 207. P. 315.
162. O'Tolle T. R., Margerum L. D., Westmoreland T. D.//J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1985. P. 1416.
163. Pearce D. J., Pletcher D.//J. Electroanal. Chem. 1986. V. 197. P. 317.
164. Ogura K., Takagi M.//Ibid. 1986. V. 206. P. 209.
165. Ogura K.//J. Appl. Electrochem. 1986. V. 16. P. 732.
166. Ishida H., Tanaka H., Tanaka K., Tanaka T.//J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1987. P. 131.
167. Troupel M.//Ann. Chim. (ital). 1986. V. 76. P. 151.
168. Pickett C. J., Talarmin J.//Nature. 1986. P. 652.
169. Pickett C. J., Ryder K. S., Talarmin J.//J. Chem. Soc., Dalton Trans. 1986. P. 1453.
170. Becker J. Y., Avraham S., Posin B.//J. Electroanal. Chem. 1987. V. 230. P. 143.
171. Taniguchi I., Nakashima N., Yasukouchi K.//J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1986. P. 1814.
172. Barley M. H., Rhodes M. R., Meyer T. J.//Inorg. Chem. 1987. V. 26. P. 1746.
173. Barley M. H., Takauchi K. J., Meyer T. J.//J. Amer. Chem. Soc. 1986. V. 108. P. 5876.
174. Meyer T. J.//J. Electrochem. Soc. 1984. V. 131. P. 221C.
175. Lund H.//J. Molec. Catal. 1986. V. 38. P. 203.
176. Steckham E.//Angew. Chem. 1986. V. 25. P. 683.
177. Torii S.//Synthesis. 1986. P. 873.

Отделение Института химической физики  
АН СССР, Черноголовка