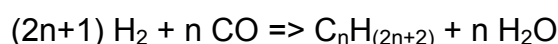


## Восстановление CO<sub>2</sub> до CO под действием видимого света



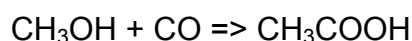
Одной из интереснейших и важных практических задач является превращение диоксида углерода в органические вещества. Первой стадией такого превращения может служить восстановление оксида углерода (IV) до оксида углерода (II).

Монооксид углерода служит исходным веществом для важных органических синтезов. Например, для реакции Фишера-Тропша – получения углеводородов из синтез газа (смесь CO и H<sub>2</sub>):



Роль катализатора в данной реакции играют d-металлы.

Также стоит упомянуть получение уксусной кислоты из оксида углерода (II) и метанола (процессы Monsanto и Cativa):



Оксид углерода (II) обладает значительной теплотой сгорания ( $\Delta_c H^\circ = -283$  кДж/моль) и может быть легко превращен в метанол с целью дальнейшего использования в качестве жидкого топлива.

Американские химики разработали прототип ферментативной системы для быстрого восстановления CO<sub>2</sub> в CO под действием видимого света. Основными компонентами данной системы являются: фермент (катализатор) и светопоглощающий комплекс (между которыми происходит перенос электронов), а также наночастицы диоксида титана.

В прошлом много усилий исследователей было направлено на изучение процесса восстановления диоксида углерода на частицах TiO<sub>2</sub> после того, как в 1979 году группа японских исследователей сообщила о наблюдавшемся под действием света восстановлении CO<sub>2</sub> в суспензии частиц полупроводника. В таких системах восстановление CO<sub>2</sub> может проходить как под действием высокоэнергетического ультрафиолетового излучения, так и под действием видимого света. В последнем случае необходимо присутствие сенсibiliзирующих красителей (для переноса электронов в зону проводимости).

Прямое восстановление  $\text{CO}_2$  на поверхности частиц диоксида титана является термодинамически невыгодным, поскольку проходит через стадию одноэлектронного переноса с образованием частицы  $\text{CO}_2^{\cdot-}$ . Такой высокоэнергетический процесс приводит к образованию смеси продуктов, включая метан и метанол. Кластеры металлов (например, меди или платины), нанесенные на поверхность  $\text{TiO}_2$ , могут служить реакционными центрами, играя роль ловушек для возбужденных электронов. Металлические кластеры образуют восстановительные центры на частицах и сводят к минимуму рекомбинацию электронов и дырок.

Американские исследователи адсорбировали на поверхности наночастиц  $\text{TiO}_2$  (21 нм) фотосенсибилизатор и фермент CODH I, выделенный из анаэробного микроба *Carboxydotherrnus hydrogenoformans* (*Ch*). Данный фермент катализирует исключительно двухэлектронный процесс восстановления  $\text{CO}_2$  до  $\text{CO}$ , обходя нежелательный одноэлектронно-радикальный путь. Роль сенсибилизатора выполнял комплекс  $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bipy})_2(4,4'-(\text{PO}_3\text{H}_2)_2\text{-bipy})]\text{Br}_2$ , где *bipy* = 2,2'-бипиридин (далее – RuP). Схема процесса представлена на рисунке.

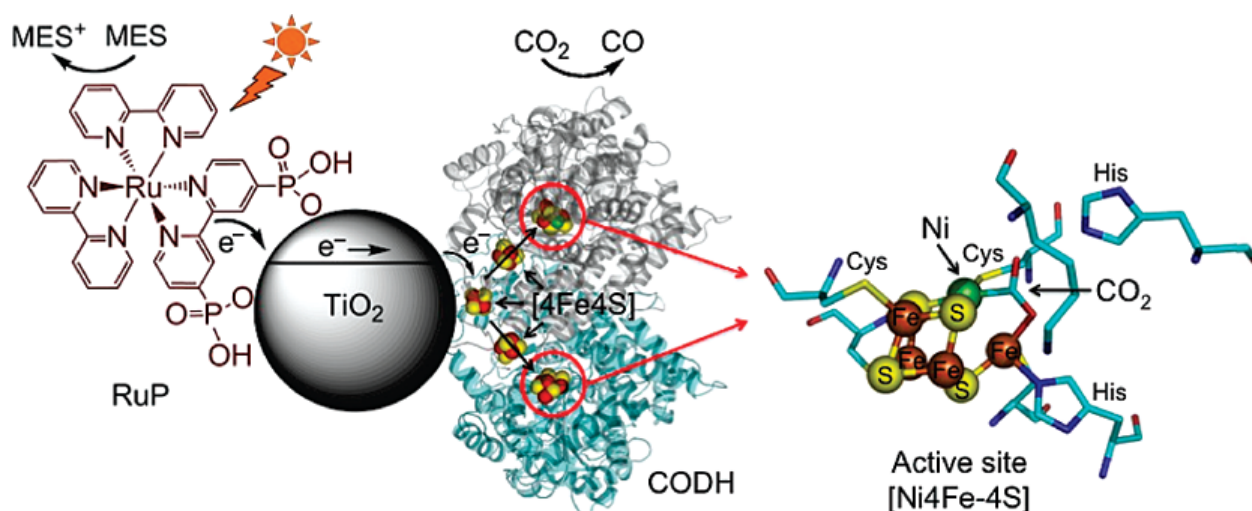
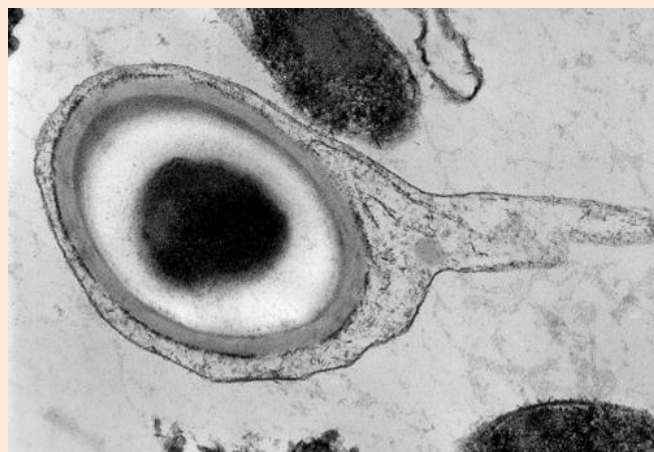


Рис. 1. Схематическое представление процесса фотовосстановления диоксида углерода в присутствии фермента *Ch* CODH I, прикрепленного к наночастицам  $\text{TiO}_2$ , модифицированных комплексом RuP ( $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bipy})_2(4,4'-(\text{PO}_3\text{H}_2)_2\text{-bipy})]\text{Br}_2$ , где *bipy* = 2,2'-бипиридин). Также показан переходный комплекс активного центра фермента CODH II, непосредственно связанного с субстратом ( $\text{CO}_2$  – показан стрелочкой). Окисленный фотосенсибилизатор восстанавливается донором электронов MES (2-(*N*-морфолино)этансульфо кислота, англ. - 2-(*N*-morpholino)ethanesulfonic acid).

CODH I является одним из пяти выделяемых микробом *Ch* CODH-комплексов с необычным активным центром  $[\text{Ni}_4\text{Fe-4S}]$ , катализирующим обратимое окисление  $\text{CO}$  до  $\text{CO}_2$ . Важно, что данный фермент является высокоактивным катализатором как для процесса окисления  $\text{CO}$  до  $\text{CO}_2$ , так и для обратного процесса восстановления  $\text{CO}_2$  до  $\text{CO}$ .

Принцип действия каталитической системы следующий. Органический комплекс RuP поглощает квант света и отдает свой электрон ферменту. За счет этого на активном центре фермента происходит восстановление молекулы CO<sub>2</sub> до CO. Частицы TiO<sub>2</sub> выступают в роли переносчика электронов между RuP и CODH I, а не в качестве простого носителя фотосенсибилизатора и фермента.



Эндоспора *Carboxythermus hydrogenoformans*  
(фотография под электронным микроскопом)

microbewiki.kenyon.edu

Все процессы приготовления фотокаталитической системы были проведены в анаэробных условиях. Наноразмерные частицы TiO<sub>2</sub> суспендировали в буфере на основе 2-(*N*-морфолино)этансульфокислоты. После этого на поверхности частиц адсорбировали фермент *Ch* CODH I, далее – добавили сенсибилизирующий комплекс RuP.

В отличие от других систем на основе TiO<sub>2</sub>, при использовании которых образуется целый ряд побочных продуктов восстановления CO<sub>2</sub>, исследуемая система отличается селективностью и позволяет получить целевой продукт без примесей. Как и следовало ожидать, активность ферментативной системы уменьшается во времени.

По сравнению с аналогичным катализатором для получения H<sub>2</sub> с использованием гидрогеназы *titaniaphilic* данный катализатор продемонстрировал более низкую активность и стабильность в схожих условиях. Причин может быть несколько. Во-первых, меньшее значение движущей силы (потенциала) в случае восстановления CO<sub>2</sub> по сравнению с восстановлением H<sup>+</sup>. Во-вторых, молекулы фермента CODH I могли быть слабо связаны с поверхностью TiO<sub>2</sub> или иметь неблагоприятную пространственную ориентацию: выход реакции зависит от эффективности переноса электронов от TiO<sub>2</sub> в железосерные кластеры и затем в активный центр (см. рисунок), что требует определенного пространственного положения фермента. В пользу слабой связи фермента с поверхностью говорит наблюдавшееся снижение каталитической активности частиц после центрифугирования.

Источник: Thomas W. Woolerton, Sally Sheard, Erwin Reisner, Elizabeth Pierce, Stephen W. Ragsdale, and Fraser A. Armstrong. Journal of American Chemical Society, 2010, 132 (7), pp 2132–2133