

УДК 546.17·547.317; 547.402

**ФИКСАЦИЯ АЗОТА В РАСТВОРАХ В ПРИСУТСТВИИ
КОМПЛЕКСОВ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ****А. Е. Шилов**

В обзоре приведены результаты работ последних десяти лет по восстановлению молекулярного азота в апротонных и протонных средах. Рассматриваются продукты, промежуточные комплексы и механизмы этих реакций. Обсуждается связь механизма открытых недавно реакций восстановления N_2 с механизмом биологической азотфиксации.

Библиография — 161 наименование.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	863
II. Общие соображения	864
III. Восстановление азота в апротонных средах	869
IV. Восстановление азота в протонных средах	886
V. Сравнение нитрогеназы и различных азотфиксирующих систем	895

I. ВВЕДЕНИЕ

Со времени открытия Вольпиным и Шуром первых систем, фиксирующих молекулярный азот в растворах комплексов переходных металлов¹, прошло 10 лет. За это время представления о химии N_2 претерпели кардинальные изменения. Прежде всего выяснилось, что азот легко вступает в реакцию с рядом низковалентных производных переходных металлов с образованием сложных нитридов, а также производных гидразина и азоторганических соединений. В 1965 г., изучая реакцию гидразина с $RuCl_3$, Аллен и Зеноф впервые получили комплекс молекулярного азота². Через несколько месяцев аналогичный комплекс был получен непосредственно из молекулярного азота³. Эти работы послужили началом новой области координационных соединений, в которых N_2 входит в качестве лиганда в координационную сферу металла. Выяснилось, что образуя комплексы, азот может быть очень реакционноспособным, успешно конкурировать за координационное место, например, с аммиаком и водой, а комплексы, содержащие N_2 в координационной сфере, иногда очень стабильны и выдерживают нагревание до 200°.

Открытые в первые годы комплексы N_2 оказались вопреки надеждам химиков, которые их синтезировали, неспособными активировать азот к дальнейшим реакциям, например, к восстановлению до аммиака. Лишь с 1969 г. были обнаружены⁴, а в некоторых случаях затем выделены и изучены промежуточные комплексы с азотом, способным претерпевать дальнейшие превращения.

Наконец, в 1970 г. были открыты системы, в которых азот восстанавливается до гидразина и аммиака в водных и водно-спиртовых средах в присутствии комплексов Mo и V, в некоторых системах уже при комнатной температуре и атмосферном давлении^{5, 6}.

Таким образом, азот перестал быть инертным газом, способным, как считалось раньше, при обычных условиях реагировать только с металли-

ческим литием. В то же время биологическая фиксация азота, осуществляемая рядом бактерий и водорослей в присутствии воды и кислорода при обычных температурах и давлениях, которая раньше была совершенно загадочной, в настоящее время потеряла свою уникальность.

Исследования биологической фиксации азота последних лет позволяют сделать выводы о механизме этой реакции. Сейчас можно считать доказанным участие соединений переходных металлов — Fe и Mo — в процессе восстановления N_2 и все более четко намечается связь между ферментативным процессом и его химическими моделями. Если раньше биологическая фиксация азота, показывая принципиальную возможность осуществления реакций N_2 в мягких условиях, вдохновляла химиков на поиски неферментативных модельных систем, то теперь дальнейший прогресс в понимании механизма ферментативного процесса, несомненно, связан с изучением небиологических моделей, где исследование механизма во всяком случае проще, чем в случае биологических систем.

Дальнейшее моделирование биологической фиксации азота и изучение механизма ферментативной фиксации, по-видимому, имеет смысл проводить совместно, сопоставляя результаты исследования в ферментативных и неферментативных условиях. Такое сопоставление будет проведено в заключительной части настоящего обзора.

В статье не рассматриваются результаты работ по стабильным комплексам азота с соединением переходных металлов (по ним см., например, обзоры⁷⁻⁹).

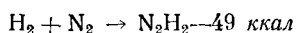
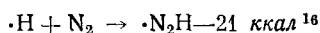
II. ОБЩИЕ СООБРАЖЕНИЯ

Под фиксацией азота мы понимаем процесс, связанный с полным или частичным разрывом связи $N \equiv N$. Этот процесс может быть окислением или восстановлением азота в зависимости от того, больше или меньше, чем у азота электроотрицательность атомов, образующих с ним связь. Реакции окисления азота молекулярным кислородом с образованием таких продуктов окисления как N_2O , NO, NO_2 , N_2O_5 эндотермичны, поэтому при низких температурах эти реакции сдвинуты в сторону свободных N_2 и O_2 . Более сильные, чем кислород, окислители в принципе способны окислять азот, например, есть указание, что молекулярный кислород в возбужденном синглетном состоянии реагирует с N_2 с образованием оксидов азота¹⁰. Атомы кислорода и карбены могут реагировать с азотом, образуя N_2O и диазосоединения¹¹⁻¹⁴. Однако большинство известных в настоящее время реакций с азотом, которые происходят в мягких условиях, можно называть восстановительными. Реагенты, термодинамически способные взаимодействовать с N_2 , в том числе металлы и водород, являются по отношению к N_2 донорами электронов. Настоящий обзор посвящен, таким образом, восстановлению молекулярного азота в растворах.

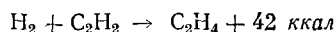
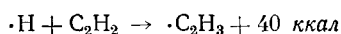
Молекула азота обладает определенными особенностями, отличающими ее от других родственных ей ненасыщенных соединений, например, ацетилену (см. напр.,⁷).

Прежде всего при разрыве тройной связи наибольшая часть энергии (~ 130 из 225 ккал) затрачивается на разрыв первой связи^{15, 16}. Это определяет устойчивость молекулы азота к одно- или двухэлектронным реагентам, т. е. к таким, которые при разрыве одной π -связи азота образуют одну или две связи с азотом. Например, молекула H_2 и даже атом H не способны присоединяться к азоту, так как образование одной связи $N-H$ (при присоединении атома H) или двух связей $N-H$ (при присоединении молекулы H_2) не компенсируют затрату энергии на разрыв

π -связи в молекулы азота (и $\text{H}—\text{H}$ -связи в случае присоединения H_2) и эти реакции сильно эндотермичны:



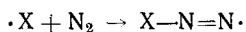
Аналогичные реакции с участием π -связей углерод — углерод, наоборот, сильно экзотермичны. Например, для ацетилен



После разрыва первой π -связи в азоте и образования азосоединения дальнейший разрыв поочередно каждой из оставшихся двух связей требует значительно меньше энергии, так что суммарно при присоединении трех молекул H_2 к молекуле N_2 энергия связей $\text{N}—\text{H}$ компенсирует разрыв тройной связи и вся реакция образования аммиака, как известно, экзотермична.

Эти термодинамические особенности реакций молекулярного азота в значительной степени определяют его поведение при восстановлении.

К одноэлектронным реакциям



способны, по-видимому, лишь очень сильные восстановители (типа металлического лития). Промежуточное образование в водном растворе радикала $\cdot\text{N}_2\text{H}$, как это предполагалось в работе ¹⁷, представляется в настоящее время очень мало вероятным.

Двухэлектронные процессы $\text{X}_2 + \text{N}_2 \rightarrow \text{XN}_2\text{X}$ значительно более благоприятны с термодинамической точки зрения и, по-видимому, более распространены. Однако, если исходить из молекулярного водорода, то не только реакция, где конечным продуктом является диимид N_2H_2 , но и гидрирование азота до аммиака с промежуточным образованием диимида не может происходить при обычных температурах, так как энергия активации этой реакции должна быть не ниже 49 ккал, что соответствует ничтожной скорости. Это объясняет тот факт, что обычные катализаторы гидрирования, катализирующие присоединение водорода к олефинам и ацетиленам, неспособны катализировать гидрирование азота.

Чтобы объяснить восстановление азота через стадию N_2H_2 в мягких условиях (например, в условиях биологической фиксации азота), предполагалось ¹⁸, что параллельно с реакцией образования N_2H_2 может протекать сопряженная с ней экзотермическая реакция окисления, энергия которой будет перекрывать недостающую энергию образования N_2H_2 . Позднее было показано, что биологическая фиксация азота не требует сопряженного окисления, так что такой механизм не обязателен (хотя, естественно, в некоторых пока неизвестных случаях он может начать действовать).

Новые возможности обойти термодинамические трудности при восстановлении молекулярного азота раскрываются при учете образования промежуточных моно- и биядерных комплексов азота с соединениями переходных металлов:

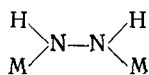


M — здесь и далее соединение переходного металла.

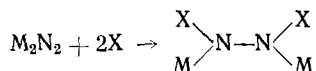
Восстановительный потенциал M (в обычном понимании, т. е. соответствующий одноэлектронному переносу) * при образовании комплекса может быть значительно ниже, чем требуется для разрыва одной π -связи молекулы азота (образующиеся комплексы стабилизируются взаимодействием заполненных d -орбиталей M и π -орбиталей азота). Дальнейшее двухэлектронное восстановление азота в комплексе даже с промежуточным образованием диимида может быть облегчено, если диимид образует комплекс с M или M'^{19} , причем теплота образования комплекса с диимидом больше теплоты образования комплекса с молекулярным азотом.

Действительно, сравнительно стабильные комплексы соединений металлов с диимидом и его производными известны, хотя до сих пор они получались в основном не из молекулярного азота. Например, при действии гидразина на $CuCl_2$ образуется комплекс Cu^I с диимидом²⁰. В работе²¹ методом рентгеноструктурного анализа показано, что Ni^0 образует с азобензолом моноядерный комплекс, построенный по типу π -комплексов с олефинами, причем межатомное расстояние $r(N-N) = 1,385 \text{ \AA}$, что близко к одинарной $N-N$ -связи в гидразине и, очевидно, соответствует значительному переносу электронов на N_2Ph_2 . Авторы²¹ рассматривают этот комплекс как модель промежуточного комплекса с N_2H_2 в фиксации азота.

В случае биядерной структуры такого рода комплекс можно, очевидно, рассматривать как производное гидразина

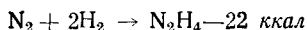


В связи с этим легко можно представить себе механизм^{7,16}, в котором в одну стадию исходный биядерный комплекс с N_2 под действием дополнительного двухэлектронного восстановителя $2X$ переходит в производные гидразина:



Разрыв сразу двух π -связей в четырехэлектронном восстановлении под действием 4 атомов одноэлектронного восстановителя значительно более выгоден энергетически, чем разрыв одной π -связи в двухэлектронном процессе.

Так, в реакции



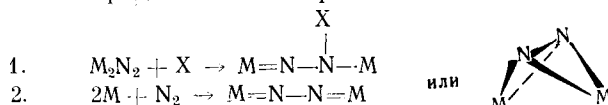
затрачивается на 27 ккал меньше, чем при образовании диимида из N_2 и H_2 .

Таким образом, комплекс M_2N_2 может играть роль заготовки, в которой в последующем четырехэлектронном процессе снимаются или уменьшаются те термодинамические трудности, которые существуют при последовательном одно- или двухэлектронном восстановлении.

Восстановитель X может существовать в растворе независимо от комплекса или быть связанным с M (например, атом водорода в гидрид-

* Восстановительный потенциал (E_0) отсчитывается от водородного потенциала и соответствует свободной энергии реакции $M + H \rightarrow M^+ + \frac{1}{2} H_2$ при $pH=0$. В обзоре мы имеем дело с более сильными, чем водород, восстановителями, имеющими отрицательные значения E_0 . Потенциал будет считаться выше или ниже, если его абсолютное значение соответственно больше или меньше.

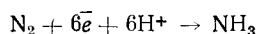
ном $M-N$). Довольно распространенным частным случаем этого «четырёхэлектронного» механизма может быть использование дополнительных электронов одного или обоих атомов M , образующих комплекс с N_2 . Например, можно представить себе реакции



(во втором случае биядерный комплекс, очевидно, уже является производным гидразина). Последняя реакция будет возможной, если M — достаточно сильный двухэлектронный восстановитель.

Существенно, что комплексообразование с переходными металлами позволяет равномерно распределить энергию разрыва π -связей N_2 по стадиям, в то время как «обычное» одно- или двух-электронное восстановление требует в первой стадии основной затраты энергии, т. е. особо сильного восстановителя.

Большой интерес представляет рассмотрение восстановления азота в протонных средах, в частности в водной среде. В этом случае, который, например, осуществляется в биологической фиксации азота, для образования водорода аммиака используются протоны растворителя:



Термодинамика последовательного восстановления азота становится более благоприятной в водном растворе по сравнению с неполярными средами, так как аммиак, гидразин и, вероятно, диимид гидратируются в воде со значительным выигрышем энергии, в то время как исходный молекулярный азот практически не гидратируется. В таблице приведе-

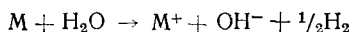
ТАБЛИЦА

	$N_2 \xrightarrow{H_2} N_2H_2$	$N_2H_2 \xrightarrow{H_2} N_2H_4$	$N_2H_4 \xrightarrow{H_2} 2NH_3$
$\Delta H_{298} \text{ (газ), ккал/моль}$	49	22,7	—22
(р-р в H_2O)	(33,5) *	8,2	—38,4
(р-р в кислоте)		—1,8	—64

* В предположении, что теплота гидратации N_2H_2 близка к теплоте гидратации молекулы N_2H_4 и двух молекул NH_3 .

ны энтальпии образования аммиака и промежуточных продуктов из элементов в газовой фазе, водном растворе и в кислоте.

Однако и в водной среде для реакции с промежуточным образованием диимида нужны восстановители, значительно более сильные, чем молекулярный водород. Приближенная оценка дает для восстановительного потенциала диимида в воде значение $-1,1$ в. При этом для водной среды возникает новая трудность, связанная с тем, что в воде восстановители, значительно превышающие молекулярный водород по восстановительному потенциалу, не могут существовать, так как должны реагировать с водой с выделением H_2 :

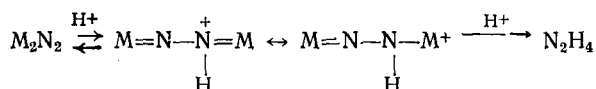


В связи с этим одно- или двухэлектронное восстановление азота в водном растворе с промежуточным образованием N_2H_2 практически невозможно.

Восстановительный потенциал M может быть заметно меньше $-1,1$ в, если принять четырехэлектронный механизм восстановления. Восстановители, имеющие восстановительный потенциал, достаточный для прев-

ращения азота в гидразин ($-0,23$ в), известны и могут существовать в водном растворе (например, соли Cr^{2+} или V^{2+}).

Протонизация N_2 в комплексе M_2N_2 кислотой или образование водородной связи с молекулой воды будет облегчать четырехэлектронное восстановление с образованием производного гидразина



Таким образом, четырехэлектронный механизм восстановления азота с образованием биядерного комплекса обеспечивает, в принципе, возможность восстановления N_2 до гидразина (как промежуточного или конечного продукта) в водной среде.

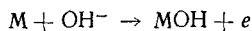
Однако, если реакция идет через гидразин или его производное, свободная энергия этого процесса (с учетом невозможности существования в водном растворе слишком сильного восстановителя) должна быть близкой к нулю. Это накладывает существенные ограничения на термодинамические свойства катализатора M , обеспечивающего восстановление азота. Его восстановительный потенциал не должен быть больше потенциала восстанавливающего реагента, и в то же время не может быть слишком малым, так как M должен быть достаточно сильным восстановителем для восстановления азота.

При этом нужно, чтобы теплота образования комплекса M_2N_2 тоже была оптимальной. При повышении и понижении стабильности комплекса скорость реакции должна быстро убывать, в первом случае из-за уменьшения скорости реакции восстановления связанного азота, во втором — из-за уменьшения концентрации этого промежуточного комплекса.

По-видимому, стабильность биядерных комплексов с N_2 может изменяться в широких пределах, причем она не связана непосредственно с восстановительным потенциалом M , так как известно большое число стабильных комплексов с N_2 как с сильными, так и слабыми восстановителями. Таким образом, чтобы в водной среде подобрать катализатор M , способный осуществить каталитическое восстановление азота с промежуточным или конечным образованием гидразина, надо исходить из того, чтобы одновременно и восстановительный потенциал M и энергия связи $\text{M}-\text{N}$ были ограничены сравнительно узкими пределами. Из приведенного рассмотрения становится ясным, почему быстрое восстановление азота в водной среде должно быть редким исключением из большого числа восстановительных систем. Отметим, что само по себе сочетание подходящих термодинамических свойств катализатора M еще не достаточно для реакции с азотом, так как для осуществления реакции M должен иметь еще подходящее лигандное окружение (свободное место для азота, доступность действию восстановителя) и два атома M в исходном комплексе должны находиться на соответствующем расстоянии.

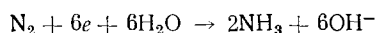
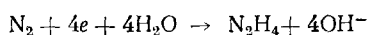
Таблица 1 показывает, что при переходе к кислым средам можно использовать менее сильные восстановители, так как протонизация стабилизирует образующийся гидразин (или аммиак). Однако надо учитывать, что при низких pH будет ускоряться реакция восстановителя с водой с выделением водорода, которая обычно катализируется кислотой.

Повышение pH с переходом к щелочным средам может увеличивать восстановительный потенциал M , так как в реакции

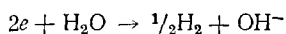


восстановительный потенциал возрастает линейно с pH ($E_0 = E_0^0 + 0,059$

pH). Однако надо учитывать, что в реакциях



а также



восстановительный потенциал NH_3 , N_2H_4 и H_2 также линейно возрастает с pH с тем же наклоном, как и для M и поэтому разность в восстановительных потенциалах ΔE не будет зависеть от pH. Реально щелочная среда будет благоприятствовать термодинамике восстановления азота в тех случаях, когда зависимость ред-окс-потенциала от pH более сильная, чем для гидразина, что должно означать образование в щелочной среде неких новых соединений — более сильных восстановителей, чем соединение, существующее в кислой среде (как, например, в случае солей трехвалентного титана, которые в кислой среде являются умеренно сильными восстановителями, а в щелочной среде — выделяют водород из воды). Очевидно, это соответствует образованию ионизированных форм с большим эффективным отрицательным зарядом на атоме металла-восстановителя.

Это рассмотрение исходит из предположения, что самый экономный в смысле затраты энергии путь восстановления азота — это образование гидразинового производного из комплекса с N_2 .

Если принять возможность шестиэлектронного восстановления N непосредственно до аммиака, то это можно было бы в принципе осуществить значительно более слабыми восстановителями. Однако вероятность такого механизма сама по себе, по-видимому, очень мала, так как он требует одновременного и значительного перемещений в один акт большого числа ядер²².

Итак, предварительное рассмотрение возможного участия соединений переходных металлов в восстановительных реакциях молекулярного азота позволяет понять, как образование промежуточных комплексов может обеспечить механизм, в котором преодолеваются термодинамические трудности восстановления N_2 .

III. ВОССТАНОВЛЕНИЕ АЗОТА В АПРОТОННЫХ СРЕДАХ

1. Азотфиксирующие системы

Вольпин и Шур в 1964 г. открыли реакцию восстановления азота при комнатной температуре в эфирных и углеводородных средах в присутствии соединений переходных металлов (CrCl_3 , MoCl_5 , WCl_6 , FeCl_3 , TiCl_4) при их реакции с сильными восстановителями (LiAlH_4 , EtMgBr , $i\text{-Bu}_3\text{Al}$)¹. При гидролизе продуктов реакции в присутствии азота был выделен аммиак. Результаты были затем подтверждены²³ в опытах с меченым атомом $^{15}\text{N}_2$.

Некоторые из этих и подобных им систем были и ранее известны и применялись в катализе, в частности, как катализаторы полимеризации и гидрирования олефинов и ацетиленов. Таким образом, о их способности активировать ненасыщенные соединения было известно.

Более того, многие исследователи продували изучаемые ими системы азотом, который они считали инертным, и есть указания (см., например, в^{24, 25}), что в присутствии азота и до 1964 г. наблюдались некоторые отличия в поведении подобных систем по сравнению с их поведением в вакууме или в атмосфере аргона. Азот иногда замедлял реакцию каталитической полимеризации. В продуктах реакции, проведенной в атмосфере азота, был даже выделен аммиак.

Все же, очевидно, широко распространенное мнение об инертности азота помешало ряду авторов сделать определенные выводы об этой реакции до 1964 г., поэтому именно работа¹ открыла новый этап в изучении восстановления азота в растворах.

В первых опытах Вольпина и Шура заметные выходы продукта восстановления [до 25% аммиака (после гидролиза продуктов) на взятый переходный металл] наблюдались при сравнительно высоких давлениях азота (150 атм). Вскоре Вольпину и его сотрудникам удалось получить более активные системы. Так, при взаимодействии N_2 с продуктами реакции Cr_2TiCl_2 ($Cr=\pi-C_5H_5$) с $EtMgBr$ в эфире выход аммиака (после гидролиза) составил уже при атмосферном давлении 67% на моль взятого соединения титана²⁶. При повышении давления выход NH_3 приближается к количественному.

Далее было показано²⁷, что в качестве восстановителя можно использовать свободные металлы, например Mg, активированный иодом, и применять для восстановления азота такие простые чисто неорганические системы, как $TiCl_4 + Mg(MgI_2) + N_2$.

Очевидно, роль непереходного металла или металлоорганического соединения заключается прежде всего в восстановлении соединения переходного металла, причем, как известно, это восстановление идет часто через алкильные или арильные производные переходных металлов. Действительно, оказалось²⁸, что восстановление азота можно проводить и без специально добавленного восстановителя, если нагревать в атмосфере N_2 растворы диалкильных и диарильных производных Cr_2TiR_2 . В этом случае азот восстанавливается под действием низковалентных производных Ti, образующихся как промежуточные или конечные продукты термического распада титанорганических соединений.

Восстановление азота (хотя и с небольшим выходом продукта) наблюдалось и при нагревании с азотом раствора заранее приготовленного дициклопентадиенилтитана (II)²⁸. Таким образом, молекулярный азот оказался способным реагировать в растворах с рядом соединений переходных металлов.

В последующие годы в работах многих лабораторий в разных странах были открыты различные взаимодействующие с азотом системы (см. обзоры^{24, 25, 29-33}).

Круг соединений переходных элементов и восстановителей в настоящее время очень широк: Хенричи-Оливе и Оливе³⁴, а также Ван-Тамелен с сотр.³⁵ с успехом применили в качестве восстановителей нафталиды щелочных металлов Li, Na, K. Бейер и Шurig³⁶ показали, что восстановителями могут быть щелочные металлы (Li, Na, K, Rb, Cs), щелочноземельные (Mg, K), редкоземельные металлы (La, Ce).

Белл и Бринтцингер получили ~1 моль аммиака (после гидролиза) на 1 моль $FeCl_3$ при применении в качестве восстановителя двузарядного аниона, образованного при действии лития на 2,6-диметилнафталин³⁷.

Кроме уже упомянутых соединений переходных металлов, активными оказались хлориды V^{34, 38}, Mn³⁹, Co^{27, 39}, тетраалкоксипроизводные Ti⁴⁰⁻⁴³, ацетилацетонаты V, Cr, Mo, Mn, Ni⁴⁰, циклопентадиенильные производные Zr³⁶, Nb⁴⁴, трифенилфосфиновые комплексы Ti⁴⁵ и Fe³⁹.

Опубликованы и отрицательные результаты. Например, дициклопентадиенилтитан дихлорид, который образует исключительно активную систему с магниорганическими соединениями, не восстанавливает азот в присутствии триизобутилалюминия³⁰. Объяснение, очевидно, заключается в том, что в последнем случае восстановление заканчивается

образованием стабильных комплексов трехвалентного титана^{46, 47}. В ряде случаев оказались неактивными соединения Co и Mn³⁰.

Соединения Ni, Pd, Cu, Pt, по-видимому, вообще не удалось использовать в системах, восстанавливающих N₂ в растворах^{1, 30, 39}.

Выходы аммиака (после гидролиза продуктов) очень различны, и для разных систем обычно составляют от долей процента до 1 моля аммиака на 1 моль взятого соединения переходного металла. В нескольких случаях образуется от 1 до 2 молей аммиака на 1 моль переходного металла.

Естественно было попытаться сделать восстановление азота каталитическим, осуществляя его, например, как каталитическое гидрирование. Оказалось, что водород обычно ингибирует реакцию, уменьшая выход продукта^{36, 40, 48} даже и в тех системах, в которых можно осуществлять каталитическое гидрирование олефинов. В некоторых случаях водород не оказывает заметного действия на выход продуктов (например, в случае ацетилацетонатов ванадила и молибденила с LiBu).

В некоторых системах, например, $Ti(OEt)_4 + (i-Bu)_3Al + N_2$ наблюдалось заметное увеличение выхода аммиака (после гидролиза) при введении молекулярного водорода⁴⁰. Однако при увеличении давления водорода выход аммиака проходит через максимум (возрастая примерно в 1,5 раза) и затем вновь падает.

Ни в одном из случаев каталитическое гидрирование наблюдать пока не удалось. Вольпин и его сотр.^{39, 49, 50} осуществили, однако, каталитическое восстановление азота под действием более сильного восстановителя.

Так, металлический алюминий восстанавливает азот при 130° и давлении 100 атм в присутствии четыреххлористого титана и бромистого алюминия. Как известно, металлический алюминий без добавок реагирует с азотом лишь при значительно более высоких температурах. Выход аммиака после гидролиза может достигать сотен молекул аммиака на 1 моль добавленного соединения Ti. Реакция происходит в бензоле или расплаве бромистого алюминия, который (как и четыреххлористый титан) необходим для каталитического восстановления.

В качестве восстановителя вместо алюминия можно использовать литийалюминийгидрид. В этом случае уже при 60—70° образуется до 100 молей аммиака (после гидролиза) на 1 моль исходного четыреххлористого титана при проведении реакции в расплаве смеси бромистого и хлористого алюминия. Каталитическая система может быть получена также (до 10 молей аммиака на 1 моль титана), когда азотоводородная смесь нагревается до 130° со смесью $(BuO)_4Ti + (i-Bu)_3Al + AlBr_3$ в присутствии бензола. Водород здесь активизирует систему, так как без него получается лишь 2 моля аммиака на 1 моль Ti.

Здесь можно отметить, что, хотя в растворах до сих пор не наблюдалось каталитического гидрирования азота, введение щелочных металлов, как показали недавно японские авторы, сильно активизирует гетерогенные катализаторы газофазного синтеза аммиака. Так, Тамару с сотр.^{51, 52} обнаружил, что при взаимодействии фталоцианинов Fe, Co, Ti, Mo с металлическим натрием образуется донорно-акцепторный комплекс, способный катализировать синтез аммиака из азота и водорода уже начиная со 110°. Азаки, Аика и Хори^{53, 54} показали, что щелочные металлы резко усиливают каталитическую активность Ru, Os, Fe, Mo и других металлов в синтезе аммиака, причем рутений, активированный калием, способен катализировать реакцию уже при 146° и атмосферном давлении. Несомненно, что щелочные металлы усиливают донорные свойства атомов металлов катализаторов (на это, в частно-

сти, указывает ряд активности ($Cs > K > Na$), что, по-видимому, проявляется в ряде случаев и в фиксации азота в растворах.

Ван-Тамелен с сотр.⁴² осуществили циклический гидролиз — восстановление в системе $(i-C_3H_7O)_4Ti + NaNp + N_2$ в тетрагидрофуране (ТГФ). Добавляя последовательно небольшие количества изопропилового спирта, можно было гидролизовать образующийся продукт до аммиака, а затем вновь регенерировать ее металлическим натрием, после чего она способна вновь реагировать с азотом. Таким образом, оказалось возможным накопить аммиак до 3,4 моля на 1 моль алкоксида титана за 5 таких циклов. С добавлением в систему триизопропоксиалюминия система уже за один цикл оказалась способной образовать 2,75 моля NH_3 на 1 моль Ti.

Ван-Тамелен и др. сообщили также об электрохимическом восстановлении азота^{41, 43} в диметоксиэтаноле на никромовом катоде с анодом из алюминия. За 11 суток при 40 в обнаружено образование 10,2 миллимоля аммиака (6,1 моля аммиака на 1 моль титана). Отмечается, что заметное количество алюминия (15,1 миллимоля) при этом было потеряно с анода во время электролиза, и, по-видимому, Al также мог выступать в качестве восстановителя.

Реакция восстановления азота в растворах обычно ингибируется такими соединениями, как окись углерода и ацетилены^{24, 29}. Естественно, влага и кислород также уменьшают выход, так как взаимодействуют с системами, восстанавливающими азот.

2. Продукты реакции

Нитриды. Аммиак образуется обычно при гидролизе продуктов восстановления азота в апротонных средах. Среди продуктов, гидролизующихся с образованием аммиака, можно было бы ожидать амидов, имидов ($M-NH_2$, $M-NH-M$) или нитридов, так как сам аммиак не должен быть устойчивым в восстанавливающих азот системах, содержащих металлы или металлоорганические соединения.

Вскоре после первых сообщений Вольпина было обнаружено⁵⁵, что при разложении продуктов реакции, проведенной в $(C_2D_5)_2O$ и при использовании в качестве восстановителя C_2D_5MgBr образующаяся после разложения кислотой аммонийная соль не содержит атомов D. Это, очевидно, означает, что до гидролиза продукт не содержит атомов D, связанных с азотом, т. е. вероятнее всего представляет собой нитрид.

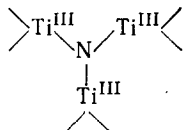
Дальнейшим подтверждением этого вывода было обнаружение в ряде работ систем, в которых участники реакции вообще не содержат водорода (например, $TiCl_4 + Mg + MgI_2 + N_2$).

Если не предполагать участие растворителя в реакции, то образование в качестве продуктов нитридов в подобных системах практически не вызывает сомнений. Нитрид алюминия, очевидно, является продуктом восстановления азота в каталитической системе $Al + TiCl_4 + AlBr_3 + N_2$ (где восстановление может проводиться в расплаве бромистого алюминия).

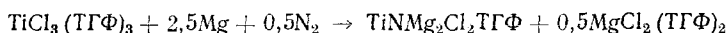
Детальное строение нитридных продуктов для большинства систем неизвестно.

В работе Вольпина с сотр.^{39, 50} найдено, что комплекс $C_6H_6TiCl_2 \cdot 2AlCl_3$, полученный при восстановлении четыреххлористого титана алюминием в присутствии хлористого алюминия и бензола по методу⁵⁶, реагирует при 130° с азотом с образованием соединения, имеющего элементарный состав $(C_6H_6)[TiCl_2 \cdot 2AlCl_3]_3N$ и гидролизующегося с образованием аммиака. По-видимому, этот продукт представляет собой сложный нит-

рид, включающий три атома титана на атом азота



Тщательное исследование продуктов взаимодействия азота в системах $\text{TiCl}_3(\text{ТГФ})_3 + \text{Mg} + \text{N}_2$; $\text{VCl}_3(\text{ТГФ})_3 + \text{Mg} + \text{N}_2$ было проведено в работах Ямамото с сотр.^{57, 58}. Реакция в обеих этих системах идет при комнатной температуре и атмосферном давлении, причем количество образующегося в реакции аммиака не превышает 1 моля на 1 моль переходного металла. В первой из этих систем после поглощения 0,5 моля азота на титан (причем, одновременно используется 2,5 г атома Mg) из раствора может быть выделен черный диамагнитный порошок состава $\text{TiNMg}_2\text{Cl}_2(\text{ТГФ})$, и стехиометрия может быть выражена уравнением



При разложении продукта HCl образуется аммиак и водород. Структура образующейся при взаимодействии с азотом молекулы неясна, вероятно, не мономерна и не может быть представлена как производное Ti^{III} и Mg^{II} , на что указывает выделение водорода в реакции с HCl . Под действием дипиридила из продукта реакции может быть выделен комплекс дипиридила с Mg^0 . По химическим свойствам продукт представляет собой нитрид: при гидролизе выделяет аммиак, не выделяет азота при нагревании до 200° , при действии пиридина, дипиридила, бензоилхлорида Mg может быть удален из продукта частично или полностью, но образующийся при этих воздействиях азот остается связанным с титаном и может быть выделен в виде аммиака только путем гидролиза.

В системе $\text{VCl}_3(\text{ТГФ})_3 + \text{Mg} + \text{N}_2$ реакция с азотом идет аналогично (хотя и несколько медленнее), причем образуется комплекс $\text{VNMg}_2\text{Cl}_2(\text{ТГФ})$. Этот продукт также диамагнитен, не выделяет азота при нагревании и гидролизуется с выделением аммиака, то есть, очевидно, представляет собой сложный нитрид.

Нитриды, однако, не являются единственными возможными продуктами восстановления азота в подобных системах.

Как уже указывалось, в некоторых случаях водород увеличивает выход аммиака после гидролиза продуктов реакции⁴⁰. Можно полагать, что в этих случаях он входит в состав образующегося продукта. Действительно, в работе⁵⁹ получено указание, что с атомом азота в продукте связаны атомы водорода, т. е. возможно здесь образуется сложный имид $\text{M}-\text{NH}-\text{M}$.

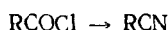
В ранней работе Ван-Тамелена⁶⁰ в раствор, содержащий суспензию диалкоксититандихлорида, добавлялся металлический калий и пропускался азот. При этом наблюдалось образование свободного аммиака, который отгоняется азотом из реакционной смеси. Выделение аммиака продолжается несколько недель и после его прекращения добавки металлического калия вновь вызывают образование аммиака. Выхода аммиака достигают суммарно всего 10—15% от титана. Если, как утверждают авторы, аммиак образуется не из-за следов влаги в азоте, можно полагать, что источником атомов водорода является растворитель, который реагирует с образующимся первично нитридом.

Азоторганические соединения. В работах Вольпина с сотр.^{30, 61—64} была впервые установлена возможность образования при восстановлении молекулярного азота азоторганических соединений с выделением после гидролиза ароматических аминов. В системах $\text{Cr}_2\text{TiCl}_2 + \text{LiPh} + \text{N}_2$ и $\text{Cr}_2\text{TiPh}_2 + \text{LiPh} + \text{N}_2$ в эфире при гидролизе продуктов реакции с азотом (20° , 100 атм N_2) был обнаружен анилин (0,15 моля анилина вместе с 0,65 моля аммиака на 1 моль соединения титана).

Если в качестве восстановителя взять *p*-толиллитий или *m*-толиллитий, то в продуктах реакции обнаруживаются преимущественно соответственно *p*- и *m*-толуидины, т. е. азот занимает в основном место лития.

В случае *o*-толиллития в продуктах обнаруживается смесь всех трех изомеров, как полагают авторы, через промежуточное образование дегидробензола в комплексе с титаном. В аналогичных системах с участием алифатических литийорганических соединений наблюдались лишь очень незначительные выходы алифатических аминов.

Ван-Тамелен и Радлер показали возможность получения азоторганических соединений при обработке образующихся первично нитридов соединениями, содержащими карбонильную группу⁶⁵. Так, если после поглощения азота в системе $\text{Cr}_2\text{TiCl}_2 + \text{Mg} + \text{N}_2$ к продукту реакции добавить кетоны или галондангидриды, в реакционной смеси через несколько дней образуются амины или нитрилы:



Эти данные указывают на сравнительно высокую реакционную способность нитридных производных, что отличает их от обычных нитридов, образующихся, например, при сжигании металлов в азоте. В дальнейшем подобные реакции изучались в работе⁶⁶.

Гидразин. В 1969 г. одновременно в работах двух групп авторов показано, что, кроме аммиака, в системах, фиксирующих азот в апротонных средах, при гидролизе продуктов можно также наблюдать образование гидразина^{4, 67}, т. е. продукта неполного восстановления азота.

В системе $(i\text{-C}_3\text{H}_7\text{O})\text{Ti} + \text{NaNp} + \text{N}_2$ в ТГФ⁶⁷ выход гидразина после гидролиза продуктов увеличивался с уменьшением молярного соотношения $[\text{Ti}^{\text{IV}}]/[\text{NaNp}]$ до максимальных выходов 15—19% (на титан), причем наряду с гидразином, образуется аммиак (отношение $2\text{NH}_3/\text{N}_2\text{H}_4$ изменялось в пределах 3,3÷5). Соединение, образующее гидразин, может быть дальше восстановлено до нитридов избытком NaNp.

При замене $(i\text{-C}_3\text{H}_7\text{O})_4\text{Ti}$ на CoCl_2 , MoCl_5 , WCl_6 , CrCl_3 , NiBr_2 , FeCl_3 гидразин не образуется.

В системе $\text{Cr}_2\text{TiCl}_2 + i\text{-C}_3\text{H}_7\text{MgCl} + \text{N}_2$ ^{4, 68} при низких температурах ($-80 \div -100^\circ$) образуется комплекс молекулярного азота, равновесно диссоциирующий с выделением азота (см. ниже). При -60° , при избытке изопропилмагнийхлорида азот, очевидно, через промежуточное образование этого комплекса восстанавливается до производного гидразина, гидролизующегося с образованием N_2H_4 . При этих низких температурах нитриды практически не образуются и дальнейшее восстановление до производных аммиака происходит лишь выше 0° .

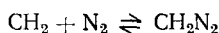
Заметные выходы гидразина получены позже в реакциях азота в системах $\text{TiCl}_4 + \text{Al} + \text{AlBr}_3$ ³⁹, $\text{FeCl}_3(\text{Ph}_3\text{P})_2 + i\text{-C}_3\text{H}_7\text{MgCl}$ ⁶⁹, $\text{MoCl}_5 + i\text{-C}_3\text{H}_7\text{MgCl}$ ⁶⁸, $\text{FeCl}_3 + \text{LiPh}$ ⁷⁰, $\text{FeCl}_3 + \text{Mg}$ ⁷¹. Результаты некоторых из этих работ будут обсуждаться более подробно в следующем разделе.

3. Механизм восстановления азота в апротонных средах

Большое число систем, способных восстанавливать азот в апротонных средах с участием многих соединений различных переходных металлов, различных восстановителей, сред, условий восстановления, заставляет отказаться от мысли, что механизм реакции окажется всегда одинаковым. В большинстве случаев даже природа нитридных продуктов восстановления еще не ясна, и о механизме реакции можно говорить лишь в самых общих чертах. Иногда восстановление азота изучалось с целью выяснения механизма реакции, но и в этих работах полученные данные часто оказываются противоречивыми, пересматриваются и не могут считаться однозначными.

Участие сильных восстановителей и одновременно соединений переходных металлов с самого начала заставляло предположить, что N_2 активируется соединениями переходных металлов в низких степенях окисления, которые образуются под действием восстановителей.

Эта активация должна включать комплексообразование азота с атомом металла, причем уже в 1966 г. на основании общих соображений и некоторых аналогий, в том числе аналогии с открытой в то время реакцией метилена с азотом^{13, 14}:



можно было предположить, что активация азота осуществляется такими «карбеноподобными» соединениями как $Ti^{II}d^2$ и $Fe^{II}d^6$.

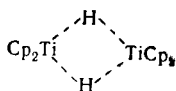
Однако конкретный механизм восстановления оставался неизвестным, и различные авторы выдвигали различные гипотезы для объяснения полученных результатов.

Об участии гидридов в восстановлении азота. В ряде систем, фиксирующих азот, показано образование гидридов, которые при гидролизе выделяли водород (HD под действием D_2O). Участие гидридных связей в каталитических реакциях, в частности в гидрировании олефинов, позволило подозревать, что $M-H$ -связь может участвовать также при восстановлении азота, например, путем внедрения молекулы N_2 с образованием $M-N=N-H$.

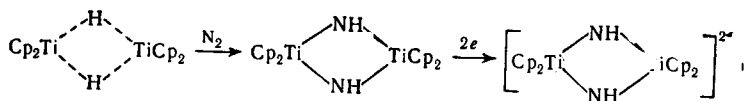
Наиболее подробно с точки зрения механизма реакции изучены системы, включающие Cr_2TiCl_2 , которые являются гомогенными и в некоторых случаях, например, с $EtMgBr$ эффективно восстанавливают азот уже при атмосферном давлении. В работе⁵⁵ установлено, что в этой системе наряду с нитридами параллельно с восстановлением азота образуются гидриды.

Ингибирующее действие водорода, которое наблюдалось для многих азотфиксирующих систем (см. выше) можно объяснить тем, что гидриды, образующиеся в реакции низковалентных производных переходных металлов с водородом, по большей части неактивны по отношению к азоту.

Между тем, Бринтцингер⁷², исходя из данных ЭПР в системе $Cr_2TiCl_2 + EtMgBr + N_2$, пришел к выводу, что гидрид, которому он приписал формулу



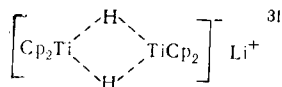
взаимодействует с азотом с образованием продукта внедрения:



Эта гипотеза, привлекательная своей простотой, далее была распространена на биологическую азотфиксацию⁷³. Однако в последующих работах она не была подтверждена.

Прежде всего, такой механизм противоречит данным⁵⁵ об отсутствии группировок NH в продукте. Кроме того, как показал в дальнейшем сам Бринтцингер⁷⁴ сигнал ЭПР, который приписывали продукту реакции с азотом, в действительности не имеет отношения к азоту. Триплетный сигнал дигирида, как оказалось, принадлежит мономерной частице, которой Бринтцингер приписал формулу аниона $[\text{Cr}_2\text{TiH}_2]^-$ ⁷⁴. Этот дигидрид не изменяется в присутствии азота³⁶, и, по-видимому, является побочным продуктом.

Хенричи-Оливе и Оливе методом ЭПР показали, что в системе $\text{Cr}_2\text{TiCl}_2 + \text{LiNp}$ образуется частица, содержащая два атома H на один атом трехвалентного титана⁷⁵. В этом случае сверхтонкая структура спектра указывает на участие атома лития в комплексе и этому комплексу приписана формула димера с разновалентными атомами Ti (II и III).



Предполагается, что азот комплексуется с Ti^{III} с дальнейшей реакцией восстановления под действием нафталида лития.

Аналогичная биядерная структура гидрида предполагается для системы $\text{Cr}_2\text{TiCl}_2 + \text{EtMgBr}$ ³¹, причем постулируется, что взаимодействие азота с двухвалентным титаном в комплексе не изменяет сигнала ЭПР остающегося неизменным гидрида Ti^{III} .

Можно полагать, что в действительности гидридные продукты родственны наблюдавшемуся ранее гидридному комплексу — продукту реакции Cr_2TiCl_2 с $(i\text{-Bu})_3\text{Al}$ и Cr_2TiCl_2 с $(i\text{-Bu})_2\text{AlH}$. Этот комплекс исследован методом ЭПР и на основе сверхтонкой структуры ему при-

76

писана формула $\text{Cp}_2\text{Ti} \begin{array}{c} \text{H} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{AlR}_n \end{array}$. Вероятно, дигидридным комплексам

можно приписать общую формулу $\text{Cp}_2\text{Ti} \begin{array}{c} \text{H} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{MR}_n \end{array}$, где n для Al, Mg и

Li(Na) равно соответственно: 2, 1, 0. Как и их алюминиевый предшественник, дигидридные комплексы трехвалентного титана с участием Mg, Li и Na, очевидно, неактивны по отношению к азоту и являются побочными продуктами.

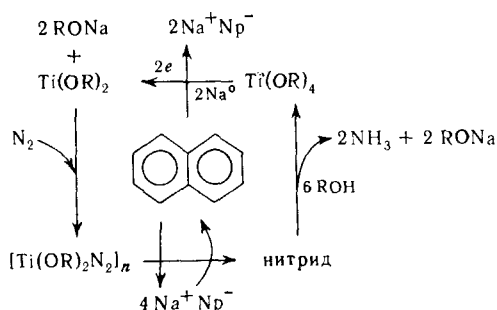
Образование гидридов, неактивных к азоту, по-видимому, общее явление при восстановлении азота в апротонных средах. Однако, как уже

указывалось, в некоторых случаях водород может и увеличивать выход продукта восстановления. В этих системах, содержащих обычно алкоксипроизводные титана, не исключено участие гидридов в фиксации азота, однако данных пока не достаточно для более конкретных выводов о механизме.

Степень окисления переходного металла. В ряде работ обсуждается степень окисления переходного металла в соединениях, активных по отношению к азоту. Наибольшее их число относится к системам, включающим ценовые производные титана. Вольпин с сотр.²⁷ из данных по ЭПР сделали вывод, что в этих системах реакция с азотом начинается после исчезновения Ti^{III} , то есть степень окисления титана ниже трех. В работе⁷⁷ сделан вывод, что ион Cr_2Ti^- (который можно рассматривать как производное Ti^I), взаимодействует с азотом. Как уже указывалось, Ti^{II} в комплексе с гидридным производным Ti^{III} постулируется активным по отношению к азоту в работах Оливе.

В работах Маскила и Пратта⁷⁸ и Бейера и Шуринга³⁸ предполагается, что активны комплексы нульвалентного титана.

Соединения двухвалентного титана принимаются активными в работах Ван-Тамелена и сотр.³² Так, в системах, включающих $Ti(OR)_4$, которые наиболее подробно изучены в этих работах и которые позволяют осуществлять циклически гидролиз-восстановление, принимается следующий механизм, в котором с азотом реагирует частица $Ti(OR)_2$ ⁷⁹:



Комплексы Ti^{II} и V^{II} предполагаются активными по отношению к азоту в работе Ямамото и др.³⁷ в системах $TiCl_3(ТГФ)_3+Mg$ и $VCl_3(ТГФ)_3+Mg$. Изучение восстановления азота в системах VCl_3+LiNp и $CrCl_3+LiNp$ ^{31, 80} методом ЭПР показывает, что металлы в этих системах должны быть очень сильно восстановленными.

Отметим, что именно в этих случаях, очевидно, очень сильных восстановителей при больших отношениях Red/M выход аммиака на один атом М доходит до значения 2. Интересно отметить, что выход продуктов восстановления в системе $VCl_3+LiNp+N_2$ зависит от порядка смешения в атмосфере азота восстанавливающего агента и соединения ванадия³⁸. Если раствор нафталида лития добавлять к раствору VCl_3 , то количество поглощенного азота достигает 0,39 моля N_2 на 1 моль VCl_3 . Если, наоборот, раствор VCl_3 добавлять к раствору нафталида Li, то восстанавливается до 0,7 моля N_2 .

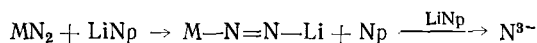
Кинетические данные и предварительные выводы о строении промежуточных комплексов. В работе Маскилла и Пратта^{78, 81} для гомогенной системы $Cr_2TiCl_2+EtMgBr+N_2$ применен кинетический подход. Установлено, что при продувании системы азотом частицы, образующиеся при восстановлении дициклопентадиенилтитандихлорида и активные к азоту, способны длительное время существовать без азота, так как вы-

ход продуктов и скорость их накопления мало зависят от того, пропускается ли азот немедленно после смешивания реагентов или спустя длительное время*. Оказалось, что скорость реакции, начиная с 0,5 атм, не зависит от давления азота и при достаточных избытках восстановителя не зависит от концентрации этилмагнийбромида. В этих условиях скорость оказалась пропорциональной квадрату исходной концентрации титанового соединения.

Полученные результаты указывают на образование биядерного комплекса при взаимодействии двух восстановленных титановых производных. Очевидно, что взаимодействие определяет скорость всего процесса при давлении азота выше 0,5 атм, и дальнейшее взаимодействие с азотом происходит быстро. Интересно отметить, что качественно сходная кинетика (квадрат по концентрации соединения переходного элемента, насыщение скорости по концентрациям азота и восстановителя) наблюдалось в дальнейшем при изучении другой гомогенной системы $\text{FeCl}_3 + \text{LiPh} + \text{N}_2$ ⁷⁰ (см. ниже). В этом случае также можно сделать вывод об образовании биядерного комплекса.

В системах, изученных Ямамото³⁷ $\text{TiCl}_3(\text{TГФ})_3 + \text{Mg} + \text{N}_2$ и $\text{VCl}_3(\text{TГФ})_3 + \text{Mg} + \text{N}_2$ в ТГФ скорость реакции следует первому порядку по концентрации исходных хлоридов, количеству израсходованного Mg и давлению N_2 . Количество восстановленного азота, однако, не превышает одной молекулы на два атома титана. Отсюда следует, что наиболее вероятный механизм включает комплексообразование азота с биядерной частицей, содержащей восстановленный титан и дальнейшее восстановление магнием активированного азота.

Вообще, в тех случаях, когда выходы продуктов приближаются к одной молекуле NH_3 (после гидролиза) на один атом переходного металла вероятно образование биядерного комплекса, где с двумя атомами азота связаны два атома переходного элемента. В ряде случаев, как указывалось выше, выход аммиака приближается к двум на один атом переходного металла. Как отмечалось, это наблюдалось для сильно восстановительных систем. По-видимому, эти результаты соответствуют моноядерным комплексам с дальнейшим восстановлением за счет атомов непереходного металла, например,



Исходя из этого предположения, можно объяснить различные результаты, полученные при разных порядках смешения реагентов³⁸. Если соединение ванадия добавляется к восстановителю, т. е. реакция идет при избытке нафталида лития, возникает возможность образования комплекса $\text{V}-\text{N}=\text{N}-\text{Li}$ и может восстановиться до одного моля N_2 на моль переходного элемента. При обратном порядке смешения биядерный комплекс включает два атома переходного элемента, и максимальный выход соответствует восстановлению 0,5 моля N_2 на 1 моль V.

Изучение промежуточных комплексов с молекулярным азотом. Учитывая очень большое значение потенциала ионизации молекулы азота (367 ккал/моль), отрицательное по знаку и большое по абсолютной величине значение сродства к электрону (−84 ккал/моль⁷¹), высокую

* Отметим, что в работе⁵⁵ выход резко падал, если азот вводился в реакционную смесь лишь через некоторое время после смешения реагентов. Очевидно, что отличие от результатов⁸¹ связано с тем, что в работе⁵⁵ система была статической и выделяющиеся газы могли реагировать с активными частицами. Действительно, в дальнейшем было показано, что этилен в изучаемой системе образует π-критильный комплекс $\text{Cr}_2\text{Ti}(\pi\text{-C}_4\text{H}_7)$ ⁸².

энергию диссоциации первой разрываемой π -связи, уже давно можно было сделать вывод о необходимости комплексообразования как первой стадии активации азота.

После открытия Алленом и Зенофом первого комплекса с двухвалентных рутением² и первых демонстраций, что такие комплексы можно получать непосредственно из молекулярного азота^{3, 83}, казалось, что активация азота путем комплексообразования получила непосредственное подтверждение. Первые исследования свойств комплексов как будто подтверждали такое предположение. В работах^{2, 84} сделан вывод, что азот в комплексе может быть восстановлен до аммиака при действии борогидрида натрия. Однако дальнейшая тщательная проверка с применением $^{15}\text{N}_2$ показала^{7, 85-87}, что сообщения о восстановлении азота в комплексе были неверными и что в действительности азот в комплексах не восстанавливается ни борогидридом натрия ни другими восстановителями. По мере увеличения числа известных стабильных моно- и биядерных комплексов (см. обзоры⁷⁻⁹) все большее их число проверялось на возможность дальнейших реакций связанного в комплексах азота, и каждый раз результаты оказывались отрицательными. Первое время исследования комплексов с азотом и реакций восстановления в системах Вольпина — Шура развивались параллельно и не находили точек соприкосновения.

Лишь в 1969 г. появились первые сообщения о комплексах с азотом, в которых азотный лиганд способен к дальнейшим реакциям. Число таких комплексов затем стало увеличиваться и некоторые из них оказалось возможным выделить и подробно изучить. Именно эти работы позволяют сделать наиболее определенные выводы о механизме восстановления азота.

Ван-Тамелен и др.⁷⁹ первыми сообщили о наблюдении комплекса с азотом, способным к дальнейшему восстановлению. Этот комплекс, по данным⁷⁹, образуется при трехнедельном перемешивании бензольного раствора димера титаноцена в атмосфере азота. За это время на 1 моль мономерного титаноцена поглощается более 0,9 моля азота.

В ИК-спектре раствора титаноценового комплекса с азотом наблюдается полоса при 1960 см^{-1} , которая предположительно относится к колебанию NN в комплексе, хотя экспериментов с $^{15}\text{N}_2$, которые бы подтвердили это предположение, очевидно, не было проведено. В настоящее время это отнесение частоты представляется сомнительным, в частности потому, что в промежуточных комплексах частота NN обычно значительно ниже. Комплекс с азотом образуется равновесно и разлагается с выделением азота при замене азота над раствором аргоном. Измерения молекулярного веса показывают, что комплекс является димерным и ему приписывается формула $(\text{Cr}_2\text{TiN}_2)_2$. При действии нафталида натрия азот в комплексе количественно восстанавливается до нитрида: $(\text{Cr}_2\text{TiN}_2)_2 \xrightarrow{\text{H}^+} 4\text{NH}_3$. Отметим, что этот результат является необычным для ценовых систем, которые в остальных случаях образуют максимум один моль аммиака на моль титана. Более подробных данных об этом комплексе в дальнейшем не появилось.

Совсем другие по свойствам комплексы наблюдались в том же году в азотфиксирующих системах $\text{Cr}_2\text{TiCl}_2 + \text{RMgX} + \text{N}_2$ ($\text{R} = i\text{-Pr, Et}$)⁴. Наиболее четкие результаты получены в случае изопропилмагнийхлорида. Исходя из предположения, что промежуточные комплексы должны быть нестабильными, авторы⁴ попытались наблюдать образование комплексов при сильном охлаждении раствора.

При проведении реакции изопропилмагнийхлорида с дициклопентадиенилтитандихлором при -60° и дальнейшем охлаждении раствора

под азотом до $-80 \div -100^\circ$ быстро и обратимо образуется интенсивно окрашенный в синий цвет комплекс с азотом ($\lambda_{\text{макс.}} = 610 \text{ нм}$). Спектральное изучение равновесной реакции комплексообразования с азотом в дальнейшем показало, что комплекс включает два атома титана на одну молекулу азота и теплота его образования равна всего 5 ккал/моль⁸⁸.

Очевидно, тот же комплекс удалось выделить из раствора в системе $\text{Cr}_2\text{TiCl} + i\text{-C}_3\text{H}_7\text{MgCl} + \text{N}_2$ ⁸⁹.

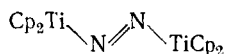
В твердом состоянии он несколько более устойчив, чем в растворе, но уже при -70° медленно разлагается с выделением азота. Состав комплекса соответствует формуле $(\text{Cr}_2\text{TiR})_2\text{N}_2$. В работе⁴ сообщалось также о более стабильном промежуточном комплексе, который образуется в системе $\text{Cr}_2\text{TiCl}_2 + (i\text{-C}_3\text{H}_7)\text{MgCl} + \text{N}_2$ в присутствии трифенилфосфина. Комплекс с азотом также интенсивно окрашен ($\lambda_{\text{макс.}} = 420$ и 520 нм). При действии спирта они выделяют азот, а при стоянии с избытком восстановителя связанный в комплекс азот переходит в нитрид, гидролизующийся с образованием аммиака.

Аналогичный синему комплексу $(\text{Cr}_2\text{TiR})_2\text{N}_2$ по составу, но более стабильный комплекс был выделен Тойбенем и Лифдемейером в реакции $\text{Cr}_2\text{TiPh} + \text{N}_2$ в толуоле при -78° ⁹⁰. В этом случае комплекс медленно выделяет азот при температуре выше 0° и быстро при 70° . В дальнейшем сходным образом получен ряд комплексов $(\text{Cr}_2\text{TiR})_2\text{N}_2$, где $\text{R} = o\text{-}, m\text{-}, p\text{-толил, бензил, пентафторфенил}$ ^{91, 92}.

Во всех случаях комплексы обратимо образуются в толуольном растворе, причем при их образовании наблюдается интенсивно-синее окрашивание ($\lambda_{\text{макс.}} = 600\text{—}630 \text{ нм}$). Комплексы диамагнитны. В их ИК-спектрах не проявляется заметного поглощения, соответствующего колебанию связи NN. Комплексы с азотом обладают очень различной термической стабильностью. Так $m\text{-толильный}$ комплекс распадается лишь при 75° , $o\text{-толильный}$ — выделяет азот при -20° , а 2,6-диметилфенильное производное вообще не образуется.

Строение комплексов пока не ясно, но по данным ИК-спектров, видимому, молекула азота расположена симметрично между двумя атомами титана, или образует структуру типа π -комплекса.

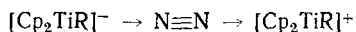
Чрезвычайно большой коэффициент экстинкции в области максимума поглощения в видимой области заставляет предположить, что синие аддукты с азотом являются комплексами с переносом заряда. В соответствии с формулой естественно принять, что степень окисления реагирующих с азотом частиц равна трем^{91, 92} и структурная формула комплекса, например,



Однако комплексы азота с соединениями металлов с электронной конфигурацией d^1 во всяком случае очень не привычны, и для такой структуры не ясно происхождение интенсивной полосы поглощения. Чтобы сохранить принятое ранее положение о том, что двухвалентный титан должен быть активным по отношению к азоту, можно предположить структуру



или



и рассматривать эти комплексы аналогично интенсивно окрашенным биядерным комплексам с азотом, содержащим одновалентный рений.

которые впервые получены и исследованы Чаттом и сотр.⁹³, где азот выполняет роль мостика между донором (Re^I) и акцептором, в качестве которого могут выступать соединения, включающие металлы с электронной конфигурацией d^0 , например,



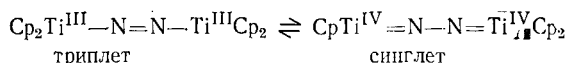
Биядерные комплексы $(\text{Cr}_2\text{TiR})_2\text{N}_2$ представляют собой, очевидно, первую стадию активации азота в рассматриваемых системах. При их гидролизе выделяется молекулярный азот без заметного восстановления. При действии избытка $i\text{-C}_3\text{H}_7\text{MgCl}$ на $(\text{Cr}_2\text{TiR}-\text{C}_3\text{H}_7)_2\text{N}_2$ образуются новые комплексы, выделяющие при гидролизе гидразин после восстановления при низких температурах или аммиак при температурах выше нуля.

В комплексе $(\text{Cp}_2\text{TiPh})_2\text{N}_2$ азот может быть восстановлен при -20° нафталидом натрия в ТГФ^{91, 92}. При этом образуются продукты, гидролизующиеся с образованием гидразина и аммиака, а также следов анилина с суммарным количественным выходом на закомплексованный азот, причем примерно половина азота переходит в гидразин. Есть указания на то, что циклопентадиенильная структура при восстановлении разрушается.

В поисках промежуточных комплексов, соответствующих более сильно восстановленным состояниям азота, в работе^{94, 95} исследована система $\text{Cr}_2\text{TiCl} + \text{CH}_3\text{MgI}$ в эфире. В этом случае в растворе в первой стадии, очевидно, образуется Cr_2TiCH_3 , который при охлаждении до -100° с азотом образует интенсивно окрашенный в синий цвет комплекс. При стоянии в течение ~ 1 часа при -70° синий комплекс постепенно исчезает и из раствора выделяется устойчивый при комнатной температуре темно-окрашенный комплекс состава $(\text{Cr}_2\text{Ti})_2\text{N}_2$.

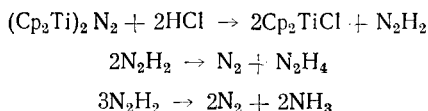
В ИК-спектре этого комплекса наблюдается полоса при 1285 см^{-1} , которая смещается до 1235 см^{-1} при замене $^{14}\text{N}_2$ на $^{15}\text{N}_2$, что указывает на ее принадлежность колебанию NN.

Измерение магнитной восприимчивости показывает, что магнитный момент комплекса обратимо уменьшается с понижением температуры, что позволяет предположить равновесие синглетного и триплетного состояния комплекса, которое схематически можно представить как



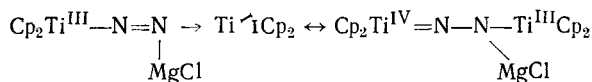
причем разница в энергиях этих двух состояний составляет по измерениям, проведенным в работе ⁹⁶, всего 85 ккал/моль.

При действии на комплекс метанольным раствором хлористого водорода при -60° наблюдается образование азота и гидразина в равных количествах, причем сумма (азот+гидразин) в соответствии с приведенной формулой оставляет половину от титана. При обработке комплекса хлористым водородом в эфире основными продуктами оказываются азот и аммиак (аммиака $\sim 30\%$ от титана), причем гидразина почти не образуется. Эти данные можно объяснить тем, что при гидролизе комплекса первично образуется динимид, который, в зависимости от условий, далее диспропорционирует до азота и гидразина или до азота и аммиака:

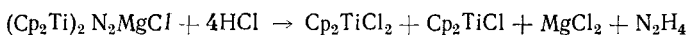


Таким образом, комплекс можно рассматривать как производное диимида, хотя в соответствии с данными ИК-спектра, кратность NN-связи в комплексе, по-видимому, ниже двух.

Комплекс, очевидно, соответствующий следующей стадии восстановления азота в координационной сфере титана, был выделен при восстановлении титаноцена изопропилмагнийхлоридом в присутствии азота при -60° в течение 3 часов в эфирном растворе⁹⁷. В соответствии с анализом состав его $(\text{Cr}_2\text{Ti})_2\text{N}_2\text{MgCl}$. Комплекс парамагнитен, причем его магнитная восприимчивость соответствует одному электрону на два атома титана. Колебание NN в соответствии с данными ИК-спектра имеет частоту 1260 см^{-1} , что доказывается изотопным смещением полосы до 1220 см^{-1} при использовании для синтеза $^{15}\text{N}_2$ вместо $^{14}\text{N}_2$. В соответствии с этими данными структуру комплекса можно представить в виде

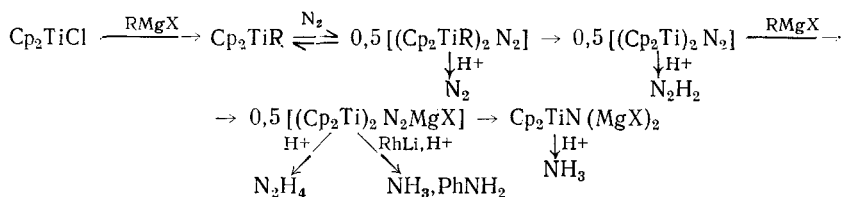


причем вторая формула предпочтительнее. При действии спиртовым раствором хлористого водорода на комплекс $(\text{Cr}_2\text{Ti})_2\text{N}_2\text{MgCl}$ при -60° более 80% азота превращается в гидразин, очевидно, по реакции

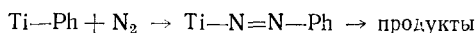


Остальная часть связанного азота переходит в молекулярный азот, причем одновременно выделяется водород.

При стоянии комплекса $(\text{Cr}_2\text{Ti})_2\text{N}_2\text{MgCl}$ с раствором $i\text{-C}_3\text{H}_7\text{MgCl}$ в эфире при комнатной температуре образуется соединение состава $\text{Cr}_2\text{TiN}(\text{MgCl})_2$, гидролизующееся с образованием аммиака. Таким образом, последовательность стадий при восстановлении азота в системах Cr_2TiCl_2 (или Cr_2TiCl) + RMgX можно представить в следующем виде:



Интересно, что при действии на комплекс $(\text{Cr}_2\text{Ti})_2\text{N}_2\text{MgCl}$ фениллитием после гидролиза продуктов, наряду с аммиаком, образуются заметные количества анилина (до 1% на титан). Эти данные и данные^{91, 98} об образовании следов анилина при восстановлении комплекса $(\text{Cr}_2\text{TiR})_2\text{N}_2$ нафталидом натрия указывают на возможный механизм образования анилина в системах Вольпина — Шура при использовании в качестве восстановителя фениллития. Вольпин и др.⁶¹⁻⁶⁴ полагают, что продукт, образующийся при гидролизе — анилин, образуется путем внедрения азота по связи $\text{Ti}-\text{Ph}$:

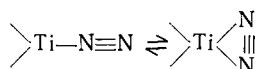


Теперь мы видим, что $\text{Ph}-\text{N}$ -связь может образоваться и при действии фениллития на промежуточные биядерные комплексы, образующиеся при стадийном восстановлении азота.

В работах Бринтцингера⁹⁸⁻¹⁰⁰ приводятся несколько отличные данные о природе и свойствах комплексов в системах, содержащих титаноцены. В этих работах обнаружены соединения титана, взаимодейст-

вующие с молекулярным азотом: бис-(пентаметилциклопентадиенил)титан (II); дициклопентадиенилтитан (II) и его комплекс с трифенилфосфином. Раствор $[\text{C}_5(\text{CH}_3)_5]_2\text{Ti}$ взаимодействует с окисью углерода с образованием дикарбонила и с азотом, образуя при очень низких температурах комплекс, который, возможно, является аналогом дикарбонила, а при более высокой температуре интенсивно окрашенный в синий цвет биядерный комплекс, содержащий одну молекулу азота на два атома титана. Комплекс находится в равновесии с азотом и имеет $\lambda_{\text{макс.}} = 568 \text{ нм}$. Дициклопентадиенилтитан был получен в открытых авторами реакциях разложения при комнатной температуре гидрида Cr_2TiH , который образуется при реакции $\text{Cr}_2\text{Ti}(\text{CH}_3)_2$ с водородом. При охлаждении растворов полученного таким образом титаноцена в присутствии азота образуются интенсивно синие растворы комплекса ($\lambda_{\text{макс.}} = 597 \text{ нм}$, $\epsilon \approx 10^4$), который может быть выделен из раствора и, по данным авторов¹⁰¹, имеет состав $(\text{Cr}_2\text{Ti}_2)\text{N}_2$. При действии на него растворов нафталида лития координированный азот восстанавливается и при гидролизе выделяет аммиак. Комплекс титаноцена с трифенилфосфином $\text{Cr}_2\text{Ti}(\text{PPh}_3)$ ($\lambda_{\text{макс.}} = 521 \text{ нм}$) взаимодействует с азотом. В толуольном растворе при комнатной температуре поглощается 0,33 моля N_2 на 1 моль Ti. При нагревании полученного аддукта до 110° примерно половина азота переходит в производное аммиака, а остальная часть выделяется в виде азота.

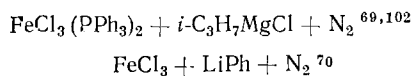
В последнее время Беркоу и др. сообщили¹⁰¹, что при низких температурах в присутствии азота биядерный комплекс $[\{\text{C}_5(\text{CH}_3)_5\}_2\text{Ti}]_2\text{N}_2$ переходит в моноядерный комплекс $\{\text{C}_5(\text{CH}_3)_5\}_2\text{TiN}_2$. Из данных по ЯМР (^1H -, ^{13}C -, ^{15}N -) они сделали вывод, что в последнем комплексе происходит обратимое превращение азота в комплексе



Легко видеть, что по всем свойствам биядерные азотные комплексы с титаноценом, изученные в работах⁹⁸⁻¹⁰⁰, совпадают с описанными выше комплексами состава $(\text{Cr}_2\text{TiR})_2\text{N}_2$, в то время как по составу они совпадают с диимидным комплексом, имеющим совершенно другие свойства.

Дальнейшие исследования должны выяснить, связаны ли указанные расхождения с некоторыми экспериментальными неточностями в каких-либо из приведенных работ или эти сложные азотфиксирующие системы действительно могут содержать комплексы с азотом одинакового состава с различными свойствами и комплексы разного состава с чрезвычайно близкими свойствами.

Интересные комплексы с азотом, способным к дальнейшим восстановительным реакциям, наблюдались в азотфиксирующих системах содержащих железо:

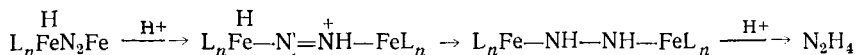


В первой из этих систем в эфире при -50° образуется мало стабильный комплекс с молекулярным азотом, уже при 0° медленно распадающийся в растворе с выделением азота.

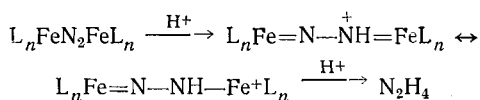
Колебанию NN в ИК-спектре соответствует полоса при 1760 см^{-1} (затопное смещение до 1710 см^{-1} при замене $^{14}\text{N}_2$ на $^{15}\text{N}_2$).

В спектре комбинационного рассеяния наблюдается исключительно интенсивная полоса при 1760 см^{-1} ¹⁰³. Это соответствует биядерному фрагменту FeN_2Fe с большой поляризуемостью связи NN. Молекуляр-

ный азот целиком выделяется из комплекса как при его нагревании, так и при разложении окисью углерода и этиловым спиртом. Под действием хлористого водорода, однако, наряду с молекулярным азотом образуется гидразин. Авторы работы^{69, 102} сделали вывод, что роль HCl заключается в протонизации координированной молекулы N₂, что способствует ее частичному восстановлению в соответствии с предполагаемым механизмом



В настоящее время можно полагать, что более вероятным (и более общим) механизмом является следующий:



В системе FeCl₃+LiPh+N₂ при комнатной температуре и атмосферном давлении азота реакция также ведет к образованию комплекса с азотом⁷⁰. Кинетические данные (пропорциональность скорости реакции квадрату концентрации железа, независимость от давления азота выше 200 тор и от концентрации фениллития) указывают, что скорость в этом случае лимитируется образованием биядерного комплекса восстановленного соединения железа (без азота) вслед за чем происходит быстрая координация азота и можно полагать, что промежуточный комплекс с азотом также биядерный. В этом случае ни промежуточный комплекс с азотом, ни конечный продукт не были выделены из раствора и их состав не установлен, но можно полагать, что восстановленное соединение железа стабилизируется фениллитием, так как независимость скорости реакции от концентрации фениллития наблюдается только при больших избытках восстановителя.

При действии хлористого водорода на раствор продукта образуются гидразин, азот и аммиак (соответственно 28, 9 и 15% от железа).

Возможно, что промежуточный комплекс в этом случае в какой-то мере аналогичен биядерному азотному комплексу с Ni⁰, стабилизированному фениллитием¹⁰⁴ состава [(PhLi)₃Ni]₂N₂·2Ft₂O₂. Из рентгеноструктурного анализа этого стабильного комплекса¹⁰⁵ следует, что

фрагмент Ni₂N₂ близок к , причем связь NN по длине

(1,35 Å) является промежуточной между одинарной и двойной. Атомы Li молекул фениллития в комплексе, находясь в соседстве с атомами N, проявляют акцепторные свойства, усиливая перенос электронов от атомов Ni. Пока нет сообщений, может ли связанный в комплекс азот перейти в гидразин или другое восстановленное соединение.

В системе FeCl₃+Mg+N₂ в тетрагидрофуране также образуется биядерный стабильный при комнатной температуре комплекс, соответствующий по составу формуле [(ТГФ)_{1,5}MgCl₃Fe]₂N₂. Комплекс реагирует с HCl с образованием гидразина⁷¹.

Некоторые из приведенных примеров показывают, что нестабильность комплекса не является необходимым условием вовлечения азота в координационной сфере металла в дальнейшие реакции, по крайней мере в тех случаях, когда в образовании комплексов участвуют силь-

ные восстановители. В связи с этим представляют интерес новые попытки ввести в реакцию азот, находящийся в координационной сфере известных стабильных комплексов.

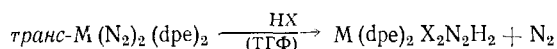
Вольпин и сотр.¹⁰⁶ показали, что при взаимодействии комплекса $(\text{Ph}_3\text{P})_3\text{CoHN}_2$ с нафталидом лития в присутствии четыреххлористого титана и соединений других переходных металлов наблюдается восстановление азота, связанного с кобальтом в комплекс с образованием аммиака после гидролиза. В отсутствие добавленных солей переходных металлов восстановления азота не происходит.

Однако, как было установлено в работе¹⁰⁷, азот в этих условиях вначале выходит из координационной сферы кобальта в виде свободного N_2 и в дальнейшем обычным образом реагирует с восстановленными соединениями титана или другими добавленными соединениями.

Первая удачная попытка вовлечь азот в реакцию с органическими соединениями в моноядерном комплексе была выполнена Чаттом, Хитом и Ли¹⁰⁸. Эти авторы показали, что хлорангидриды кислот RCOCl ($\text{R}=\text{CH}_3$, C_2H_5 , C_3H_7 , $n\text{-CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4$) реагируют с *транс*- $\text{W}(\text{N}_2)_2(\text{dpe})_2$ с образованием $(\text{dpe})_2\text{W}=\text{N}-\text{NHCOR}$, где $\text{dpe}=\text{PhPCH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2$. Азот в продукте реакции оказывается протонированным предположительно за счет следов влаги, образующих хлористый водород. Комплекс может быть депротонирован при взаимодействии с триэтиламиноом с образованием нового ряда комплексов $\text{WCl}(\text{dpe})_2\text{N}_2\text{COR}$ с полосой 1338 см^{-1} в ИК-спектре, соответствующей колебанию в комплексе (смещение до 1298 см^{-1} при замене на $^{15}\text{N}_2$).

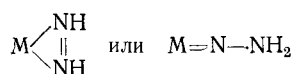
Аналогичная реакция с RCOCl обнаружена для молибденового комплекса *транс*- $\text{Mo}(\text{N}_2)_2(\text{dpe})_2$.

Другая интересная реакция, обнаруженная Чаттом и др.¹⁰⁹ заключается в протонировании азота в *транс*- $\text{M}(\text{N}_2)(\text{dpe})_2$ с образованием комплекса с N_2H_2



($\text{M}=\text{W}$ или Mo ; $\text{HX}=\text{HBr}$ или HCl для W и HBr для Mo)

Предполагается, что группа N_2H_2 связана с M в структуру

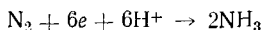


Таким образом, восстановление азота до производного динида или гидразина вызывается протонированием (аналогично тому, как это предположено выше для комплекса с железом). Однако в моноядерных комплексах протонирование, по-видимому, пока не дает возможности выделить восстановление молекулы (N_2H_2 , N_2H_4 или NH_3) из координационной сферы металла, и эти результаты, естественно, не противоречат точке зрения, что восстановление азота в биядерном комплексе в общем случае должно происходить легче, чем в моноядерном.

В работах Селлмана с сотр.¹¹⁰⁻¹¹³ в последнее время полученные новые данные по моно- и биядерным комплексам Mn , W , Cr , включающим динимид как возможный промежуточный продукт при восстановлении азота. В этом случае комплексы получались не непосредственно из молекулярного азота, а при окислении гидразина, и рассмотрение структуры и свойств этих комплексов в связи с механизмом восстановления азота в координационной сфере металла, естественно, нужно проводить с некоторой осторожностью.

IV. ВОССТАНОВЛЕНИЕ АЗОТА В ПРОТОННЫХ СРЕДАХ

Долгое время биологическая фиксация азота, осуществляемая некоторыми микроорганизмами и водорослями была единственной известной реакцией восстановления азота с участием протонов воды:



Попытки осуществить такую реакцию в небиологических условиях начались очень давно. Еще в 1916 г. Ценгелис утверждал¹¹⁴, что при пропускании азота в соляную кислоту, в которой происходит растворение металлического цинка, образуется некоторое количество аммиака, очевидно, при действии на азот водорода *in statu nascendi*.

В дальнейшем аналогичные попытки неоднократно повторялись. В патенте¹¹⁵ сообщалось, что азот гидрируется до аммиака в водном растворе гидридных производных молибдена.

Хейт и Скотт сообщили в 1964 г.¹¹⁶ об образовании малых количеств аммиака при восстановлении азота электрохимически или химическими восстановителями в присутствии молибдата или вольфрамата. В дальнейшем в работе¹¹⁷ сходные результаты были получены при использовании соединений целого ряда переходных элементов.

Нужно отметить, что при малых выходах аммиака и сравнительно больших количествах исходных веществ всегда остаются сомнения, действительно ли молекулярный азот является источником наблюдающегося аммиака. Небольшие количества аммиака могут образоваться из примесей в исходных реагентах, например, нитридов металлов или окислов азота (которые в условиях реакции могут восстанавливаться до аммиака). В исследованиях автора этой статьи и его сотрудников неоднократно наблюдались небольшие количества аммиака при попытках восстановить азот в протонных средах, однако в дальнейшем при тщательной проверке оказывалось, что источником аммиака не был молекулярный азот.

Для проверки фиксации небольших количеств азота обычно применяется методика с использованием меченого азота $^{15}\text{N}_2$, которая была разработана ранее и с успехом применялась для изучения восстановления азота в биологических системах. Образование азота $^{15}\text{N}_2$ и $^{15}\text{N}^{14}\text{N}$ в количествах, заметно превышающих природное содержание, при окислении образующегося аммиака гипобромитом, является качественным индикатором на фиксацию азота и может использоваться при количественных измерениях выходов аммиака. Этот метод был применен¹¹⁸ при воспроизведении результатов фиксации азота, описанных в работах^{116, 117}, причем был получен отрицательный результат. Есть и другие указания (см., например,¹¹⁹), что восстановление азота в условиях работ^{116, 117} в действительности не наблюдается.

Положительные результаты с $^{15}\text{N}_2$ являются необходимым критерием правильности полученных результатов при малых количествах образующегося аммиака (об этом надо напомнить хотя бы потому, что аналогичные работы без специально проведенной проверки полученных результатов продолжают появляться). Однако необходимо отметить, что некоторое превышение массы 29 над природным содержанием в масс-спектре азота, полученного окислением выделенного аммиака, само по себе еще не является однозначным доказательством восстановления азота и требует проверки, так как может быть результатом случайного попадания органических веществ (например, эфира) в ионизационную

камеру масс-спектрометра, которые образуют при ионизации осколки с массой 29. Очевидно, необходимо иметь воспроизводимое совпадение результатов химического анализа (с $^{14}\text{N}_2$) и масс-спектрального анализа (с $^{15}\text{N}_2$).

В последнее время достигнуты большие успехи при изучении нитрогеназы, фермента, катализирующего биологическую фиксацию азота (см. например, обзоры ^{19, 20}). Рассмотрение биологической и небиологической азотфиксации целесообразно провести совместно, так как прогресс в этой области, несомненно, в значительной степени обязан совместным действиям химиков и биологов.

1. Нитрогеназа как катализатор восстановления азота

Подробные сведения о нитрогеназе, естественно, выходят за рамки настоящего обзора. Здесь мы лишь кратко сформулируем, что представляет собой процесс восстановления азота в присутствии нитрогеназы с точки зрения химика.

Фермент, выделенный из микроорганизмов, представляет собой комбинацию двух белков, один из которых (MoFe-протеин) содержит молибден, железо, сульфидные группы и сульфгидрильные группы, причем на молекулу приходится 1 или 2 атома молибдена и 20—30 атомов железа. Другой — Fe-протеин содержит 2 атома железа и также сульфидные и сульфгидрильные группы. Реакция восстановления азота, в условиях выделенного фермента, может происходить под действием специально добавленного восстановителя — дитионита натрия. Реакция требует присутствия АТФ, причем восстановление азота до аммиака сопровождается сопряженной с восстановлением реакцией гидролиза АТФ.

В отсутствие азота происходит выделение водорода за счет передачи электронов на протоны воды. Все три нитрогеназные реакции: гидролиз АТФ, выделение водорода и восстановление азота возможны только в присутствии обоих компонентов нитрогеназы: MoFe-протеина и Fe-протеина.

Кроме азота в присутствии компонентов нитрогеназы могут восстанавливаться и другие соединения, содержащие тройную связь: ацетилен, закись азота, изонитрилы, нитрилы, причем продуктом восстановления ацетилена является этилен (*цис*-дидейтероэтилен в случае проведения реакции в тяжелой воде). Этилен не является субстратом нитрогеназы и не подвергается дальнейшему восстановлению.

В условиях насыщения субстратом скорости всех нитрогеназных реакций определяются процессом переноса электронов и, таким образом, не зависят от природы субстрата. Энергия активации реакции выше 20° составляет 14 ккал/моль. Присутствие ионов магния необходимо для нитрогеназной реакции, возможно, для осуществления АТФ-азного процесса.

Важный результат, касающийся строения фермента был получен в работах Лихтенштейна и сотр. (см. напр. ¹²⁰). Оказалось, что атомы железа, входящие в MoFe-протеин комбинируются совместно, образуя кластер связанных между собой атомов.

Интересно, что молибден, который совершенно необходим в нитрогеназе для восстановления азота, может, однако, быть заменен на ванадий. Остальные элементы оказались неактивными. Недавно удалось выделить нитрогеназу, содержащую вместо молибдена ванадий ^{121, 122} и активную по отношению к N_2 .

2. Восстановление азота смешанными гидроокисями в присутствии соединений Мо и V

Первые определенно положительные и воспроизводимые результаты в попытках восстановить азот в протонных средах получены в 1970 г. и опубликованы в работах ^{5, 6, 123, 124}. Для поисков такого рода систем авторы исходили из предсказаний ⁷, сделанных на основании теоретического рассмотрения ¹⁶ с учетом результатов, полученных при изучении биологической фиксации азота. Прежде всего были выбраны реагенты с восстановительным потенциалом, близким к восстановительному потенциалу работающей нитрогеназы и достаточным для образования гидразина из азота ($E_0 = -0,23$ в при $pH=0$). Эти восстановители должны были моделировать активирующий электроны участок нитрогеназы. Из теоретического рассмотрения следует, что активаторы молекулярного азота должны обладать вполне определенным комплексом свойств. Поэтому было естественно по аналогии с биологической фиксацией азота, выбрать соединения Мо (а также V, который может заменять Мо в нитрогеназе) в предположении, что при достаточном восстановительном потенциале эти соединения образуют подходящие для активации азота частицы.

Предполагалось, что образующееся промежуточно соединение (например, $Mo=N-NH-Mo$) должно гидролизиться с образованием гидразина, который будет появляться в качестве конечного или промежуточного продукта. Именно это предположение обусловило в основном успех в поисках азотфиксирующих систем, так как в отличие от аммиака появление небольших количеств гидразина из примесей маловероятно, известные аналитические тесты на гидразин очень чувствительны и, обнаружив гидразин, можно было дальше эмпирически подбирать оптимальные условия.

Первой системой, в которой наблюдалось образование гидразина из азота в протонной среде была система $Ti^{3+} + Mo^{V \div VI} + N_2$ (в водном или безводном спирте в щелочной среде). В дальнейшем были обнаружены системы $Cr^{2+} + Mo^V + N_2$ и $V^{2+} + Mo^V$, причем оказалось, что, как и в биологических системах, соединения V могут заменить Мо с сохранением активности по отношению к N_2 . В связи с этим соединения V^{II} оказались способными восстанавливать азот в водной среде без добавления соединений других переходных металлов.

Система $Ti^{3+} + Mo^{V \div VI} + N_2$ ^{5, 6, 123-125}

Восстановление азота наблюдается в этом случае только в сильно щелочной среде (при $pH \geq 10,5$). При увеличении концентрации щелочи выход гидразина проходит через максимум. Без добавок соединений молибдена ($MoOCl_3$, MoO_4^{2-}) реакция практически не идет.

Небольшие количества гидразина наблюдались уже при комнатной температуре и атмосферном давлении. Выход гидразина возрастает с увеличением давления азота и температуры.

При 90—110° и 100—150 атм азота система является каталитической по отношению к молибдену; на 1 атом молибдена могут восстановиться несколько десятков молекул азота с образованием гидразина и аммиака. Восстановление $^{15}N_2$ показало согласие с результатами, полученными с легким азотом.

Очень интересным оказался эффект увеличения выхода в присутствии добавок солей других металлов: Mg, Ca, Ba. Особенно сильно действуют соли Mg: хлорид или сульфат.

Добавка этих солей замедляет реакцию гидроокиси Ti^{III} с водой с выделением водорода и одновременно увеличивается выход гидразина. Максимальный выход гидразина наблюдался при отношении $Mg : Ti = 1 : 2$.

При низких температурах гидразин — практически единственный продукт восстановления азота. При температурах выше 85° появляется аммиак, относительный выход которого возрастает с повышением температуры. Кинетическое исследование показывает¹²⁵, что аммиак является вторичным продуктом и образуется при восстановлении гидразина. Окись углерода и ацетилен ингибируют реакцию. В присутствии окиси углерода в раствор переходит желтое карбонильное соединение молибдена, степень окисления молибдена в котором равна трем. Ацетилен в этих же условиях восстанавливается до этилена, причем эта реакция происходит и без соединений молибдена.

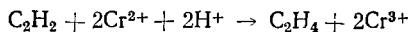
В отсутствие азота система необратимо выделяет водород из воды. При этом водород, естественно, не может быть восстановителем для азота до гидразина в щелочной среде. Однако авторы¹²⁶ показали, что водород в кислой среде может быть использован как восстановитель для Ti^{IV} (в присутствии Pt), а образующийся при этом Ti^{III} при подщелачивании может (в присутствии Mo) восстанавливать азот до гидразина. Таким образом, при попеременном подкислении-подщелачивании раствора водород может выступать как восстановитель азота до гидразина; при этом недостающая энергия фактически восполняется за счет энергии нейтрализации кислоты щелочью.

Температурная зависимость скорости дает для энергии активации реакции восстановления азота до гидразина значение 13 ккал/моль ¹²⁵. Попытки вместо соединений молибдена использовать в комбинации с Ti^{III} соединения других переходных элементов не привели к положительным результатам. Только соединения ванадия (например, $VOCl_2$) оказались способными заменять молибден с частичным сохранением активности по отношению к азоту.

Система $Cr^{2+} + Mo^V + N_2$ ^{6, 126}

Азот восстанавливается до гидразина, если в атмосфере азота смешивать водно-спиртовую суспензию гидроокиси Cr^{II} с раствором $MoOCl_3$. В этом случае реакция с заметной скоростью идет уже при комнатной температуре, причем минимальная концентрация щелочи, при которой наблюдается восстановление азота до гидразина, заметно меньше, чем в случае Ti^{III} . Каталитических выходов на молибден в этой системе не наблюдалось.

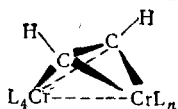
Ацетилен в этих системах восстанавливается и в отсутствие Mo , причем эта реакция происходит и в кислых растворах солей Cr^{2+} . В связи с этим можно отметить, что одной из ранних попыток изучить восстановление ацетилена в этилен с точки зрения моделирования нитрогеназной реакции было исследование реакции¹²⁷:



Эта реакция, открытая еще в 1916 г.¹²⁸, интересна тем, что так же как в случае нитрогеназы, ацетилен здесь количественно переходит в этилен без дальнейшего восстановления до этана. Скорость реакции пропорциональна квадрату концентрации хрома, что указывает на образование биядерного комплекса ионов хрома с ацетиленом. Действительно, при охлаждении спирто-водных растворов спектрально удалось наблюдать равновесное образование малоустойчивого биядерного ком-

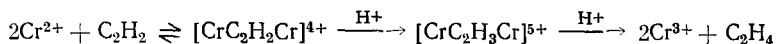
плекса ацетилен с хромом, теплота образования которого составляет всего ~ 2 ккал/моль¹²⁹.

Дальнейшее изучение аналогичного, но более стабильного комплекса, который образуется в присутствии аммиака и может быть выделен из раствора, показывает¹³⁰, что его строение лучше всего соответствует формуле.



с С—С-связью, близкой к одинарной и sp^3 -гибридизованными связями С—Н. Таким образом, здесь в комплексе фактически происходит «четырёхэлектронное» восстановление ацетилен до этанового производного.

Восстановление ацетилен в водном растворе солей Cr^{II} катализируется кислотой и может быть представлено механизмом



В работах¹³¹, в которых изучалось восстановление других ненасыщенных соединений в растворе солей Cr^{II} , показано, что механизм с участием двух ионов Cr является общим. Азот в кислых средах не восстанавливается ионами Cr^{2+} , хотя восстановительный потенциал Cr^{II} $E_0 = -0,40$ в достаточен для образования гидразина из азота. Правда, в работе¹³² сообщается о небольших количествах аммиака в кислых растворах при восстановлении азота под действием Zn в присутствии соединений Cr^{VI} , но эти результаты не были проверены с меченым азотом и, как обычно, вызывают сомнения.

Сообщалось¹³³ об образовании малых количеств гидразина при электрохимическом восстановлении азота в кислых растворах в присутствии комплексов молибдена. Выходы не превышали 1% на молибден, причем заметно колебались от опыта к опыту.

Система $\text{V}^{2+} + \text{N}_2$ ^{6, 124, 134, 135}

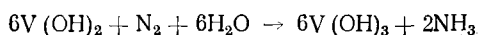
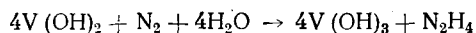
Образование гидразина наблюдалось при смешивании заранее приготовленной водно-спиртовой суспензии смешанной гидроокиси V^{II} и гидроокиси Mg с раствором MoOCl_3 в атмосфере азота. В этом случае заметные выходы гидразина наблюдались при высоких температурах и больших концентрациях щелочи (более 1 м/л).

Гидразин образуется также при восстановлении азота в водном растворе свежееосажденной гидроокисью V^{II} , образующейся с добавками солей Mg . В этом случае присутствие соединений Mo не требуется.

Это наиболее простая из известных восстанавливающих азот систем оказалась наиболее активной. В оптимально подобранных условиях азот восстанавливается с большой скоростью в водном растворе уже при комнатной температуре и атмосферном давлении азота. Наряду с гидразином уже при комнатной температуре образуется аммиак. Реакция вновь идет только в сильно щелочных средах.

В этом случае соли магния оказались еще более существенными, чем для других аналогичных систем: без них гидразин практически не образуется. При комнатной температуре и давлении азота реакция прекращается (система теряет активность), когда выход продуктов восстановления достигает $8 \div 20\%$ на восстановитель, но при повышении дав-

ления азота до 20–40 атм суммарный выход гидразина и аммиака приближается к количественному, т. е. осуществляются реакции



V^{II} сравнительно легко регенерируется электрохимическим восстановлением образовавшегося V^{III}. В связи с этим и учитывая, что подбирая условия, можно направлять реакцию только до гидразина, эту реакцию можно использовать как новый метод получения гидразина из молекулярного азота¹³⁶.

Из кинетических данных вновь вытекает, что аммиак является вторичным продуктом, образуясь при восстановлении гидразина.

Энергия активации реакции восстановления азота до гидразина составляет всего 10 ккал/моль. Активность ванадиевой системы к азоту проявляется и в отношении к ингибиторам азотфиксации¹³⁴. Окись углерода здесь практически не замедляет восстановления азота. Ацетилен конкурирует с азотом за активные центры (сам превращаясь в этилен). При этом ацетилен лишь в три раза активнее азота.

Даже кислород оказывается сравнимым по активности с молекулярным азотом при взаимодействии в щелочных растворах, содержащих суспензию гидроокиси V^{II} в присутствии гидроокиси Mg. В связи с этим такие растворы способны фиксировать азот непосредственно из воздуха. При этом выход продуктов восстановления по сравнению с чистым азотом уменьшается лишь в два раза¹³⁴.

Измерение окислительно-восстановительного потенциала системы и изучение его связи с активностью по отношению к азоту проведено в работах¹³⁷.

3. Восстановление азота в гомогенных растворах комплексов ванадия^{138, 139}

В поисках гомогенной системы, способной фиксировать N₂ в протонных средах, авторы работы¹³⁸ обнаружили, что такой способностью обладают комплексы V^{II} с фенолами, содержащими две гидроксильные группы в орто-положении друг к другу (пирокатехин, диоксинафталин и т. д.). В спиртовых, спирто-водных и водных средах комплексы могут сравнительно быстро восстанавливать азот до аммиака уже при комнатной температуре и атмосферном давлении; выход аммиака увеличивается с повышением давления и температуры.

Реакция с азотом идет в узкой области pH¹³⁹. Максимальный выход в воде (~60% при комнатной температуре, P_{N₂} ≥ 70 атм) достигается при pH ≈ 10. В этом случае не наблюдается промежуточного образования гидразина, что может быть связано с его восстановлением в условиях опыта. Действительно, показано, что гидразин быстро восстанавливается до аммиака комплексами V^{II} с пирокатехином.

Параллельно с восстановлением азота комплексы разлагают воду с выделением водорода. Ацетилен в тех же условиях восстанавливается до этилена, причем из C₂D₂ в H₂O образуется *цис*-дидейтероэтилен¹⁴⁰.

4. Восстановление азота в молибдентииольных системах

Шрауцер и др. в 1970–1971 гг. сообщили о восстановлении азота до аммиака натрийборгидридом в присутствии молибдата и соединений, содержащих сульфгидрильные группы (цистеин, тиоглицерин, глутатион)^{141, 142}. Авторы рассматривают эту систему как близкую модель нитрогеназы, хотя в оптимальных условиях выход аммиака чрезвычайно

мал и за 5 дней при 140 атм N_2 достигает 0,06—0,1% на исходное соединение Мо. В более поздних статьях^{143, 144} авторы сообщили о подтверждении полученных результатов с помощью меченого азота $^{15}N_2$.

Ацетилен ингибирует восстановление азота, в то время как СО на выход аммиака заметно не влияет. Для объяснения отсутствия ингибирующей способности СО (в отличие от поведения биологической фиксации азота) авторы предполагают существование дополнительного координационного места на атоме Мо (в биологической системе занятого энзимом). При этом, однако, неясно, почему СО не может занять и второе координационное место у атома Мо. Трудно себе представить также, что при присоединении СО к Мо его реакционная способность к N_2 остается неизменной (как это, очевидно, постулируют авторы).

Значительно более высокие выходы аммиака (1,5 моля аммиака на 1 моль молибдата) приведены в работе¹⁴⁵ в системе $Na_2MoO_4 + FeSO_4 + NaBH_4 + N_2$ в присутствии 2-аминоэтантиола. Однако в дальнейшем авторы работы¹⁴⁵ не смогли воспроизвести свои результаты (см. 25). Оказалось, что система, включающая чистые реагенты, оказалась практически неактивной по отношению к азоту и для того, чтобы она начала восстанавливать азот, система предположительно должна претерпеть изменения под действием каких-то, пока не известных, факторов.

Данные, сообщаемые Шрауцером и др. об активности молибдентииольных систем по отношению к азоту, также все еще очень противоречивы. Так, неясна роль добавок солей железа. В первой статье¹⁴¹ авторы не упоминают о железе, в следующей¹⁴² они отмечают, что соль железа является необходимым сокатализатором, наконец, в недавней работе¹⁴⁴ сказано, что соль железа лишь несколько увеличивает выход аммиака. В работе¹⁴⁴ неожиданно сообщается, что в реакции первично образуется диимид, который накапливается через 40 мин.

В работе¹⁴⁶ указано, что азот вообще не восстанавливается натрийборгидридом в случае молибденглутатионового комплекса. По-видимому, эти противоречия связаны с малой активностью системы по отношению к азоту.

Значительно более определенные результаты получены для восстановления других соединений, которые могут быть субстратами нитрогеназы: ацетилена, изонитрилов и т. д. В частности, для ацетилена показано¹⁴⁷, что параллельно с этиленом образуется этан, причем этилен не является промежуточным продуктом при образовании этана. Это отличает молибдентииольные системы от нитрогеназы, в присутствии которой единственным продуктом восстановления является этилен. Однако сам факт образования этана в этом случае является прямым подтверждением возможности «четырёхэлектронного» восстановления ацетилена без выхода его из координационной сферы комплекса.

Одной из особенностей молибдентииольных систем является активизирующее действие АТФ, которое, как казалось авторам¹⁴⁷, моделирует действие АТФ при функционировании нитрогеназы. Однако в работах^{148, 149} установлено, что гидролиза АТФ в условиях функционирования молибдентииольных систем практически не происходит и ускоряющее действие АТФ, а также АДФ и других нуклеозидфосфатов в действительности связано с изменением рН среды. Другие кислоты, например серная, действуют не менее эффективно.

Молибдаты не являются уникальным катализатором в этих системах. Например, при восстановлении изонитрилов вместо молибдата можно использовать соединения других переходных металлов WO_4^{2-} , VO_3^{3-} , Pd^{2+} , Ph^{3+} , Ru^{3+} , Co^{3+} , Fe^{2+}), причем некоторые из них еще более эффективны, чем соединения молибдена¹⁴³.

5. Кобальт-порфириновая система

В недавней работе ¹⁵⁰ описана восстановительная система, содержащая растворимое порфириновое производное кобальта меза-тетра (*n*-сульфонатофенил) порфириinato-кобальт(III) (CoTPPS) и борогидрид натрия.

Авторы сообщили о восстановлении азота «при пропускании чистого сухого воздуха» через водный раствор, содержащий CoTPPS и NaBH₄ при pH 10. При недельном проведении реакции и ежедневном добавлении раствора борогидрида натрия авторы наблюдали образование 0,8—1 моля аммиака на 1 моль CoTPPS. Однако при проверке этих результатов с помощью меченого азота ¹⁵¹ обнаружилось, что весь наблюдавшийся в работе ¹⁵⁰ аммиак образуется не из молекулярного азота, а, очевидно, из азота порфириновых колец, т. е. система не активна по отношению к N₂. В то же время по данным ¹⁵⁰ система каталитически восстанавливает ацетилен до этилена и частично до этана. Другие ненасыщенные соединения: азид, цианид, ацетопирин также восстанавливаются каталитически. Предполагается, что под действием натрийборогидрида Co^{III}TPPS восстанавливается до производного Co^I, который и участвует в восстановлении субстратов. Ранее было установлено, что производные Co^I легко восстанавливают закись азота, превращая ее в азот ^{153, 153}.

6. Комплексы соединений железа

В работе ¹⁵⁴ показано, что восстановление некоторых субстратов нитрогеназы может каталитически происходить в присутствии комплексов Fe. Восстановителями были натрийборогидрид или натрийдитионит в спирте, воде или буферных смесях. В присутствии дихлортетрапиридиножелеза (II) как катализатора азид натрия восстанавливается борогидридом натрия до аммиака и азота. Цианид восстанавливается до метана и аммиака. Ацетонитрил при восстановлении образует этан и аммиак. Ацетилен и метилацетилен медленно восстанавливаются до этилена и пропилена, этилен довольно быстро — до этана, причем эта последняя реакция сильно ингибируется ацетиленом, что указывает на образование прочных комплексов с ацетиленом. По своим данным авторы заключают, что в настоящее время из модельных экспериментов пока нельзя сделать вывод — Mo, Fe или оба эти металла активируют N в нитрогеназе.

Отмечено, что небольшие выходы аммиака образуются при восстановлении комплексами железа молекулярного азота. Однако без проверки с ¹⁵N₂ эти данные вызывают обычные сомнения.

7. Механизм восстановления азота в протонных средах

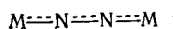
Со времени открытия систем, восстанавливающих азот в протонных средах прошло еще мало времени и многие стороны механизма действия этих систем остаются пока неясными.

Выделение карбонильного производного Mo^{III} в азотфиксирующей системе Ti³⁺ + Mo^{V+VI} в присутствии CO позволяет сделать вывод, что активация азота также происходит на частицах, содержащих Mo^{III} (электронная конфигурация *d*³). Ванадий активен по отношению к азоту в состоянии V^{II}, т. е. тоже в электронной конфигурации *d*³.

Высокие pH, при которых гидроокиси активны по отношению к N₂, свидетельствуют об эффективном отрицательном заряде атомов переходных металлов, взаимодействующих с N₂. Это прежде всего нужно,

очевидно, для создания более высокого восстановительного потенциала. В гомогенных ванадиевых системах фенолы, являясь сильными донорами, также, по-видимому, повышают восстановительный потенциал системы и обеспечивают восстановление N_2 .

Однако, как показывают результаты, высокий восстановительный потенциал еще не достаточен для создания активных систем. Соединения V^{II} и Mo^{III} обладают специфической активностью по отношению к азоту, и их присутствие необходимо. Можно думать, что эта конфигурация $d^3 Mo^{III}$ и V^{II} делает их достаточно сильными одноэлектронными восстановителями и обеспечивает стабильность промежуточного комплекса типа:



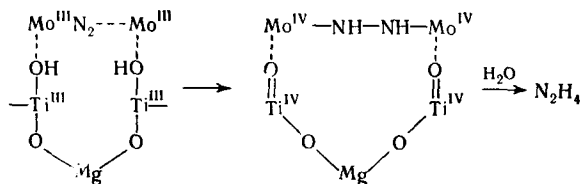
за счет дативного взаимодействия оставшихся электронных пар на атомах M с π -связью азота.

На биядерность структуры указывает, в частности, значительно большая активность этих систем к ацетиленовым, чем к этиленовым молекулам¹⁵⁵. Роль добавленных солей металлов особенно соединений Mg также подтверждает необходимость полиядерной структуры. В работе¹⁵⁶ на основании данных о замедлении реакции образования гидразина в ванадиевой системе ионами V^{III} сделан вывод о необходимости квадруплета из четырех ионов V^{II} , находящихся на близком расстоянии друг от друга.

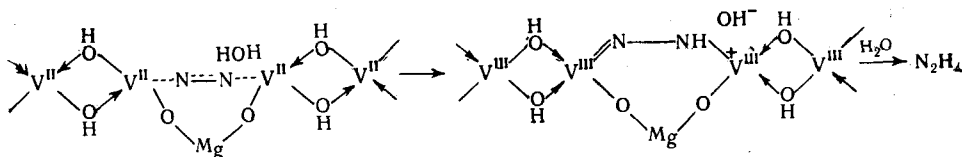
По-видимому, два иона V образуют биядерный комплекс с N_2 и два другие иона должны передать дополнительно два электрона на активированный азот, чтобы прошло четырехэлектронное восстановление до гидразина. Ион Mg (эффективность которого связана с его малыми размерами с большой концентрацией заряда), очевидно, образует подходящую структуру, раздвигая атомы восстановителя на определенное расстояние с помощью гидрокси- или оксо-мостиковых связей.

Эти предположения подтверждаются измерениями магнитной восприимчивости гидроокиси V^{II} в присутствии и в отсутствие ионов Mg ¹⁵⁷. В присутствии ионов Mg эффективный магнитный момент на 1 атом V увеличивается, что указывает на уменьшение электронного обмена между атомами V .

Авторы работы¹²⁴ предполагают следующий механизм образования гидразина в системе $Ti^{3+} + Mo^{V-VI} + Mg^{2+} + N_2$ (учитывая, что молибден участвует в состоянии $Mo^{(III)}$):



Аналогичный механизм можно предположить для систем, включающих гидроокиси V^{II} , но роль всех четырех атомов в этом случае играют ионы ванадия. Не исключено, что в реакции участвует молекула воды и механизм имеет гетеролитический характер. Например, для $V^{II}-Mg^{II}$ гидроокиси можно предположить механизм:



В гомогенных системах полиоксидарильные лиганды также, по-видимому, позволяют создание биядерных комплексов.

Во всех случаях предполагается, что в промежуточном комплексе осуществляется бимолибденовая (или биванадиевая) структура, а не структура с двумя разными металлами, например, Mo^{III} и Cr^{II} или Mo^{III} и Ti^{III} .

Для такого предположения пока нет прямых доказательств, хотя для ванадиевых систем в случае биядерного комплекса природа второго атома в комплексе, естественно, не может быть отличной от ванадия. Учитывая, однако, что восстановитель не является специфичным, кажется более вероятным, что восстановители переносят электроны (и атомы водорода) на азот, активированный в комплексе, содержащем два атома Mo , и в молибденовых системах.

V. СРАВНЕНИЕ НИТРОГЕНАЗЫ И РАЗЛИЧНЫХ АЗОТФИКСИРУЮЩИХ СИСТЕМ

Вопрос о том, какая из систем моделирует действие нитрогеназы и какая не может рассматриваться как модель, является в известной мере схоластическим. По-видимому, абсолютной модели вообще не может быть и каждая из изучаемых с точки зрения моделирования нитрогеназы реакция моделирует лишь какое-нибудь свойство или несколько свойств фермента. По мере развития наших знаний о механизме действия нитрогеназы и по мере появления новых азотфиксирующих систем модели должны становиться все более совершенными.

Можно согласиться с мнением авторов работы¹⁵⁴, что «критическим тестом модели нитрогеназы является ее способность катализировать восстановление молекулярного азота при обычных температурах и давлениях». Однако, по-видимому, наиболее общие выводы получают не из сравнения нитрогеназы с какой-нибудь одной реакцией восстановления азота, а при рассмотрении всей суммы сведений, касающихся как реакции азота, так и таких систем, которые не восстанавливают азот и могут рассматриваться как модели лишь условно.

Кроме того, реакций восстановления азота в условиях, приближающихся к условиям действия нитрогеназы пока немного, поэтому естественно рассмотреть и реакции других субстратов нитрогеназы.

Известные до сих пор результаты позволяют сделать следующие обобщения.

Многие переходные металлы в низковалентных состояниях способны активировать и восстанавливать азот до нитридов в апротонных средах под действием сильных восстановителей.

В протонных средах, в том числе водной среде умеренно сильные восстановители восстанавливают ацетилен и другие субстраты нитрогеназы также в присутствии большого числа соединений различных переходных металлов.

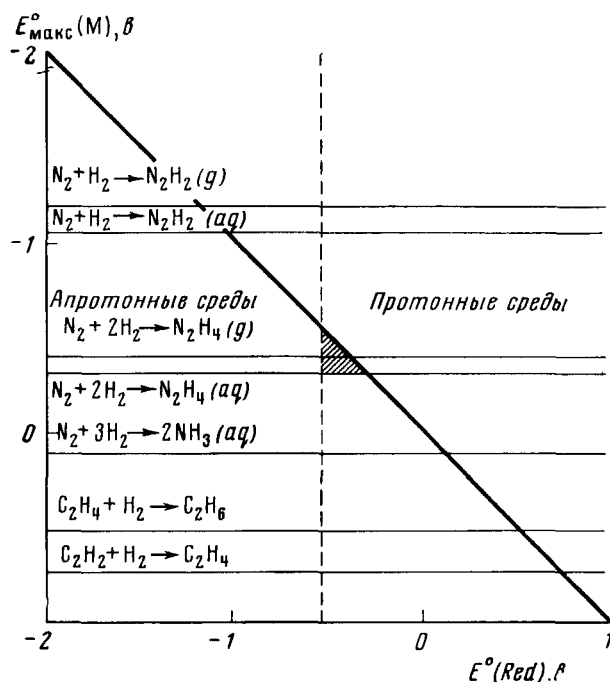
Что касается азота, то его восстановление в протонных средах (под действием умеренно сильных восстановителей) с достаточной скоростью было обнаружено пока только для тех же металлов, которые эффективны в составе активного центра нитрогеназы, а именно Mo и V . Та-

кое совпадение едва ли может быть случайным и, очевидно, является следствием глубокой аналогии механизма действия нитрогеназы и систем, восстанавливающих азот в протонных средах.

Нельзя думать, что в дальнейшем не будут открыты системы, включающие в состав активного центра другие металлы. Однако, несомненно, что соединения Mo и V в простых комбинациях легче других металлов образуют активные азотфиксирующие системы.

Объяснение сравнительной нераспространенности восстанавливающих азот систем, по-видимому, в первом приближении связано с энергетическими трудностями, рассмотренными в разделе II настоящего обзора.

Ситуация схематически представлена на рисунке, где горизонтальные линии представляют свободные энергии соответствующих реакций,



отнесенные к одному электрону, а наклонная прямая соответствует максимальному восстановительному потенциалу катализатора М (который не должен превышать потенциала участвующего в реакции восстановителя Red). При данном восстановительном потенциале та или иная реакция возможна, если соответствующая горизонтальная линия размещена под наклонной прямой. Естественно, что чем больше расстояние от наклонной до горизонтальной прямой, тем при прочих равных условиях больше вероятность найти катализатор М для данной реакции.

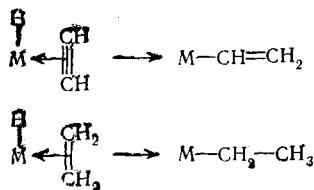
При очень больших восстановительных потенциалах существует возможность двухэлектронного восстановления азота. В этих случаях разрыв π -связи может быть в моноядерном комплексе с образованием далее структуры $M-N=N-M'$, где M' — непереходный металл, например Li. При еще больших потенциалах возможен одноэлектронный механизм и переходный металл перестает быть необходимым для восстановления азота.

При понижении E^0 возникает необходимость образования биядерного комплекса MN_2M с двумя переходными металлами, который стабилизируется дополнительным взаимодействием d -электронов с π -связями азота. В этом случае возможно дальнейшее восстановление до производного гидразина и далее до нитрида с максимальным выходом (в каталитических системах) одной молекулы нитрида на один атом переходного металла. К таким системам относятся большинство систем Вольпина — Шура. При большей разности E^0 и гидразина (или его производного) существует большая вероятность, что присутствующее в системе соединение переходного металла окажется подходящим для активации и восстановления N_2 .

При дальнейшем уменьшении E_0 и переходе к протонным средам разность потенциалов восстановителя и гидразина уменьшается и вероятность каталитического действия переходного металла резко падает. Мы видели, что для азота в случае достаточно сильных для его восстановления в протонных средах восстановителей переходный металл должен обладать сравнительно редким сочетанием определенного комплекса свойств. Не удивительно, что такие системы встречаются редко и природа выбрала в процессе эволюции те металлы, которые позволяют провести восстановление азота наиболее экономно.

Разность потенциалов восстановителя и пары ацетилен — этилен может оставаться при этом значительной и при дальнейшем понижении E^0 . Естественно, что вероятность того, что соединение переходного металла окажется подходящим, достаточно велика и многие переходные металлы могут быть каталитически активными.

Здесь вновь возможна мооядерная структура комплекса. Слабость π -связи в ацетилене и этилене позволяет реакции



которые осуществляются в многочисленных известных реакциях каталитического гидрирования ненасыщенных молекул.

С точки зрения этого подхода структура промежуточного комплекса в нитрогеназе, как и в системах фиксирующих азот в протонных средах, должна быть биядерной.

Результаты рассмотрения модельных систем, таким образом, подтверждают выводы, сделанные в работах о механизме активации азота в нитрогеназе, где принимается биядерная структура промежуточного комплекса (см. например ^{19, 120}, причем одним из атомов активирующей молекулу N_2 определенно является атом Mo. Далеко не так четко выяснено, входят ли в биядерную структуру нитрогеназного комплекса два атома Mo или один атом Mo и один атом Fe, как это, например, предполагается в работах ^{19, 158}.

Для модельных систем, как уже указывалось, можно думать, что активация N_2 происходит на биядерных комплексах с участием только атомов Mo и восстановитель переносит электроны на активированный азот.

Таким образом, изучение фиксации азота в модельных системах, известных в настоящее время, делает более вероятным, что и в биоло-

гическом процессе принимают участие два атома Мо, чем один атом Мо и один атом Fe, хотя этот вывод нельзя считать однозначным.

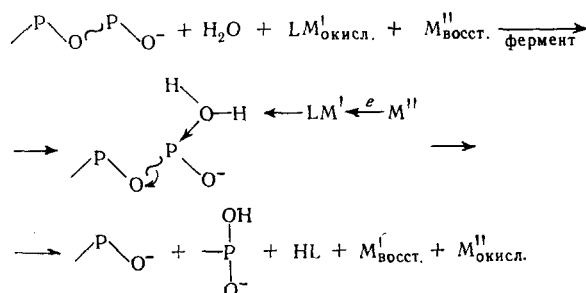
Можно отметить еще одну аналогию между нитрогеназой и модельными системами с участием гидроокисей, которая, по-видимому, не случайна. Атомы металлов, участвующие в переносе электронов, в обоих случаях комбинируются совместно (в нитрогеназе — ионы железа с помощью мостиковых сульфидных связей¹²⁰, в гидроокисях атомы Ti^{III} , Cr^{II} , V^{II} за счет гидрокси- и оксо-мостиков). Можно думать, что это обеспечивает возможность многоэлектронных процессов связанного в комплексе азота.

Важной особенностью биологической фиксации азота является то, что она идет как процесс, сопряженный с гидролизом АТФ. Механизм действия АТФ пока неясен.

В соответствии с принятой сейчас гипотезой¹⁹ гидролиз АТФ способствует повышению E_0 системы. Паршалл предполагает¹⁵⁹, что фосфорилирование молибденовых комплексов облегчает образование гидроксида молибдена.

Исследования изменения спектров ЭПР под действием АТФ показывают¹⁶⁰, что АТФ связана с Fe-протеином в нитрогеназе и обеспечивает перенос электронов от Fe-протеина к MoFe-протеину. Эти данные согласуются с результатами работы¹⁶¹, в которой показано, что АТФ располагается не слишком близко к MoFe-протеину нитрогеназы, на котором, очевидно, активируется молекула азота, присоединяясь к атому молибдена.

Моделей действия АТФ для восстановления азота в небиологических системах пока неизвестно. В то же время в ряде приведенных в обзоре примеров как при восстановлении азота, так и в случае других соединений активирующую роль играет кислота, протонирующая субстрат и обеспечивающая более легкое восстановление. В связи с этим можно высказать предположение^{148, 149}, что при гидролизе АТФ образуется активный протон, обеспечивающий перенос электрона (например, от атома железа Fe-протеина нитрогеназы к железному кластеру MoFe-протеина). Можно предположить, например, следующий химический механизм этого сопряженного процесса:



За счет энергии макрэргической связи АТФ потенциал M' (например, железного кластера MoFe-протеина) может быть достаточно высоким для восстановления активированной молекулы азота.

Естественно, предполагаемый механизм действия АТФ требует определенной пространственной подгонки, осуществляемой молекулой фермента и недостижимой пока в небиологических исследованиях.

Щелочная среда в модельных системах создает эффективный отрицательный заряд на атомах металла, активирующего молекулярный азот и повышает таким образом восстановительный потенциал систе-

мы. В таком случае не требуется дополнительной активации протоном, возникающем при гидролизе АТФ, и протон воды может оказаться достаточно сильным акцептором.

По-видимому, дальнейшая детализация связи механизма восстановления азота в модельных системах с ферментативным восстановлением потребовала бы введения большого числа неоправданных гипотез и является в настоящее время нецелесообразной до получения новых более определенных данных о механизме, тем более, что быстрое развитие этой области позволит, очевидно, в недалеком будущем встать на прочную основу экспериментальных фактов.

*

* *

За одно десятилетие, прошедшее со времени открытия реакций восстановления азота в растворах комплексов переходных металлов, химия молекулярного азота потребовала уже серьезного пересмотра и значительного расширения. Можно не сомневаться, что прогресс в этой области будет продолжаться и в дальнейшем.

По-видимому, наряду с открытием новых реакций, представляющих принципиальный интерес, в частности, реакций, являющихся еще более близкими моделями биологической фиксации азота, должны получить развитие процессы, имеющие практическое значение. Хотя конкуренция с современным крупномасштабным процессом синтеза аммиака едва ли станет возможной в ближайшее время, можно надеяться, что найдут лабораторное или промышленное применение синтезы других азотсодержащих веществ.

Молекулярный азот становится все более обычным лигандом и все более обычным реагентом в каталитических и некаталитических реакциях.

ЛИТЕРАТУРА

1. М. Е. Вольпин, В. Б. Шур, ДАН, 156, 1102 (1964).
2. A. D. Allen, C. V. Senoff, Chem. Commun., 1965, 621.
3. А. Е. Шилов, А. К. Шилова, Ю. Г. Борождько, Кинетика и катализ, 7, 768 (1966).
4. А. Е. Шилов, А. К. Шилова, Е. Ф. Квашина, Там же, 10, 1402 (1969).
5. Н. Т. Денисов, В. Ф. Шувалов, Н. И. Шувалова, А. К. Шилова, А. Е. Шилов, Там же, 11, 813 (1970).
6. Н. Т. Денисов, О. Н. Ефимов, Н. И. Шувалова, А. К. Шилова, А. Е. Шилов, ЖФХ, 44, 2694 (1970).
7. Ю. Г. Борождько, А. Е. Шилов, Усп. химии, 38, 761 (1969).
8. J. Chatt, R. L. Richards, The Chemistry and Biochemistry of Nitrogen Fixation, Plenum Press, London, 1971, 57.
9. A. D. Allen, R. O. Harris, B. R. Loescher, J. R. Stevens, R. N. Whiteley, Chem. Rev., 73, 11 (1973).
10. M. Anbar, J. Am. Chem. Soc., 88, 5924 (1966).
11. W. B. De More, N. Davidson, Там же, 81, 5869 (1959).
12. D. Katakis, H. Taube, J. Chem. Phys., 36, 416 (1962).
13. Ю. Г. Борождько, А. Е. Шилов, А. А. Штейнман, ДАН, 168, 581 (1966).
14. А. Е. Шилов, А. А. Штейнман, М. В. Тябин, Tetrahedron Letters., 1968, 4177.
15. L. Pauling, The Nature of the Chemical Bond. 3rd Edition, Cornell University Press, N. Y., 1960, стр. 189.
16. Г. И. Лихтенштейн, А. Е. Шилов, ЖФХ, 44, 849 (1970).
17. N. Bauer, J. Phys. Chem., 64, 833 (1970).
18. J. Pratt, J. Theoret. Biol., 2, 251 (1962).
19. R. W. F. Hardy, R. C. Burns, G. W. Parshall, Adv. Chem. Ser., 1971, No. 100, 219.
20. R. Ohmes, C. Grundemann, Ztschr. Chem., 7, 268 (1970).
21. R. S. Diecson, J. A. Ibers, J. Am. Chem. Soc., 91, 2988 (1972).
22. Г. И. Лихтенштейн, Докт. диссерт., ИХФАН СССР, М., 1971.
23. М. Е. Вольпин, В. Б. Шур, Л. П. Бичин, Изв. АН СССР, сер. хим., 1965, 720.
24. М. Е. Вольпин, В. Б. Шур, ЖВХО им. Менделеева, 12, 31 (1967).

25. J. Chatt, G. J. Leigh, Chem. Soc. Rev., 1972, 121.
26. М. Е. Вольпин, В. Б. Шур, М. А. Илатовская, Изв. АН СССР, сер. хим., 1964, 1728.
27. М. Е. Вольпин, А. А. Белый, В. Б. Шур, Там же, 1965, 2225.
28. М. Е. Вольпин, В. Б. Шур, В. Н. Латяева, Л. И. Вышинская, Л. А. Шульцгайзер, Там же, 1966, 385.
29. М. Е. Vol'pin, V. B. Shur, Nature, 209, 1236 (1966).
30. М. Е. Vol'pin, V. B. Shur, Organometal. React., 1, 55 (1970).
31. G. Henrici-Olive, S. Olive, Angew. Chem. Int. Edit., 8, 650 (1969).
32. E. E. van Tamelen, Acc. Chem. Res., 3, 361 (1970).
33. G. J. Leigh, см.⁸, стр. 19.
34. G. Henrici-Olive, S. Olive, Angew. Chem., Int. Edit., 6, 873 (1967).
35. E. E. van Tamelen, G. Boche, R. Greeley, J. Am. Chem. Soc., 90, 1677 (1968).
36. E. Bayer, V. Schurig, Chem. Ber., 102, 3378 (1969).
37. L. G. Bell, H. H. Brintzinger, J. Am. Chem. Soc., 92, 4464 (1970).
38. T. P. M. Beelen, M. VanErk, Rec. trav. chim., 90, 1197 (1971).
39. М. Е. Вольпин, М. А. Илатовская, В. Б. Шур, Кинетика и катализ, 11, 33 (1970).
40. М. Е. Вольпин, М. А. Илатовская, Е. И. Ларионов, М. Л. Хидекель, Ю. А. Швецов, В. Б. Шур, ДАН, 164, 331 (1965).
41. E. E. van Tamelen, D. A. Seeley, J. Am. Chem. Soc., 90, 4492 (1968).
42. E. E. van Tamelen, G. Boche, R. Greeley, Там же, 90, 1677 (1968).
43. E. E. van Tamelen, B. Akemark, Там же, 90, 4492 (1968).
44. D. R. Gray, C. H. Brubaker, Chem. Commun., 1969, 1239.
45. М. Е. Вольпин, Н. К. Чаповская, В. Б. Шур, Изв. АН СССР, сер. хим., 1966, 1083.
46. G. Natta, P. Corradini, I. Bassi, J. Am. Chem. Soc., 80, 755 (1958).
47. А. К. Зефирова, Н. Н. Тихомирова, А. Е. Шилов, ДАН, 132, 1082 (1960).
48. М. Л. Хидекель, Ю. Б. Гребеничиков, Изв. АН СССР, сер. хим., 1965, 761.
49. М. Е. Vol'pin, М. А. Ilatovskaya, L. V. Kosyakova, V. B. Shur, Chem. Commun., 1968, 1074.
50. М. Е. Вольпин, М. А. Илатовская, Л. В. Косякова, В. Б. Шур, ДАН, 180, 103 (1958).
51. M. Sudo, M. Ichikawa, M. Soma, T. Onishi, K. Tamaru, J. Am. Chem. Soc., 73, 1174 (1969).
52. K. Tamaru, Catalysis Rev., 4, 161 (1970).
53. A. Ozaki, K. Aika, H. Hori, Bull. Chem. Soc. Japan, 44, 3316 (1971).
54. K. Aika, H. Hori, A. Oziaki, J. Catalysis, 27, 424 (1972).
55. Г. Н. Нечипоренко, Г. М. Табрина, А. К. Шилова, А. Е. Шилов, ДАН, 164, 1062 (1965).
56. G. Natta, G. Mazzanti, G. Pregaglia, Gazzetta, 89, 3065 (1959).
57. A. Yamamoto, M. Ookawa, S. Ikeda, Chem. Commun., 1969, 841.
58. A. Yamamoto, S. Go, M. Ookawa, M. Takahashi, S. Ikeda, T. Keii, Bull. Chem. Soc. Japan, 45, 3110 (1972).
59. Ю. А. Швецов, Л. Г. Кораблева, Г. Н. Нечипоренко, М. А. Илатовская, М. Л. Хидекель, ДАН, 178, 400 (1968).
60. E. E. van Tamelen, G. Boche, S. W. Ela, R. B. Fechter, J. Am. Chem. Soc., 89, 5707 (1967).
61. М. Е. Вольпин, В. Б. Шур, Изв. АН СССР, сер. хим., 1966, 1873.
62. М. Е. Вольпин, А. А. Белый, Н. А. Катков, Р. В. Кудрявцева, В. Б. Шур, Там же, 1969, 2858.
63. М. Е. Vol'pin, A. A. Belyi, V. B. Shur, N. A. Katkov, I. M. Nekaeva, R. V. Kudryavtsev, Chem. Commun., 1971, 246.
64. В. Б. Шур, Е. Г. Беркович, М. Е. Вольпин, Изв. АН СССР, сер. хим., 1971, 2358.
65. E. E. van Tamelen, H. Rudler, J. Am. Chem. Soc., 92, 5253 (1970).
66. A. Dormond, J. C. Le Blanc, F. Le Moigne, J. Tirouflet, С. г., 274, 1707 (1972).
67. E. E. van Tamelen, R. B. Fechter, S. W. Schneller, J. Am. Chem. Soc., 91, 7196 (1969).
68. А. Е. Шилов, А. К. Шилова, ЖФХ, 44, 288 (1970).
69. М. О. Бройтман, Н. Т. Денисов, Н. И. Шувалова, А. Е. Шилов, Кинетика и катализ, 12, 504 (1971).
70. М. О. Бройтман, Т. А. Воронцова, А. Е. Шилов, Там же, 13, 61 (1972).
71. B. Jezowska-Trzebiatowska, P. Sobota, H. Kozłowski, A. Jezierski, Bull. Acad. Polon. Sci., Ser. Sci. Chim., 2, 193 (1972).
72. B. Jezowska-Trzebiatowska, P. Sobota, J. organometal. Chem., 46, 339 (1972).
73. H. H. Brintzinger, Там же, 88, 4307 (1966).
74. H. H. Brintzinger, Biochem., 5, 3947 (1966).
75. H. H. Brintzinger, J. Am. Chem. Soc., 89, 6871 (1967).
76. G. Henrici-Olive, S. Olive, Angew. Chem., Int. Edit., 7, 386 (1968).
77. А. К. Зефирова, Н. Н. Тихомирова, А. Е. Шилов, ДАН, 132, 1082 (1960).
78. М. Е. Вольпин, А. А. Белый, В. Б. Шур, Ю. И. Ляховецкий, Р. В. Кудрявцев, Н. Н. Бубнов, ДАН, 194, 577 (1970).
79. R. Maskill, J. M. Pratt, J. Chem. Soc. (A), 1968, 1914.

79. E. E. van Tamelen, R. B. Fechter, S. W. Schneller, G. Boche, R. H. Greeley, B. Akermark, J. Am. Chem. Soc., 91, 1551 (1969).
80. G. Henrici-Olive, S. Olive, J. Organomet. Chem., 9, 325 (1967).
81. R. Maskill, J. M. Pratt, Chem. Commun., 1967, 950.
82. Е. Ф. Квашина, Ю. Г. Боро́дько, Е. И. Плахова, Ш. М. Рухадзе, А. Е. Шилов, Изв. АН СССР, сер. хим., 1970, 936.
83. A. Yamamoto, S. Kitazume, L. S. Pu, S. Ikeda, Chem. Commun., 1967, 79.
84. A. D. Allen, F. Bottomley, R. O. Harris, V. P. Reinsala, C. V. Senoff, J. Am. Chem. Soc., 89, 5595 (1967).
85. A. D. Allen, F. Bottomley, Там же, 91, 1231 (1969).
86. Ю. Г. Боро́дько, А. К. Ши́лова, А. Е. Шилов, ЖФХ, 44, 627 (1970).
87. J. Chatt, R. L. Richards, J. S. Fergusson, J. L. Love, Chem. Commun., 1968, 1522.
88. Ю. Г. Боро́дько, Е. Ф. Квашина, В. Б. Панов, А. Е. Шилов, Кинетика и катализ, 14, 255 (1973).
89. A. E. Shilov, A. K. Shilova, E. F. Kvashina, T. A. Vorontsova, Chem. Commun., 1971, 1590.
90. J. H. Teuben, H. J. de Liefde Meijer, Rec. trav. chim., 90, 360 (1971).
91. J. H. Teuben, Thesis, 1973.
92. J. H. Teuben, J. Organometal. Chem., 57, 159 (1973).
93. J. Chatt, J. R. Dilworth, G. J. Leigh, R. L. Richards, Chem. Commun., 1970, 955.
94. Yu. G. Borod'ko, I. N. Ivleva, S. I. Salienko, A. K. Shilova, A. E. Shilov, Там же, 1972, 1178.
95. Ю. Г. Боро́дько, И. Н. Ивлева, С. И. Салиенко, А. К. Ши́лова, Е. А. Шилов, Ж. структур. химии 14, 1112 (1973).
96. И. Н. Ивлева, А. К. Ши́лова, С. И. Салиенко, Ю. Г. Боро́дько, ДАН, 213, 116 (1973).
97. Yu. G. Borod'ko, I. N. Ivleva, L. N. Kachapina, S. I. Salienko, A. K. Shilova, A. E. Shilov, Chem. Commun., 1973, 169.
98. J. E. Bercaw, H. H. Brintzinger, J. Am. Chem. Soc., 93, 2045 (1971).
99. R. H. Marvich, H. H. Brintzinger, Там же, 93, 2046 (1971).
100. J. E. Bercaw, R. H. Marvich, L. G. Bell, H. H. Brintzinger, Там же, 94, 1219 (1972).
101. J. E. Bercaw, E. Rosenberg, J. D. Roberts, Там же (в печати).
102. Yu. G. Borod'ko, M. O. Broitman, L. M. Kachapina, A. E. Shilov, L. Yu. Ukhin, Chem. Commun., 1971, 1185.
103. Л. Н. Качапина, Ю. Г. Боро́дько, А. В. Сажникова, И. Н. Ивлева, Ю. М. Шульга, М. О. Бройтман, ДАН, 208, 135 (1973).
104. K. Jonas, Angew. Chem., Int. Edit., 12, 997 (1973).
105. C. Kruger, Yi-Hung Tsay, Там же, 12, 998 (1973).
106. М. Е. Вольпин, В. С. Лененко, В. Б. Шур, Изв. АН СССР, сер. хим., 1971, 463.
107. S. Rummel, M. Wahren, Ztschr. Chem., 12, 389 (1972).
108. J. Chatt, G. A. Heath, G. G. Leigh, Chem. Commun., 1972, 444.
109. J. Chatt, G. A. Heath, R. L. Richards, Там же, 1972, 1010.
110. D. Sellman, Angew. Chem. Int. Edit., 10, 919 (1971).
111. D. Sellman, J. Organometal. Chem., 44, c46 (1972).
112. H. Binder, D. Sellman, Angew. Chem., Int. Edit., 12, 1017 (1973).
113. D. Sellman, A. Brandl, R. Endell, Там же, 12, 1019 (1973).
114. C. Zenghelis, C. r., 162, 914 (1916).
115. O. Glemser, Пат. ФРГ, 956674 (1957).
116. G. P. Haight, R. Scott, J. Am. Chem. Soc., 86, 743 (1964).
117. К. Б. Яцимирский, В. К. Павлова, ДАН, 165, 130 (1965).
118. А. Е. Шилов, А. К. Ши́лова, Кинетика и катализ, 10, 1163 (1969).
119. R. W. Hardy, E. Knight, Progress on Photochemistry, L. Rheinhold ed. N. Y., 1968, стр. 387.
120. А. Е. Шилов, Г. И. Лухтенштейн, Изв. АН СССР, сер. биол., 1971, 518.
121. C. E. McKenna, J. R. Venetann, T. G. Taylor, Biochim. Biophys. Res. Commun., 41, 1501 (1970).
122. R. C. Burns, W. H. Fushman, R. W. F. Hardy, Там же, 42, 353 (1971).
123. Н. Т. Денисов, В. Ф. Шувалов, Н. И. Шувалова, А. К. Ши́лова, А. Е. Шилов, ДАН, 195, 879 (1970).
124. А. Е. Шилов, Н. Т. Денисов, О. Н. Ефимов, Н. Ф. Шувалов, Н. И. Шувалова, А. Е. Ши́лова, Nature, 231, 460 (1971).
125. Н. Т. Денисов, Г. Г. Терехина, Н. И. Шувалова, А. Е. Шилов, Кинетика и катализ, 14, 939 (1973).
126. В. В. Абалева, Н. Т. Денисов, М. Л. Хидекель, А. Е. Шилов, Изв. АН, сер. хим., 1973, 196.
127. Н. Т. Денисов, О. Н. Ефимов, А. Г. Овчаренко, А. Е. Шилов, Теор. эксп. хим., 1, 762 (1965).
128. W. Traube, W. Passarge, Ber., 49, 1692 (1916).
129. Ю. Г. Боро́дько, О. Н. Ефимов, В. Б. Панов, А. Е. Шилов, ЖФХ, 45, 248 (1971).

130. Ю. Г. Бородько, И. Н. Ивлева, В. Б. Панов, Ю. М. Шulyга, Там же, 47, 1374 (1973).
131. С. Е. Castro, R. D. Stephens, J. Am. Chem. Soc., 86, 4359 (1964).
132. Д. В. Сокольский, Я. А. Дорфман, Ю. М. Шиндлер, Т. Д. Протопопова, ЖОХ, 41, 2116 (1971).
133. А. Ф. Зуева, О. Н. Ефимов, А. Д. Стыркас, А. Е. Шилов, ЖФХ, 46, 760 (1972).
134. Н. Т. Денисов, Э. И. Рудштейн, Н. И. Шувалова, А. К. Шилова, А. Е. Шилов, ДАН, 292, 623 (1972).
135. Н. Т. Денисов, Н. И. Шувалова, Т. В. Бутенкова, Кинетика и катализ 15, № 6 (1974).
136. Н. Т. Денисов, В. Ф. Шувалов, Н. И. Шувалова, А. К. Шилова, А. Е. Шилов, О. Н. Ефимов, Авт. свид. 305739 (1970); Ам. пат. 3703354 (1970).
137. Д. В. Сокольский, Я. А. Дорфман, Ю. М. Шиндлер, А. И. Шаропин, В. С. Емельянова, ЖФХ, 46, 2929 (1972).
Д. В. Сокольский, Я. А. Дорфман, Ю. М. Шиндлер, Б. Ю. Ногербеков, Р. Г. Сапова, ЖОХ, 42, 1425 (1972).
Д. В. Сокольский, Я. А. Дорфман, Ю. М. Шиндлер, С. С. Строганов, А. Н. Шаропин, ХОЖ, 43, 252 (1973).
138. Л. А. Никонова, А. Г. Овчаренко, О. Н. Ефимов, В. А. Авилов, А. Е. Шилов, Кинетика и катализ, 13, 1602 (1972).
139. Л. А. Никонова, Н. И. Першикова, М. В. Бодейко, Л. Г. Олийник, Д. Н. Соколов, А. Е. Шилов, ДАН (в печати).
140. Л. А. Никонова, О. Н. Ефимов, А. Г. Овчаренко, А. Е. Шилов, Кинетика и катализ, 13, 249 (1972).
141. G. N. Schrauzer, G. Schlesinger, J. Am. Chem. Soc., 92, 1808 (1970).
142. G. N. Schrauzer, G. Schlesinger, P. A. Doemeny, Там же, 93, 1803 (1971).
143. G. N. Schrauzer, P. A. Doemeny, G. W. Kiefer, R. H. Fraizer, Там же, 94, 7378 (1972).
144. G. N. Schrauzer, G. W. Kiefer, P. A. Doemeny, H. Kisch, Там же, 95, 5582 (1973).
145. R. E. E. Hill, R. L. Richards, Nature, 233, 114 (1971).
146. D. Werner, S. A. Russel, H. J. Evans, Proc. Nat. Acad. Sci., USA, 70, 339 (1973).
147. G. N. Schrauzer, G. Schlesinger, P. A. Doemeny, J. Am. Chem. Soc., 93, 1803 (1971).
148. Т. А. Воронцова, А. Е. Шилов, Кинетика и катализ, 14, 1326 (1973).
149. Т. А. Воронцова, А. П. Хрущ, А. Е. Шилов, Там же (в печати).
150. E. B. Fleischer, M. Krishnamurthy, J. Am. Chem. Soc., 94, 1382 (1972).
151. J. Chatt, C. M. Elson, G. J. Leigh, J. Am. Chem. Soc., 95, 2408 (1973).
152. R. G. S. Banks, R. J. Henderson, J. M. Pratt, Chem. Commun., 1967, 387.
153. L. S. Pu, A. Yamamoto, S. Ikeda, Там же, 1969, 189.
154. W. E. Newton, J. L. Corbin, P. W. Schneider, W. A. Bulen, J. Am. Chem. Soc., 93, 268 (1971).
155. А. Е. Шилов, Кинетика и катализ, 11, 305 (1970).
156. Н. Т. Денисов, Н. И. Шувалова, А. Е. Шилов, Там же, 14, 1325, 1973.
157. Н. Т. Денисов, Н. И. Шувалова, И. Н. Ивлева, А. Е. Шилов, ЖФХ (в печати).
158. J. Chatt, J. R. Dilworth, R. L. Richards, J. R. Sanders, Nature, 224, 5225 (1969).
159. G. W. Parshall, J. Am. Chem. Soc., 89, 1822 (1967).
160. W. H. Orne Johnson, W. D. Hamilton, T. L. Jones, M.-I. W. Tso, R. H. Burris, V. K. Shah, W. I. Brill, Proc. Acad. Sci. USA, 69, 3142 (1972).
161. Л. А. Сырцова, Г. И. Лихтенштейн, Т. Н. Писарская, В. Л. Бердинский, В. П. Лезина, А. У. Степанянц, Молек. биол., 1974, № 6.