

Современная химия оксида азота(I)

А.В.Леонтьев, О.А.Фомичева, М.В.Проскурнина, Н.С.Зефиров

Московский государственный университет им. М.В.Ломоносова, Химический факультет
119899 Москва, Ленинские горы, факс (095) 939–0290

Институт физиологически активных веществ Российской академии наук
142432 Черноголовка Московской области, факс (095) 913–2113

Обсуждены современные направления развития химии оксида азота(I). Обобщены сведения по строению, физическим свойствам и реакционной способности N_2O . Рассмотрено воздействие N_2O на окружающую среду и возможность его утилизации. Особое внимание обращено на процессы, в которых может быть реализован окислительный потенциал оксида азота(I).

Библиография — 329 ссылок.

Оглавление

I. Введение	107
II. Оксид азота(I) в атмосфере	107
III. Строение и свойства	108
IV. Разложение оксида азота(I)	109
V. Химия оксида азота(I)	111
VI. Прикладные аспекты химии оксида азота(I)	116
VII. Заключение	118

I. Введение

Оксид азота(I) был открыт в 1772 г. Дж.Пристли. После опытов Г.Дэви в 1799 г. N_2O за оказываемое им действие получает название «веселящий газ» и с середины XIX в. приобретает известность и широкое распространение в качестве мягкого анестетика. В настоящее время в медицинской практике он используется главным образом в смеси с другими, более мощными, ингаляционными анестетиками.¹ Благодаря нетоксичности и хорошей растворимости в липофильных средах N_2O нашел применение в пищевой промышленности как пенообразующий газ. Оксид азота(I) — одно из трех, обнаруженных в межзвездном пространстве, соединений, содержащих связи N—O.²

За последние 20 лет химия оксида азота(I) претерпела значительные изменения. В том или ином качестве N_2O

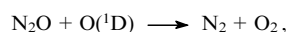
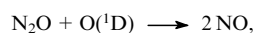
упоминается в работах самых различных исследовательских групп. Целью настоящего обзора является обобщение многочисленных разрозненных сведений, касающихся оксида азота(I). Особое внимание уделено работам, в которых описано использование N_2O в качестве реагента. Затронута также роль N_2O в разрушении озонового слоя и создании так называемого «парникового» эффекта.

II. Оксид азота(I) в атмосфере

1. Источники N_2O в атмосфере. Воздействие N_2O на окружающую среду

В течение последних нескольких десятилетий воздействие оксида азота(I) на окружающую среду является предметом пристального интереса со стороны ученых-экологов. В первую очередь это связано с тем, что стала проявляться роль «веселящего газа» (до того считавшегося вполне безобидным) в атмосферных процессах, приводящих к разрушению озонового слоя и созданию парникового эффекта.

Как показали исследования, средняя продолжительность пребывания оксида азота(I) в нижних слоях атмосферы составляет около 120 лет, так как в них нет условий, необходимых для его химических превращений.³ Из тропосферы N_2O постепенно диффундирует в стратосферу, где разрушается отчасти вследствие фотолитической диссоциации, отчасти из-за взаимодействия с реакционноспособными частицами O и $\cdot OH$, образующимися при фотолизе.⁴



А.В.Леонтьев. Стажер кафедры органической химии Химического факультета МГУ. Телефон: (095) 939–5059, e-mail: alexandr@org.chem.msu.ru

О.А.Фомичева. Кандидат химических наук, старший преподаватель той же кафедры. Телефон: (095) 939–5059.

М.В.Проскурнина. Доктор химических наук, ведущий научный сотрудник той же кафедры. Телефон: (095) 939–1620, e-mail: marina@org.chem.msu.ru

Н.С.Зефиров. Академик, директор ИФВ РАН (Черноголовка), заведующий кафедрой органической химии Химического факультета МГУ. Телефон: (095) 939–1620, e-mail: zefirov@org.chem.msu.ru
Область научных интересов авторов: медицинская химия, тонкий органический синтез, новые реакции и реагенты, стереохимия и конформационный анализ, математическая химия и компьютерный синтез.

Дата поступления 23 октября 2000 г.

В свою очередь, оксид азота(II) NO может реагировать с озоном, образуя O_2 и NO_2 . Последний под действием солнечной радиации диспропорционирует на NO и O , и подобный цикл повторяется многократно.⁵

Оксид азота(I) — третий по распространенности минорный компонент атмосферы после диоксида углерода и метана. Полагают, что эти газы вместе с озоном и фреонами играют важную роль в процессах, обеспечивающих тепловой баланс на Земле. Их молекулы поглощают тепло, отдаваемое Землей в виде инфракрасного излучения, что приводит в конечном итоге к заметному повышению температуры в тропосфере и парниковому эффекту.^{6,7} И хотя вклад N_2O в суммарный парниковый эффект оценивается на уровне 6%, нельзя забывать, что оксид азота(I) приблизительно в 260 раз более мощный «парниковообразующий» газ, нежели диоксид углерода.^{4,5} Ученые-экологи, учитывая продолжительность пребывания оксида азота(I) в атмосфере и то, что его поступление в атмосферу из антропогенных источников не может быть сокращено немедленно, серьезно обеспокоены вкладом N_2O в парниковый эффект.

Между тем, как показал анализ проб воздуха, взятого в полостях материкового льда в Гренландии, содержание оксида азота(I) в атмосфере в течение последней тысячи лет оставалось относительно стабильным и составляло ~ 280 млрд⁻¹ ($см^3 \cdot м^{-3}$).⁸ С середины XVIII в. развитие промышленного производства сопровождается устойчивым ростом содержания N_2O в атмосфере. К настоящему времени концентрация N_2O в Северном полушарии Земли достигла ~ 314 млрд⁻¹ и продолжает расти со скоростью $\sim 0.5-0.9$ млрд⁻¹ в год. Таким образом, содержание оксида азота(I) в атмосфере ежегодно увеличивается на 0.2–0.3%. Те же тенденции справедливы и для Южного полушария.

Идентификация всех источников поступления оксида азота(I) в атмосферу и количественная оценка вклада каждого из них является трудноразрешимой задачей. В силу различных причин разброс данных, полученных разными исследователями, весьма велик.^{4,9} Однако ученые постоянно вносят коррективы в существующие модели, чтобы получить достоверную картину процессов, влияющих на общий баланс поступления и разложения N_2O в атмосфере.¹⁰

В 1990 г. эмиссия оксида азота(I) в атмосферу составила ~ 12.7 млн. т,¹¹ из которых около 35% имеет антропогенное происхождение. Основными природными источниками поступления N_2O в атмосферу явились процессы нитрификации и денитрификации в почвах тропических и умеренных регионов, а также в водах Мирового океана. С большой долей неточности полагают, что эти процессы ответственны за 45, 25 и 30% всей естественной эмиссии N_2O соответственно. В качестве главных источников антропогенного происхождения были признаны тепловые электростанции,^{12,13} автомобильный транспорт (18%),^{14,15} некоторые химические производства (12%)¹⁶ и сельское хозяйство (70%).¹⁷

Было бы неверно утверждать, что не предпринимается никаких усилий, направленных на сокращение объемов эмиссии оксида азота(I) в атмосферу. Так, крупнейшие мировые производители адипиновой кислоты ($\sim 5-8\%$ от всего антропогенного поступления N_2O) заключили соглашение,¹⁸ по которому обязались оборудовать свои предприятия специальными технологическими циклами и сократить объемы поступления N_2O в атмосферу к 2000 г. более чем на 90%. Для разложения N_2O разрабатывают новые катализаторы и каталитические процессы.^{19,20} Однако главным источником поступления оксида азота(I) в атмосферу остается сельскохозяйственное производство. Добиться уменьшения можно за счет умеренного потребления азотсодержащих удобрений, а также за счет сокращения посевов риса, где на затопленных участках протекают анаэробные процессы образования N_2O . Реализация этих мероприятий затруднена, поскольку постоянный рост населения Земли заставляет решать продовольственные проблемы, а современные высокопродук-

тивные сельскохозяйственные культуры требуют интенсивного применения азотных удобрений.

Таким образом, согласно существующим прогнозам, в ближайшем будущем будет происходить ежегодное увеличение содержания N_2O в атмосфере на 0.2–0.3%, как это было во все предшествующие годы.^{11,21}

2. Каталитическая очистка газовых выбросов от N_2O

В настоящее время разработан и с успехом применяется целый ряд каталитических процессов обезвреживания загрязняющих веществ.²² Очистка газовых выбросов от N_2O является одним из шагов, направленных на сокращение его поступления в атмосферу; оптимальным вариантом представляется каталитическое разложение оксида азота(I).

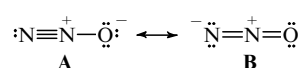
В течение длительного времени исследования в этой области велись с позиций фундаментальной науки.¹⁹ Разработанные системы часто не отвечали жестким требованиям, которые предъявляются к промышленным катализаторам очистки газов. Позднее многие, уже известные каталитические системы были исследованы заново в «псевдоиндустриальных» условиях: в присутствии сложных по составу газовых смесей, при температурных режимах, характерных для топочных печей, и высоких скоростях потока.^{23,24} Крупные мировые производители адипиновой кислоты, как, например, фирмы DuPont (катализатор — $CoO-NiO/ZrO_2$), BASF, Asahi (катализатор — Cu/Al_2O_3), разработали собственные технологии утилизации N_2O .^{25,26} В то же время существующие каталитические композиции далеко не идеальны, а многообразие промышленных источников эмиссии N_2O и варьирующиеся в широких пределах условия их эксплуатации вынуждают исследователей искать новые, более совершенные катализаторы. Кроме того, было выяснено, что установки, применяемые для нейтрализации NO и NO_2 , могут служить источниками оксида азота(I).²⁵ Денитрификация газовых выбросов в таких промышленных очистителях производится, как правило, за счет селективного высокотемпературного восстановления оксидов азота NO_x аммиаком или углеводородами в присутствии катализатора.²⁷ Условия и параметры подобного взаимодействия N_2O с восстановителем (RH ,²⁸⁻³³ NH_3 ,^{34,35} CO (см.³⁶⁻³⁸)) также стали предметом интенсивных исследований. Поскольку температуры, при которых достигается максимальная степень конверсии NO и N_2O в N_2 , различны, возможность одновременного удаления этих газов является одним из важных критериев при оценке эффективности катализаторов очистки газовых выбросов от оксидов азота.³⁹⁻⁴¹

Необходимо отметить, что каталитические методы очистки газовых выбросов от оксидов азота, как правило, более предпочтительны как с экономической точки зрения, так и с позиций эффективности снижения NO_x до уровня предельно допустимых концентраций. Использование адсорбционных методов может быть еще одним способом решения проблемы. Так, авторы работы⁴² показали, что с помощью цеолитов Ba-ZSM-5 можно селективно улавливать оксид азота(I) из газовых потоков, содержащих 0.1–0.2% N_2O , и смесь, обогащенную оксидом азота(I) (5%), и либо использовать как окислитель, либо направлять в очистные установки для последующего его разложения.

III. Строение и свойства

1. Строение молекулы оксида азота(I)

Строение молекулы оксида азота(I) (группа симметрии $C_{\infty v}$) обычно описывают резонансными формами A и B.

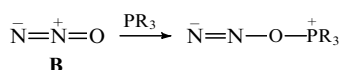
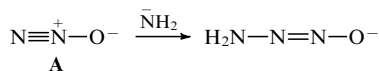


Предполагают, что *N*-оксидная форма **A** вносит основной вклад в описание геометрической и электронной структур молекулы. Значения полных эффективных зарядов на атомах в форме **A** приведены ниже:

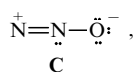
Метод расчета	q_N	$q_{N(O)}$	q_O	Ссылки
CNDO/2	-0.14	0.47	-0.33	43
4-31G	-0.07	0.62	-0.55	44
MP3	-0.11	0.44	-0.33	45

Противоположное распределение зарядов в резонансных формах **A** и **B** помогает объяснить относительно низкий дипольный момент молекулы (0.161 Дб).⁴⁶ Связь N—N (1.128 Å) в молекуле оксида азота(I) значительно короче нормальной связи N≡N (1.24 Å, MeN=NMe) и лишь немного длиннее связи N≡N (1.10 Å, N₂). Связь N—O (1.184 Å, N₂O) близка к обычной двойной связи N=O (1.21 Å, MeN=O).⁴⁷ Таким образом, порядки связей N—N и N—O в молекуле оксида азота(I) оценивают как 2.73 и 1.61 соответственно.⁴⁸

Легко заметить, что изображение структуры N₂O в виде резонансных гибридов **A** и **B** формально предполагает наличие амбидентных свойств, которые должны проявляться во взаимодействии оксида азота(I) как с электрофильными,⁴⁹ так и с нуклеофильными⁵⁰ агентами.



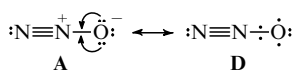
Цвиттер-ионные резонансные формы **A** и **B** могут быть дополнены формой **C** (1,3-диполь)



способной принимать участие в реакциях циклоприсоединения.

До сих пор нет данных об образовании устойчивых пятичленных циклов при взаимодействии N₂O с дипольрофилами. Теоретическая возможность такого циклоприсоединения обсуждается в работах^{51,52}. Авторы работы⁵³ предположили, что дигидро-1,2,3-оксадиазолы могут являться интермедиатами в реакции высокотемпературного окисления олефинов оксидом азота(I).

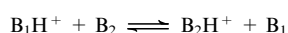
Следует отметить, что неклассическое представление молекулы оксида азота(I) в виде бирадикала **D**^{47,54} также позволяет вполне удовлетворительно описать поведение N₂O в химических реакциях.



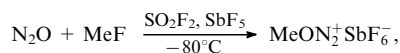
С позиций метода молекулярных орбиталей это подразумевает, что в результате одноэлектронной делокализации $2p\pi_x$ - и $2p\pi_y$ -орбиталей O⁻ электроны занимают π_x - и π_y -связывающие молекулярные орбитали с образованием одноэлектронных $\pi_x(\text{NO})$ - и $\pi_y(\text{NO})$ -связей и слабых частичных $\pi_x(\text{NN})$ - и $\pi_y(\text{NN})$ -связей.

2. Бренстедовская основность

В работе⁵⁵ на основании данных о константах равновесия нескольких десятков газопазных реакций



предложена абсолютная шкала основности для широкого круга соединений — от N₂ до *трет*-бутиламина. В соответствии с этой шкалой сродство к протону оксида азота(I) (137.8 ккал·моль⁻¹) сравнимо со сродством к протону метана (130.2 ккал·моль⁻¹) и монооксида углерода (141.9 ккал·моль⁻¹). И хотя Ола с соавт.⁴⁴ получил (и охарактеризовал) MeON₂⁺ по реакции

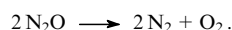


однако он не обнаружил гидроксидиазониевого иона NNOH⁺ при взаимодействии N₂O с суперкислотами.

В работе⁵⁶ протонированную форму оксида азота(I) в газовой фазе обнаружили методом ИК-спектроскопии. Полученные спектральные характеристики не были однозначно отнесены к какому-либо из изомеров: NNOH⁺ или ⁺HNNO. Расчеты^{57,58} указывают на то, что более предпочтительно протонирование атома кислорода, нежели азота. Однако результаты подобных вычислений сильно зависят от выбранных методов электронной корреляции.⁵⁹

3. Физические свойства

Оксид азота(I) — бесцветный диамагнитный газ со слабым приятным запахом и сладковатым вкусом, не горюч, но способен поддерживать горение. Молекула оксида азота(I) весьма устойчива. В отсутствие катализатора при 400–530°C термическое разложение N₂O незначительно (0.22–0.23%)⁶⁰



Энергия активации E_a этого неадиабатического спин-запрещенного процесса составляет ~59 ккал·моль⁻¹ (см.⁶¹).

Обладая высокой критической температурой, оксид азота(I) под давлением может существовать в виде жидкости при комнатной температуре (50.1 атм при 21°C), и его можно хранить в стальных баллонах. В лабораторных условиях N₂O обычно получают термическим разложением нитрата аммония или реакцией нитрозилсульфата калия с серной кислотой.⁶¹ Физические свойства оксида азота(I) приведены ниже.^{62–64}

Температура плавления, °C	-90.86
Температура кипения, °C	-88.48
Критическое давление, атм	71.7
Критическая температура, °C	36.5
Критическая плотность, г·см ⁻³	0.452
Плотность N ₂ O (ж) при -88.48°C, г·см ⁻³	1.226
Плотность N ₂ O (г) при 0°C, мг·см ⁻³	1.997
Энтальпия образования ($\Delta_f H_{298}^0$), ккал·моль ⁻¹	19.6
Свободная энергия образования ($\Delta_f G_{298}^0$), ккал·моль ⁻¹	24.6
Энтропия (S^0), кал·K ⁻¹ ·моль ⁻¹	52.52
Теплоемкость (C_p^0), кал·K ⁻¹ ·моль ⁻¹	9.19

IV. Разложение оксида азота(I)

1. Термическое разложение

Гомогенное термическое разложение оксида азота(I) относится к числу наиболее изученных химических реакций.^{65,66} Данный процесс часто выбирают в качестве модели для проверки новых теорий и экспериментальных систем,⁶⁷ а также широко используют для получения атомарного кислорода O(³P).⁶⁸

Выделяют следующие наиболее важные элементарные стадии, приводящие к разложению N₂O:





Из приведенных выше уравнений видно, что разложение оксида азота(I) может происходить как вследствие соударений с третьей частицей М (реакция(1)), так и в результате вторичных реакций с атомом кислорода или радикальными частицами (реакции (2)–(5)). Природа частицы М, а также характер и концентрация радикальных частиц оказывают существенное воздействие на протекание этого процесса.

В большинстве ранних работ кинетику разложения оксида азота(I) изучали в присутствии аргона или азота при температурах 850–1300°C. Между тем в промышленных установках по денитрификации газовых выбросов и в тепловых электростанциях, являющихся важными антропогенными источниками поступления N_2O в атмосферу,⁹ образование оксида азота(I) происходит при умеренно высоких температурах (600–900°C) и в сложных по составу газовых смесях. Необходимость понимания кинетики этих процессов обусловила появление работ по термическому разложению N_2O при 600–900°C в присутствии углекислого газа, паров воды, водорода, метана, кислорода и других газов.^{69–71}

2. Гетерогенное каталитическое разложение

Поиск новых альтернативных окислителей, с одной стороны, и необходимость выполнения природоохранных мероприятий, направленных на сокращение промышленных выбросов оксида азота(I) в атмосферу, с другой, стимулируют разработку эффективных процессов каталитического разложения оксида азота(I). Прежде всего эти процессы разрабатывают крупные производители адипиновой кислоты. Так, фирмы BASF, Bayer, DuPont и Asahi применяют каталитические системы для разложения N_2O в газовых выбросах,⁷² а компания Solutia возвращает N_2O в технологический цикл, используя его как окислитель в процессе прямого получения фенола из бензола.⁷³

Выбору эффективных катализаторов разложения оксида азота(I) посвящена великолепная обзорная статья²⁵, в которой собраны и проанализированы данные по разложению

N_2O на различных гетерогенных катализаторах до 1996 г. включительно. В этом обзоре рассмотрены также механизм и кинетика разложения N_2O , обсуждена роль различных форм кислорода, образующихся на поверхности катализаторов, затронута проблема отравления катализаторов. Однако число публикаций в этой области растет столь быстро, что мы сочли необходимым привести работы, появившиеся в течение 1997–2000 годов (табл. 1).^{74–106}

В обзоре²⁵ упомянуто открытие явления изотермической осцилляции концентраций N_2O , N_2 и O_2 при разложении оксида азота(I) на цеолитном катализаторе Cu–ZSM-5.¹⁰⁷ Позднее в работах^{108–110} был предложен механизм, согласно которому волнообразное изменение концентраций компонентов происходит вследствие циклического окисления – восстановления активных центров меди(I), ответственных за разложение N_2O . Недавно наблюдали явление осцилляции оксида азота(I) на катализаторах Rh/ZrO₂ (см.¹¹¹) и Fe–ZSM-5.¹¹²

3. Фотохимическое разложение

Продуктами фоторазложения оксида азота(I) являются N_2 , O_2 , NO и NO₂.¹¹³ Первичные процессы (6) и (7), запрещенные по спину, протекающие под действием света ($\lambda \approx 250$ и 200 нм соответственно), являются удобными способами получения атомарного кислорода при проведении экспериментов по изучению кинетики различных реакций в газовой фазе.^{114, 115}



В работах последних лет для максимально полного описания фотолиза N_2O много внимания уделяют изучению электронных, колебательных и вращательных состояний обоих фотофрагментов N_2 и O.^{116, 117}

Проявляют интерес⁴ также и к фотохимическим реакциям оксида азота(I) в атмосфере, так как фотолитическое разложение N_2O является ключевым процессом в превращениях оксида азота(I) в стратосфере.

4. Фотокаталитическое разложение

Фотокатализ, являющийся в настоящее время наиболее бурно развивающимся направлением фотохимии,^{118, 119} может быть с успехом использован для разложения оксида азота(I). Так, при комнатной температуре фотодegradация N_2O под действием УФ-излучения ($\lambda < 300$ нм) легко осуществляется на поверхностях ZnO,¹²⁰ TiO₂,²⁵ Pt/TiO₂,¹²¹ Cu–ZSM-5.¹²² Высокую каталитическую активность обнаружили соединения Cu(I), нанесенные на инертные носители,¹²³ Ag, Cu/TiO₂,¹²⁴ ионы различных переходных металлов в цеолитных матрицах.¹²⁵ Возможные механизмы разложения, в частности на цеолитах ZSM-5, обсуждены в работах^{126, 127}. На основании данных ИК- и УФ-спектроскопии было сделано заключение,¹²⁷ что при взаимодействии N_2O с системой Ag⁺–ZSM-5 образуется комплекс Ag⁺– N_2O , в результате фотоактивации которого происходит разложение оксида азота(I) на N_2 и O_2 .

Явление фотодиссоциации оксида азота(I) на гетерогенных катализаторах может оказаться весьма полезным не только в процессах денитрификации, но и в реакциях окисления или деструкции органических соединений. В качестве примера можно привести фотокатализируемую деградацию салициловой кислоты¹²⁸ в насыщенных N_2O водных растворах в присутствии ZnO или ZnO/TiO₂.

Таблица 1. Каталитические системы разложения оксида азота(I).

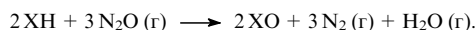
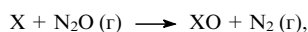
Катализатор	Носитель	Ссылки
<i>Катализаторы, закрепленные на инертных носителях</i>		
Cu, Co, Ni, K, Mg, Mn, Ba	C	74–79
Rh, Ru	ZrO ₂	81, 82
CuO, Ru, RuO ₂	Al ₂ O ₃	88–91
Cu	C, Al ₂ O ₃ , SiO ₂ , ZSM-5	92
Rh	USY, NaY, Al ₂ O ₃ , ZrO ₂ , FSM-16, CeO ₂ , La ₂ O ₃	96–98
CuO, CoO, Fe ₂ O ₃	SiO ₂ , MgO, CaO	105
<i>Цеолитные катализаторы</i>		
[Fe], [Al]–ZSM-22		80
Co, Cu, Fe–ZSM-5		83–87
<i>Оксидные катализаторы</i>		
CaO, MgO		93–95
<i>Экс-гидротальциты</i>		
Mg, Co, Ti, Al, La, Rh		99–104
<i>Шпинели</i>		
(Mg _x Co _{1–x})Co ₂ O ₄		106

V. Химия оксида азота(I)

1. Термодинамический анализ возможности использования N₂O как окислителя

В качестве критерия возможности осуществления той или иной реакции можно использовать изменение энергии Гиббса $\Delta_r G^0$. Так, при значениях $\Delta_r G^0$ (в ккал·моль⁻¹) < 0 реакция возможна и протекает самопроизвольно, в интервале 0–10 ккал·моль⁻¹ осуществление реакции сомнительно и необходимы дальнейшие исследования, а при значениях > 10 ккал·моль⁻¹ реакция невозможна, однако могут помочь специальные условия ее проведения. Значение $\Delta_r G^0$, при котором нельзя осуществить рассматриваемую реакцию, зависит от многих факторов, и данные, приведенные выше, являются лишь очень грубой оценкой.

В табл. 2–5 представлены термохимические данные для гипотетических и для реализованных на практике реакций N₂O с реагентами X или HX, рассчитанные как разность суммарного изменения энтальпии ($\Delta_r H_{298}^0$) или энергии Гиббса ($\Delta_r G_{298}^0$) образования конечных и исходных соединений.



Необходимые термодинамические свойства индивидуальных веществ взяты из справочников^{129–133}. Подчеркнем еще раз, что данные табл. 2–5 служат лишь для качественной оценки возможности протекания реакции. Кроме того, необходимо осторожно подходить и к сопоставлению приведенных данных между собой, так как рассматриваемые вещества находятся в различных физических состояниях, а определение энергии Гиббса и энтальпий исходных и конечных соединений может быть неточным.

Таким образом, потенциально N₂O является мощным окислителем. Между тем до сих пор сообщалось лишь о

Таблица 2. Изменение энергии Гиббса реакций оксида азота(I) с неорганическими соединениями.

Субстрат (X или HX)	Продукт реакции (XO)	$\Delta_r H_{298}^0$	$\Delta_r G_{298}^0$
PCl ₃ (г)	POCl ₃ (г)	–88	–87
CO (г)	CO ₂ (г)	–89	–86
SO ₂ (г)	SO ₃ (г)	–43	–42
NH ₃ (г)	NH ₂ OH (тв)	–34	–
NH ₃ (г)	N ₂ (г)	–210	–230
H ₂ O (г)	H ₂ O ₂ (г)	6	5
H ₂ (г)	H ₂ O (г)	–77	–80
Cu (тв)	CuO (тв)	–57	–55

Примечание. Здесь и далее в таблицах размерность ккал·моль⁻¹.

Таблица 3. Изменение энергии Гиббса реакций оксида азота(I) с некоторыми классами органических соединений.

Субстрат (X)	Продукт реакции (XO)	$\Delta_r H_{298}^0$	$\Delta_r G_{298}^0$
PhSH (ж)	PhSSPh (ж)	–57	–
Me ₂ S (г)	Me ₂ SO (ж)	–58	–50
Me ₂ SO (ж)	Me ₂ SO ₂ (тв)	–80	–73
MeNC (г)	MeNCO (ж)	–77	–
PhN=NPh (тв)	PhN(O)=NPh (тв)	–42	–
HO–  –OH (тв)	O=  =O (тв)	–35	–47

Таблица 4. Изменение энергии Гиббса реакций оксида азота(I) с некоторыми алифатическими и ароматическими углеводородами.

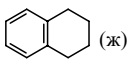
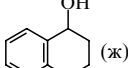
Субстрат (X)	Продукт реакции (XO)	$\Delta_r H_{298}^0$	$\Delta_r G_{298}^0$
CH ₄ (г)	MeOH (г)	–50	–51
MeOH (г)	HCOH (г)	–57	–68
HCOH (г)	HCO ₂ H (г)	–82	–81
n-C ₃ H ₈ (г)	MeCH(OH)Me (г)	–61	–61
MeCH(OH)Me (г)	Me ₂ C(O) (г)	–63	–74
Me ₃ CH (г)	Me ₃ COH (ж)	–73	–64
Me ₃ COH (ж)	Me ₃ COOH (ж)	–4	–
H ₂ C=CH ₂ (г)	 (г)	–47	–54
CH ₂ =CHMe (г)	CH ₂ =CHCH ₂ OH (г)	–56	–57
CH ₂ =CHCH ₂ OH (г)	CH ₂ =CHCHO (г)	–64	–73
CH ₂ =CHCHO (г)	CH ₂ =CHCO ₂ H (г)	–82	–82
PhH (г)	PhOH (г)	–62	–64
PhMe (ж)	PhCH ₂ OH (ж)	–61	–59
PhCH ₂ OH (ж)	PhCHO (ж)	–76	–
PhCHO (ж)	PhCO ₂ H (тв)	–94	–
PhCO ₂ H (тв)	PhCO ₃ H (тв)	–15	–
PhEt (ж)	PhCOMe (ж)	–128	–137
 (ж)	 (тв)	–82	–
 (ж)	 (ж)	–59	–

Таблица 5. Изменение энергии Гиббса в некоторых реакциях с участием оксида азота(I).

Тип реакции	$\Delta_r H_{298}^0$	$\Delta_r G_{298}^0$
4 Na (тв) + 3 N ₂ O (г) + NH ₃ (г) → → NaN ₃ (тв) + 3 NaOH (тв) + 2 N ₂ (г)	–349	–322
2 NaNH ₂ (тв) + N ₂ O (г) → → NaN ₃ (тв) + NaOH (тв) + NH ₃ (г)	–71	–70
C ₆ H ₁₁ NH ₂ (г) + N ₂ O (г) → C ₆ H ₁₁ N ₃ (ж) + H ₂ O (ж)	–27	–
2 NH ₃ (тв) + N ₂ O (г) → NH ₄ N ₃ (тв) + H ₂ O (ж)	–38	–8
2 Na ₂ O (тв) + N ₂ O (г) + NH ₃ (г) → → NaN ₃ (тв) + 3 NaOH (тв)	–112	–

высокотемпературном окислении органических субстратов на гетерогенных катализаторах и в отдельных случаях о катализируемом комплексами переходных металлов окислении некоторых субстратов в гомогенных реакциях. Очевидно, что подобная инертность связана с высоким значением энергии активации реакции разложения оксида азота(I). Вероятно, решить эту проблему можно подбором подходящих катализаторов.

2. Использование N₂O в реакциях окислительного катализа

За последние полвека в области окислительного катализа были достигнуты значительные успехи,¹³⁴ однако достижения в осуществлении реакций окислительного гидроксирования парафинов и ароматических соединений остаются пока весьма скромными. Если в качестве окислителя использовать воздух или молекулярный кислород, реакции, как правило, проходят с низкой селективностью (иногда приводят к полному окислению субстрата). В настоящее время существует несколько основных подходов к решению этой проблемы: применение реакторов мембранного типа,^{135,136} раздельное проведение реакций восстановления и реокисления поверх-

ности катализатора (two-step process),¹³⁷ использование альтернативных окислителей. В последнем случае основные надежды связывают с применением пероксида водорода на титаносиликатных катализаторах¹³⁸ и оксида азота(I) на цеолитных катализаторах ZSM-5.¹³⁹

В обзорных публикациях^{139, 140}, посвященных использованию N_2O в качестве окислителя в условиях гетерогенного катализа, отмечено два главных направления исследований: реакции селективного окисления алифатических (ароматических) углеводородов и окислительная конденсация низших алканов. Однако, по мнению Крылова,¹⁵² последняя реакция, несмотря на большое число работ,^{141–151} представляется значительно менее полезной, чем другие окислительные превращения углеводородов. Действительно, важными процессами являются прямое окисление бензола в фенол или метана в метанол; до сих пор для получения фенола используют окисление кумола, а для получения метанола — конверсию через синтез-газ. Как отмечено в работах^{139, 140}, для прямого окисления бензола и метана было испытано огромное число каталитических систем, в том числе и с использованием в качестве окислителя N_2O : различные оксиды металлов (смешанные, твердые растворы, промотированные ионами других металлов, закрепленные на инертных носителях), гетерополикислоты и их соли, цеолиты и др. В табл. 6 приведены некоторые катализаторы гидроксирования метана и бензола оксидом азота(I). Между тем селективное превращение метана в метанол пока не удается осуществить.

В настоящее время наибольший прогресс достигнут в отношении реакции окисления бензола в фенол.¹⁶⁷ Институтом катализа им. Г.К.Борескова СО РАН совместно с компанией Solutia (США) разработан новый процесс синтеза фенола, основанный на использовании Fe-содержащих цеолитов ZSM-5 и имеющий высокую селективность как по фенолу (97–98%), так и по оксиду азота(I) (85%). Были проведены успешные испытания пилотной установки и заканчивается строительство завода (Пенсакола, Флорида), рассчитанного на производство 140 тыс.т фенола в год.¹⁶⁸ Следует отметить, что результаты многих исследований в этой области защищены патентами.^{169–176}

Природа высокой каталитической активности цеолитов в реакции окисления бензола является предметом оживленных дискуссий. В настоящее время существуют две основные гипотезы. Первая основана на традиционных представлениях о цеолитах как кислотных катализаторах, активность которых связана с льюисовскими^{156, 159, 177} и(или) бренстедовскими^{178, 179} кислотными центрами, однако специальное исследование¹⁸⁰ не подтвердило гипотезу, основанную на представлениях о бренстедовских центрах.

Вторая гипотеза была предложена Пановым с соавт.^{139, 181} По мнению авторов, взаимодействие N_2O с поверхностью цеолитов Fe-ZSM-5 приводит к образованию особой формы поверхностного кислорода, условно названной α -кислородом. По своим свойствам α -кислород существенно отличается от известных поверхностных форм кислорода^{182, 183} и не может быть образован при адсорбции молекулярного O_2 . Предполагают, что существует некото-

рое сходство между α -кислородом и активным кислородом монооксигеназа, для которых гидроксирование C—H-связей является типичной реакцией. Квантово-химические расчеты термодинамических и геометрических параметров процесса образования α -кислорода и последующего его взаимодействия с бензолом или метаном приведены в работах^{184, 185}.

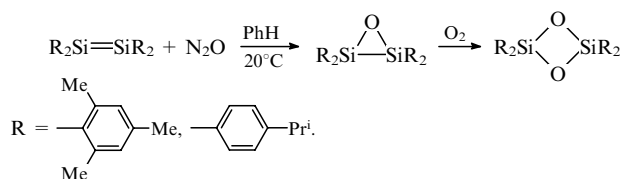
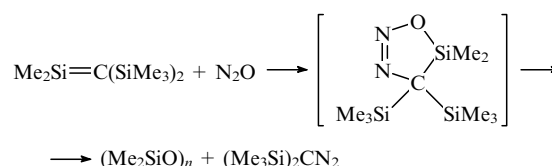
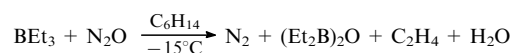
В работе¹⁶² показано, что CH_4 практически количественно при комнатной температуре реагирует с α -формой кислорода, образующейся при разложении N_2O на цеолите Fe-ZSM-5, однако получающийся метанол прочно связывается с поверхностью цеолита и не десорбируется в газовую фазу. Повышение температуры до 250–300°C приводит к интенсивному выделению CO в результате вторичных превращений продукта.

Поиск возможных катализаторов селективного окисления углеводородов не ограничивается цеолитами. Многочисленные исследовательские группы прилагают усилия, направленные на поиск путей активации C—H-связей.¹⁸⁶ Японским исследователям¹⁸⁷ удалось осуществить окислительное карбонилирование метана на Rh/FePO₄ при 300–400°C в присутствии CO и оксида азота(I) с образованием MeOH, MeCO₂H, MeCO₂Me. Парциальное окисление метана оксидом азота(I) в условиях плазменного разряда¹⁸⁸ приводит к HCHO и MeOH с суммарным выходом 10%, что сравнимо с результатами, полученными при использовании лучших каталитических систем.

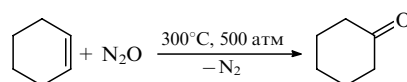
В целом, проблема прямого окисления метана в метанол, несмотря на предпринимаемые усилия, еще далека от окончательного решения.

3. Реакции окисления с участием N_2O

Как уже упоминалось, оксид азота(I) потенциально сильный окислитель, однако в силу кинетических причин он весьма инертен. В мягких условиях N_2O реагирует лишь с высоко-реакционноспособными соединениями, такими как органо-бораны,¹⁸⁹ силэтенны¹⁹⁰ или дисилены.¹⁹¹



В отсутствие катализатора N_2O не реагирует с алканами, аренами, аминами, сложными эфирами и алифатическими спиртами даже при 200–300°C и 100–500 атм.⁵³ Алкены и алкины в этих условиях образуют преимущественно карбонильные соединения.^{192, 193}

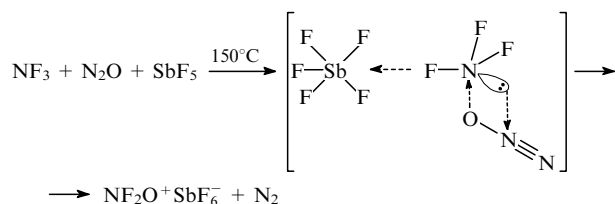


Взаимодействие оксида азота(I) с раствором триэтилфосфита или циклогексизоцианида в бензоле (20 атм, 130°C) приводит соответственно к триэтилфосфату (80%) или циклогексизоцианату (20%).¹⁹⁴ Ряд оксидов третичных фосфинов был получен с количественным выходом¹⁹⁵ при использовании оксида азота(I) в сверхкритическом состоянии (100–140 атм, 60–100°C).

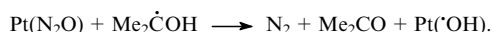
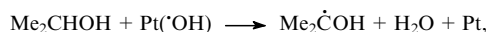
Таблица 6. Катализаторы окислительного гидроксирования с использованием оксида азота(I).

Углеводород	Каталитическая система	Ссылки
Бензол	Fe—Si, FePO ₄ , H—Ga—FER	153, 154
	H, Na, H—[Al], Fe—ZSM-5	156–159
Метан	Fe—Si, FePO ₄ , H—Ga—FER	155
	H, Na, H—[Al], Fe—ZSM-5	160–162
	Гидроксипатиты Sr, Ca	163, 164
	Mo/SiO ₂	165
	12-Молибденфосфорная кислота	166

При взаимодействии N_2O с трифторидом азота в присутствии избытка SbF_5 образуется $\text{NF}_2\text{O}^+\text{Sb}_2\text{F}_{11}^-$, вакуумный пиролиз которого приводит к NF_3O .¹⁹⁶ До недавнего времени не существовало способа получения NF_3O при помощи прямого химического оксопереноса от O-донора к NF_3 .



Окисление водных растворов спиртов, аминов и простых эфиров оксидом азота(I) в присутствии Pt- или Pd-черни протекает по радикальному механизму.¹⁹⁷ Полагают, что в результате восстановительного разложения адсорбированного на платине N_2O образуются N_2 и радикалы $\text{Pt}(\text{OH})\cdot$, которые и являются сильными электрофильными окислителями.



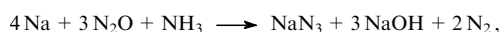
В целом, в большинстве случаев для участия N_2O в качестве оксодонора в реакциях окисления необходимым условием является его активация.

4. Взаимодействие с нуклеофильными реагентами

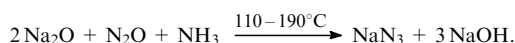
Одной из наиболее важных реакций N_2O с нуклеофильными реагентами является взаимодействие с расплавами амидов щелочных и щелочноземельных металлов, в результате чего образуются соответствующие азиды.⁵⁰ Будучи относительно стабильным, NaN_3 служит исходным веществом для получения других азидов, и эта реакция лежит в основе промышленного производства NaN_3 (см.¹⁹⁸)



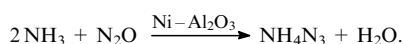
Азид натрия образуется также при взаимодействии N_2O с Na в жидком аммиаке



либо с оксидом натрия⁶¹

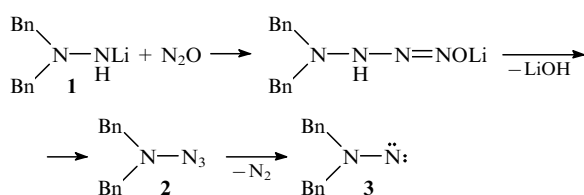


Реакция N_2O с аммиаком над катализатором $\text{Ni}-\text{Al}_2\text{O}_3$ приводит к азиду аммония⁶³



В работе¹⁹⁹ осуществлен диазоперенос от молекулы оксида азота(I) к анионам различных анилинов (2–5 атм, 20°C). Были выделены соответствующие арилазиды (10–35%).

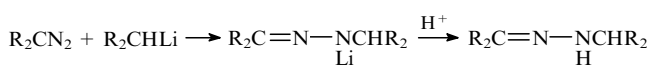
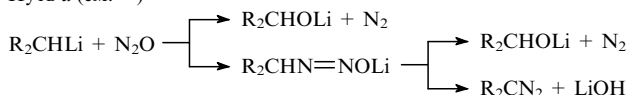
Взаимодействие N_2O с монолитиевым производным 1,1-дибензилгидразина (**1**) осуществляется последовательно через образование *N*-азидамина **2** и затем *N*-нитрена **3**.²⁰⁰



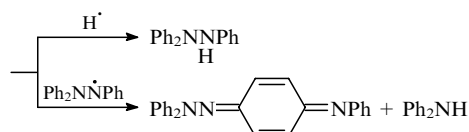
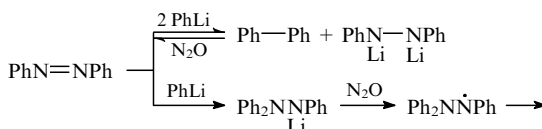
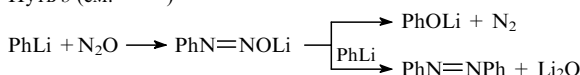
В качестве основных продуктов в этой реакции были идентифицированы 1,2-дифенилэтан (12%) и *N,N*-дибензилбензальгидразон (11%).

При взаимодействии N_2O с фосфорным илидом $\text{Ph}_3\text{P}^+\text{CH}_2^-$ (см.²⁰¹) или с MeLi (см.²⁰²) было зафиксировано образование диазометана (25 и 70% соответственно). Следует отметить, что за редким исключением взаимодействие оксида азота(I) с анионами литийорганических соединений в силу его амбидентного характера приводит к образованию смеси *N*- и *O*-продуктов. Кроме того, нельзя исключить возможность прямого окисления металлоорганических соединений оксидом азота(I). В результате исследования взаимодействия N_2O с различными литийорганическими соединениями были предложены два пути реакций.

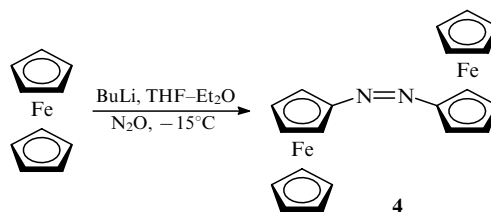
Путь *a* (см.²⁰³)



Путь *b* (см.^{204, 205})



Пожалуй, единственным примером успешного, с синтетической точки зрения, применения реакции диазопереноса с участием оксида азота(I) стал разработанный Несмеяновым с соавт.²⁰⁶ метод получения диазоферроцена (**4**) (выход 25%).



Недавно этот способ был использован японскими исследователями для получения *N=N*-связанных олигомеров ферроцена.^{207, 208}

Реактивы Гриньяра, в отличие от литийорганических соединений, не взаимодействуют с оксидом азота(I).²⁰³ Однако показано,²⁰⁹ что в присутствии CuCl (10 мол.%) в реакции PhMgBr и N_2O образуются небольшие количества $\text{PhN}=\text{NPh}$ (2%) и Ph_2NH (1%). Ранее было найдено,²¹⁰ что кальцийорганические аналоги реактивов Гриньяра, например PhCaI , реагируют с N_2O с образованием азобензола (8%), бифенила (10%) и следов бензидина, фенола, гидроксибензола.

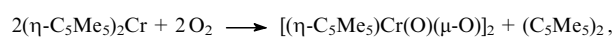
Были изучены²¹¹ возможности этой реакции как нового способа формирования связей C–N. Оказалось, что выход и соотношение продуктов реакции сильно зависят от растворителя и от типа замещения в бензольном кольце. Максимальный выход азобензола (60%) был достигнут в диметоксиэтаноле, однако значительные количества побочного

бифенила снижают синтетическую ценность этой реакции. В реакции N_2O с Ph_2Ca в качестве основного продукта (10%) был выделен азобензол.²¹¹ Это свидетельствует о том, что $PhN=NPh$ может образоваться в результате прямого внедрения N_2O по связи $R-M-R$, а не только при взаимодействии диазотата $R-N=N-OM$ со второй молекулой $R-M$, как полагали авторы работы²¹⁰.

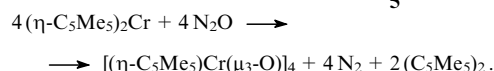
5. Реакции с металлокомплексными соединениями

В реакциях с металлокомплексными соединениями оксид азота(I) может выступать в качестве оксодонора. Первые исследования в этом направлении были проведены Боттомли с соавт.^{212–218} При использовании N_2O в качестве окислителя он синтезировал целый ряд оксометаллоценов с терминальными и(или) мостиковыми атомами кислорода, таких как оксоциклопентадиенильные производные титана,^{213, 214} хрома,^{215, 216} ванадия.^{217, 218}

Взаимодействие низковалентных циклопентадиенильных производных переходных металлов с N_2O приводит, как правило, к оксометаллоценом, в которых центральный атом металла находится в промежуточной степени окисления, в то время как с O_2 образуются оксокластеры с металлом в высшей степени окисления.²¹² Так, окисление дициклопентадиенилхрома кислородом²¹² и оксидом азота(I)²¹⁶ приводит к двум разным оксопроизводным **5** и **6**.



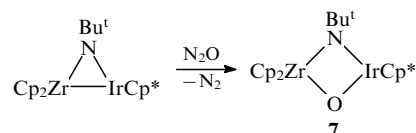
5



6

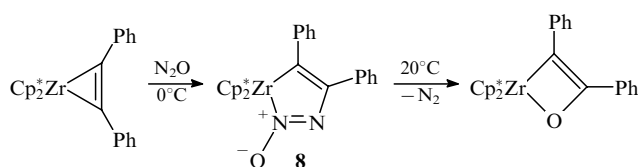
По мнению автора работы²¹², объяснить этот факт только на основании термодинамических причин (энергия связи $N-O$ (D_{298}^0) в N_2O составляет ~ 40 ккал·моль⁻¹, а энергия связи $O-O$ в молекуле O_2 — 119 ккал·моль⁻¹)¹³³ нельзя. Различие в строении оксометаллоценов должно определяться механизмами реакций, которые ввиду их сложности пока до конца не выяснены. В случае металлоценов титана и ванадия²¹⁹ взаимодействие с оксидом азота(I) идет через образование мономеров $[(\eta-C_5Me_5)_2M(O)]$ ($M = Ti, V$), разложение которых приводит к оксокластерам $[(\eta-C_5Me_5)_4M_4(\mu-O)_6]$.

Впоследствии многие исследовательские группы использовали оксид азота(I) наряду с традиционными оксодонорами (PuO , $OPPh_3$, Me_2SO или O_2) при получении различных терминальных (мостиковых) оксометаллокомплексов. Так, сообщалось²²⁰ о взаимодействии N_2O с тетрааза[14]аннуленовым комплексом $Sn(II)$, $U(OC_6H_3Bu^t-2,6)_3$ (см.²²¹) или $V[(Me_3SiNCH_2CH_2)_3N]$.²²² Циклопентадиенильные производные урана,²²³ самария,²²⁴ циркония,^{225, 226} гафния²²⁷ также реагируют с оксидом азота(I) с образованием оксокомплексов. Был получен²²⁸ гетеробиядерный цирконий-иридиевый оксокомплекс **7**.

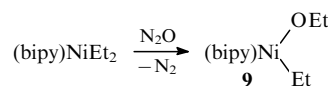


$Cp = C_5H_5$; $Cp^* = Me_5C_5$.

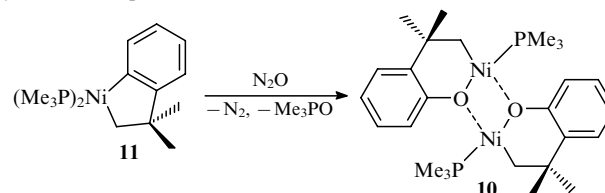
Взаимодействие N_2O с металлокомплексными соединениями может также сопровождаться его внедрением по связи $(L_n)M-R$. Как правило, конечным продуктом подобных реакций являются соединения типа $(L_n)MOR$. Однако в случае титано-²²⁹ и цирконоценовых^{230, 231} систем удалось выделить и охарактеризовать промежуточные комплексы **8**, содержащие молекулу оксида азота(I).



Соединения Ni реагируют с N_2O с образованием устойчивых алкил(арил)оксикомплексов **9**, **10**.^{232–234}



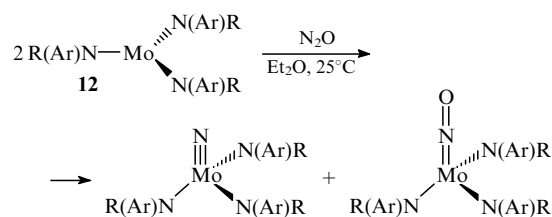
$bipy$ — 2,2'-бипиридил.



Полагают,²³² что в случае никелевого комплекса **11** реакция протекает через интермедиаты, подобные циркониевым комплексам **8**.

Внедрение молекулы N_2O в связь $(L_n)M-R$ с образованием соединений $(L_n)MOR$ описано для комплексов Hf (см.²³⁵) и Ru .^{236, 237}

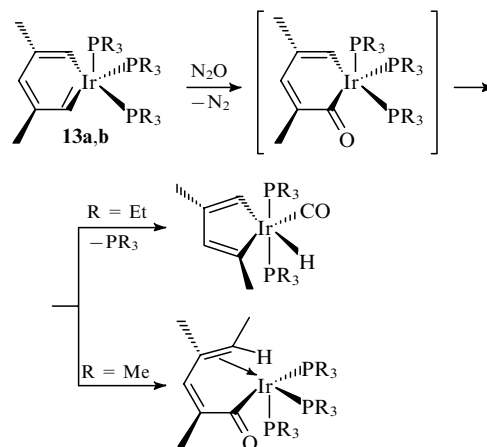
Взаимодействие оксида азота(I) с некоторыми металлокомплексными соединениями носит иногда исключительный характер. Так, комплекс молибдена **12** остается пока единственным известным металлокомплексом, способным расщеплять связь $N-N$ в молекуле N_2O .²³⁸



$R = C(CD_3)_2Me$; $Ar = C_6H_3Me_2-3,5$.

На основании расчетов предположено,²³⁹ что реакция этого комплекса с N_2O и N_2 происходит по разным механизмам: бимолекулярному для оксида азота(I) и мономолекулярному для N_2 .

Два разных комплекса получаются при взаимодействии иридийбензолов **13a, b**, отличающихся заместителями при фосфиновых лигандах.²⁴⁰

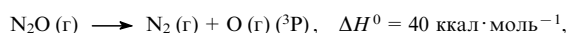
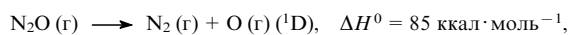


$R = Et$ (**a**), Me (**b**).

Было найдено,²⁴¹ что комплекс $[\text{Cr}(\text{OCP})\text{Li}_2(\text{THF})_4]$ (OCP — октаалкилкаликс[4]пиррол) в зависимости от растворителя дает два разных кислородсодержащих продукта в реакции с N_2O .

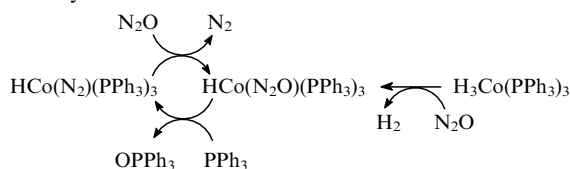
6. Металлокомплексный катализ реакций оксопереноса

Высокая энергия активации процесса разложения N_2O ($E_a = 59 \text{ ккал} \cdot \text{моль}^{-1}$) (см.⁶¹)

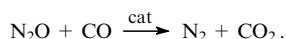


пожалуй, единственное, что сдерживает широкое применение оксида азота(I) в качестве оксодонора. Мощный, дешевый, легко удаляющийся из сферы реакции и не вносящий в нее посторонних примесей N_2O мог бы стать ценным окисляющим реагентом. Подбор подходящего катализатора разложения N_2O кажется наиболее перспективным способом решения этой проблемы. Явление оксопереноса от реагента к субстрату при содействии металлокомплексных катализаторов используют при проведении самых различных реакций.²⁴² Наиболее распространенными оксодонорами являются ацил(алкил)пероксиды, молекулярный кислород, *N*-оксиды аминов, пероксид водорода, арилидозосоединения. Предпринимались также попытки использовать оксид азота(I), но ощутимых успехов в этом направлении пока достигнуто не было. Как правило, элиминирование атома O из N_2O приводит или к оксопроизводным комплексов, неспособным в силу разных причин участвовать в каталитическом цикле, или к окислению лигандов, входящих в координационную сферу металла.

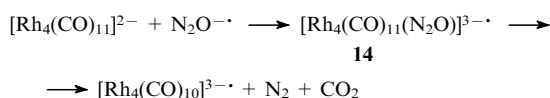
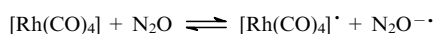
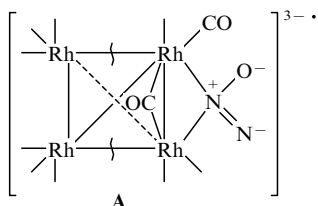
Так, сообщается²⁴³ об использовании N_2O в каталитическом цикле окисления PPh_3 до Ph_3PO в присутствии $\text{HCo}(\text{N}_2)(\text{PPh}_3)_3$. Авторы предложили следующую реакцию схему:



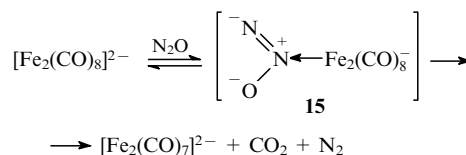
Окисление монооксида углерода катализируют карбонильные комплексы Rh,²⁴⁴ Ru, Os, Fe.²⁴⁵



По мнению авторов,²⁴⁵ в системах $[\text{Rh}]-\text{CO}-\text{N}_2\text{O}$ и $[\text{Fe}]-\text{CO}-\text{N}_2\text{O}$ реакции идут по различным механизмам. В случае родиевых комплексов каталитический цикл включает одноэлектронный перенос от $[\text{Rh}(\text{CO})]^-$ к N_2O с образованием N_2O^- , его захват анионом $[\text{Rh}_4(\text{CO})_{11}]^{2-}$ и последующее элиминирование N_2 и CO_2 (показан фрагмент A образовавшегося при этом кластера 14).

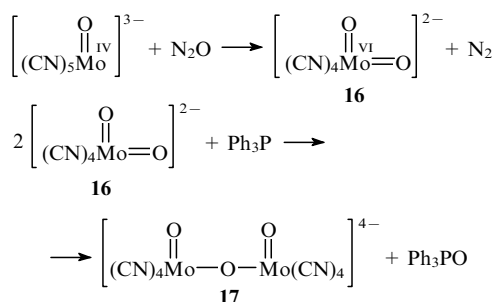


В присутствии карбониллов железа осуществляется нуклеофильная атака N_2O на реакционноспособные интермедиаты с образованием промежуточного аддукта 15.



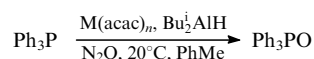
Следует заметить, что в приведенных выше примерах субстратами для реакций окисления с участием N_2O являются молекулы, входящие в состав комплексов, способные регенерировать эти комплексы в ходе каталитического цикла. Такие реакции не носят универсального характера, что снижает их практическую значимость. Описано также окисление CO^{246, 247} и PR_3 ,²⁴⁸ входящих в состав металлокомплексов, оксидом азота(I) вне каталитического цикла. Взаимодействие оксида азота(I) с циклопентадиенильными комплексами кобальта при 130°C приводит к их разрушению и образованию соответствующих фуранов и бут-2-ен-1,4-дионов.²⁴⁹

Оксоперенос от молекулы N_2O к трифенилфосфину в присутствии $[(\text{CN})_5\text{Mo}(\text{O})](\text{PPh}_4)$ происходит через образование $[(\text{CN})_4\text{Mo}(\text{O})_2]^{2-}$ (**16**), который собственно и является окислителем.²⁵⁰



Однако взаимодействие диоксокомплекса **16** с субстратом приводит к структурам **17**, не способным участвовать в дальнейшей реакции, и ее нельзя осуществить в каталитическом варианте. Было выполнено²⁵¹ окисление PPh_3 оксидом азота(I) в автоклаве при 80°C в присутствии фталоцианиновых комплексов Al и Cu.

В процитированных работах лишь обозначена возможность использования N_2O в качестве оксодонора в катализируемых металлокомплексными реакциями. Однако в последние годы появился ряд работ, в которых используют N_2O в каталитическом цикле. Так, было показано,²⁵² что $\text{Ru}(\text{II})(\text{TMP})(\text{THF})_2$ (TMP — тетраметилпорфирин) в мягких условиях реагирует с оксидом азота(I). Взаимодействие образовавшегося комплекса — *транс*- $\text{Ru}(\text{VI})(\text{O})_2(\text{TMP})$ — со стиролом дает в конечном итоге исходный комплекс $\text{Ru}(\text{II})$ и оксидан, замыкая каталитический цикл. Группой японских исследователей²⁵³ была изучена возможность активации оксида азота(I) некоторыми низковалентными комплексами переходных металлов. Используя в качестве модельной реакции окисление PPh_3 , а в качестве предкатализаторов ацетилацетонаты соответствующих металлов, они нашли, что соединения Co и Ni проявляют высокую активность. Реакцию проводили в присутствии 20 мол.% ацетилацетоната металла, 40 мол.% диизобутилалюминийгидрида и при атмосферном давлении N_2O .



M(acac) _n	Co(acac) ₂	Ru(acac) ₃	Fe(acac) ₃	Pd(acac) ₂	Ni(acac) ₂
Выход	98	43	18	0	89
Ph ₃ PO, %					

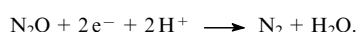
VI. Прикладные аспекты химии оксида азота(I)

1. Восстановление в протонных средах

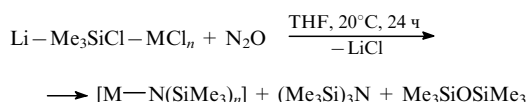
Восстановление оксида азота(I), осуществляемое медьсодержащим ферментом — N_2O -редуктазой — является одним из этапов процесса микробиологической денитрификации²⁵⁴



который, в свою очередь, вместе с фиксацией азота и процессом нитрификации образует глобальный биогеохимический цикл азота в природе. В то же время оксид азота(I) может служить субстратом как для природных нитрогеназ,^{255, 256} так и для синтетических протонных азотфиксирующих систем.²⁵⁷



Было показано,²⁵⁸ что N_2O реагирует и с апротонными синтетическими азотфиксирующими композициями.

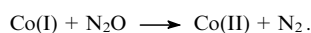


M = Cr, Fe, Co, Ti.

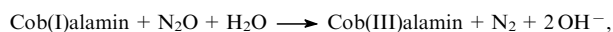
С оксидом азота(I) взаимодействуют и некоторые другие металлосодержащие ферменты (CO-дегидрогеназа²⁵⁹ или метионинсинтетаза²⁶⁰).

Водные растворы сильных неорганических восстановителей, таких как $CrCl_2$, также способны восстанавливать оксид азота(I),²⁶¹ хотя такое восстановление происходит очень медленно. Константа скорости этой реакции возрастает более чем в 10^8 раз, если оксид азота(I) находится в качестве лиганда в составе комплекса $[Ru(NH_3)_5(N_2O)]^{2+}$ (см.²⁶²). Этот комплекс, выделенный в индивидуальном состоянии в виде солей с PF_6^- или BF_4^- (см.²⁶³), до настоящего времени остается единственным стабильным металлокомплексом, содержащим в качестве лиганда N_2O . Каким образом координирована в нем молекула оксида азота(I), окончательно не установлено,²⁶⁴ однако, как показывают расчеты,²⁶⁵ предпочтительным является связывание $Ru-NNO$.

Исследовано²⁶⁶ взаимодействие N_2O с растворами некоторых соединений переходных металлов. Было показано, в частности, что в водных растворах восстановление N_2O боргидридом калия катализируют комплексы кобальта — $Co(bipy)_3(ClO_4)_3$, $Co(DMG)_2PyCl$ (DMG — диметилглиоксим) — и витамин B_{12} .



Витамин B_{12} в отсутствие восстановителя окисляется N_2O по схеме



Открытие данной реакции, протекающей как *in vitro*, так *in vivo*, имело важное значение для анестезиологии и гематологии.²⁶⁷

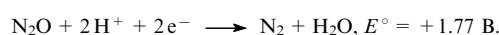
Тетрааза[14]аннуленовые соединения $Ni(I)$ и $Cu(I)$ также оказались способны к двухэлектронному восстановлению N_2O .²⁶⁸ Комплекс $Ni(II)Ann$ (Ann — тетрааза[14]аннулен) впоследствии был использован в качестве катализатора в процессе электрохимического восстановления оксида азота(I) и показал высокую эффективность и химическую стабильность.²⁶⁹

Восстановление N_2O в водных растворах является термодинамически выгодным процессом, однако из-за кинетичес-

ких причин реакция в отсутствие катализатора протекает в большинстве случаев крайне медленно.

2. Электрокаталитическое восстановление

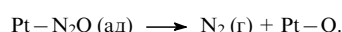
В настоящее время электрохимические процессы с успехом используют как для синтеза самых различных соединений, так и в природоохранных технологических циклах.^{270, 271} Известно, что наряду с фреонами N_2O играет основную роль в разрушении стратосферного озона, поэтому предпринимают значительные усилия для сокращения его поступления в атмосферу. Как отмечалось выше, чаще всего для нейтрализации оксидов азота используют высокотемпературные каталитические процессы. Между тем в случае оксида азота(I) электрохимическое восстановление имеет ряд преимуществ перед термической деструкцией, поскольку не сопровождается образованием побочных продуктов — NO_x . Восстановление N_2O до молекулярного азота является термодинамически выгодным.



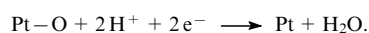
Кинетика процесса электрохимического восстановления на платиновых электродах в щелочных²⁷² и кислотных^{273, 274} растворах исследована методом циклической вольтамперометрии. Предложена^{273, 274} модель, согласно которой ключевую роль в восстановлении N_2O играет адсорбированный водород.



По мнению же авторов работы²⁷⁵, лимитирующей стадией в этом процессе является разложение адсорбированного оксида азота(I).



Стадия последующего восстановления на электроде, напротив, протекает очень быстро.



Исследовано электрохимическое восстановление N_2O на других металлических,^{276, 277} а также на полупроводниковых оксидных^{278, 279} электродах. Высокая эффективность по току наблюдалась при использовании Au, Pd, Cu, Ag, ZnO, In_2O_3 .

В качестве катализаторов электрохимического восстановления оксида азота(I) могут быть использованы тетрааза[14]аннуленовые комплексы никеля,^{269, 280} кобальтовые порфирины,^{281, 282} миоглобин²⁸³ и железомолибденовые комплексы,²⁸⁴ закрепленные на графитовых электродах.

Представляется перспективной возможность осуществлять катодную деструкцию оксидов азота NO_x в условиях газового электрода. В качестве катода используют как платиновые²⁸⁵ (или модифицированные платиновые^{286, 287}) электроды, так и электроды, изготовленные из других переходных металлов.²⁸⁸ Во всех случаях восстановление N_2O в N_2 протекает гладко, без образования побочных продуктов. Кроме того, как показано в работе²⁸⁵, топливные элементы N_2O-H_2 (1 М КОН) могут быть использованы в качестве химических источников тока.

Каталитическое восстановление N_2O атомарным водородом было успешно осуществлено в особом электрохимическом реакторе мембранного типа.²⁸⁹ Восстановление оксида азота(I) монооксидом углерода осуществлено также в электролитической ячейке с твердым оксидным электролитом.²⁹⁰

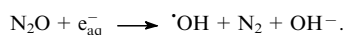
Большое внимание уделяют разработке электрохимических методов анализа оксида азота(I) в жидкостях.^{291, 292} Эти методы, в отличие от хроматографических, позволяют отслеживать изменение содержания N_2O в режиме реального времени. Подобные газоанализаторы, без сомнения, найдут широкое применение в медицине, пищевой промышленности, системах экологического мониторинга.

3. Радиационно-индуцированные реакции в водных средах

Под действием ионизирующего излучения в воде протекают процессы, приводящие к образованию радикалов, ионов и стабильных частиц:²⁹³

Продукт радиолиза воды	$\cdot\text{OH}$	$\cdot\text{H}$	e_{aq}^-	H_2	H_2O_2	H_3O^+
Радиохимический выход G , мкмоль $\cdot$ Дж $^{-1}$	0.29	0.06	0.29	0.04	0.08	—

В водных растворах, насыщенных N_2O , сольватированные электроны e_{aq}^- реагируют с оксидом азота(I) с образованием радикалов $\cdot\text{OH}$, при этом суммарный радиохимический выход ($G(\cdot\text{OH})$) последних увеличивается и становится равным ~ 0.58 мкмоль $\cdot$ Дж $^{-1}$



Генерирование подобным способом гидроксильных радикалов, являющихся мощными электрофильными окислителями, довольно широко используют в лабораторной практике.^{294, 295} Кроме того, способность N_2O реагировать с сольватированными электронами привлекает внимание исследователей, занимающихся применением ионизирующих излучений для очистки сточных вод. Хорошо известно, что радиационная обработка (электронно-лучевая или γ -излучение) в сочетании с другими химическими или биологическими методами очистки жидких отходов часто оказывается удобным способом разложения вредных примесей.²⁹⁶ Одним из методов повышения эффективности такой очистки может быть введение в раствор веществ, трансформирующих продукты радиолиза воды в радикалы – восстановители (окислители).^{297, 298} Барботирование оксида азота(I) в очищаемые стоки может увеличивать эффективность процесса очистки.²⁹⁹ Однако в некоторых случаях наличие N_2O значительно ее снижает.²⁹⁸

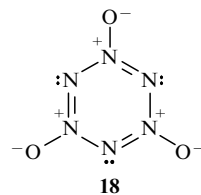
В качестве источника ионизирующего излучения можно использовать не только γ -излучатели или электронно-лучевые ускорители, но и ультразвуковые зонды и УФ-лампы. Так, имеются сообщения о фотоиндуцированном окислении насыщенных оксидом азота(I) водных растворов Am(III) ,³⁰⁰ Np(IV) , Pu(IV) ,³⁰¹ алифатических спиртов³⁰² и аминокислот.³⁰³ Шилов с соавт. показал,³⁰⁴ что под действием ультразвука (44 КГц) $\sim 35\%$ Np(V) в виде взвеси его гидроксида в 1 М растворе LiOH , насыщенном N_2O , превращается в Np(VII) за 40 мин.

Окисление органических субстратов оксидом азота(I) в результате обработки ионизирующим излучением может происходить и в газовой фазе,³⁰⁵ и в неводных средах.³⁰⁶

4. Олигомеры оксида азота(I) как потенциальные высокоэнергетические материалы

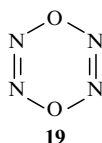
К процессу поиска новых высокоэнергетических топлив и бризантных веществ все чаще привлекают полужемпирические вычислительные методы. Прежде чем приступить к разработке методов синтеза соединений такого рода на основании расчетов выясняют, выполняются ли условия, необходимые для того, чтобы планируемый объект был действительно высокоэнергетическим соединением.

В ряде работ были сделаны расчеты гипотетических олигомеров оксида азота(I). Так, Вольпиным с соавт.³⁰⁷ была изучена возможность существования циклического тримера $(\text{N}_2\text{O})_3$ (**18**). Теплота его образования (ΔH_0), рассчитанная разными методами, приведена в табл. 7.



Потенциальный барьер реакции распада $(\text{N}_2\text{O})_3 \rightarrow 3 \text{N}_2\text{O}$ бензолоподобной молекулы **18** (значение ΔE_a колеблется от 33 до 85 ккал $\cdot$ моль $^{-1}$) достаточно высок, и она могла бы существовать за счет кинетической стабильности.

Некоторые геометрические и термодинамические параметры (см. табл. 7) гипотетической циклической структуры N_4O_2 (**19**) обсуждены в работах^{308, 309}.



Авторы работы³⁰⁸ полагают, что молекула N_4O_2 планарна (группа симметрии D_{2h}). Однако авторы работы³⁰⁹ считают, что подобная конформация является лишь переходной между двумя эквивалентными конформациями ванны (симметрия C_{2v}); по их расчетам потенциальный барьер такого перехода составляет примерно 7–10 ккал $\cdot$ моль $^{-1}$.

Рассмотрено предполагаемое строение и свойства открытоцепных,³¹⁰ крауноподобных,³¹¹ привитых к $(\text{NO})_3$ (см.³¹²) олигомеров оксида азота(I) с использованием методов расчета *ab initio*. По мнению авторов работ^{310–312}, существование подобных метастабильных соединений вполне возможно. Высокие давления, ставшие доступными в последние годы, могут, по их словам, обеспечить снижение энергии активации, необходимое для осуществления реакции полимеризации оксида азота(I), и способствовать образованию этих необычных структур.

Стоит отметить, что полимеры $(\text{N}_2\text{O})_n$ в виде ион-кластеров^{313, 314} или слабосвязанных комплексов^{315, 316} известны довольно давно. Однако подобные образования не представляют интереса в качестве высокоэнергетических соединений. Так, тример оксида азота(I), который наблюдали в молекулярном пучке с помощью ИК-спектроскопии,³¹⁵ представляет собой непланарный, нециклический слабосвязанный молекулярный комплекс с энергией диссоциации на мономеры, равной ~ 3.5 ккал $\cdot$ моль $^{-1}$.

Таблица 7. Теплота образования ΔH_0 циклических олигомеров оксида азота(I).

Оли- гомер	ΔH_0 , ккал · моль ⁻¹					Ссыл- ки	
	MINDO/3	MNDO	AM1	DZPSCF	MP ₂		QCSISD
18	-17	-48	-155			307	
19	-48.5	-3.2	-82.0			308	
				-86.3	-100.5	-78.5	309

5. Оксид азота(I) в сверхкритическом состоянии

Жидкости, находящиеся в сверхкритическом состоянии, благодаря своим уникальным свойствам и аномальной чувствительности к небольшим изменениям параметров состояния, вновь привлекли внимание ученых в конце 1980-х годов. Основными областями их применения стали сверхкритичес-

кая жидкостная экстракция,³¹⁷ хроматография³¹⁸ и синтетическая химия.^{319, 320}

Оксид азота(I) в сверхкритическом состоянии ($N_2O(ск)$), в отличие от CO_2 , более полярен, что позволяет с большим успехом использовать его как для экстракции различных органических соединений,^{321, 322} так и в качестве подвижной фазы в хроматографии.^{323, 324} В синтетической химии $N_2O(ск)$ может быть использован либо как реагент,¹⁹⁵ либо в качестве растворителя.³²⁵ Сообщено¹⁹⁵ об окислении третичных фосфинов с использованием $N_2O(ск)$ или смеси $N_2O(ск)/CO_2(ск)$. Однако окислить другие классы органических соединений, включая такие чувствительные к окислению кислородом воздуха соединения, как альдегиды, не удалось.¹⁹⁵ Авторы работы¹⁹⁵ сообщили, что в подобных условиях возможно окислить вторичные спирты в присутствии палладиевой черни. Кроме того, известны случаи,^{326, 327} когда использование $N_2O(ск)$ в присутствии относительно невысоких концентраций органических веществ приводило к взрыву. Это является серьезным препятствием на пути широкого использования $N_2O(ск)$ как реагента. Однако можно предположить, что применение соразвителей, двухфазных систем или тщательно подобранных условий может снизить риск проведения этих реакций.

VII. Заключение

Анализ литературы за последние пятнадцать лет показывает, что подавляющая часть работ, так или иначе относящихся к оксиду азота(I), выполнена в рамках либо экологической химии, либо гетерогенного катализа. Следует отметить, что эти направления тесно связаны.

С одной стороны, существует необходимость 70–80%-ного сокращения объемов эмиссии оксида азота(I), для того чтобы остановить увеличение его содержания в атмосфере. Оснащение автотранспорта, теплоэлектростанций, промышленных производств новыми селективными катализаторами разложения оксида азота(I) должно в определенной мере способствовать этому. С другой стороны, есть основания предполагать, что в будущем N_2O может стать одним из основных окислительных реагентов в промышленности. В настоящее время разрабатывают технологии получения оксида азота(I) прямым окислением аммиака над катализатором.^{167, 328, 329}

По нашему мнению, в ближайшем будущем основные усилия исследователей, работающих в этой области, будут направлены на решение проблем каталитической активации (деструкции) N_2O и экологического мониторинга оксида азота(I) в атмосфере.

Литература

1. J.O'Connor. *Can. J. Anaesth.*, **37**, 603 (1990)
2. L.M.Ziurys, A.J.Apponi, J.M.Hollis, L.E.Snyder. *Astrophys. J.*, **436**, L181 (1994)
3. Г.Фелленберг. *Загрязнение природной среды*. Мир, Москва, 1997
4. S.S.Prasad. *J. Geophys. Res., Sect. D, Atmos.*, **102**, 21527 (1997)
5. B.Festy. *Ann. Pharm. Fr.*, **55**, 143 (1997)
6. W.R.Moomaw. *Energy. Policy*, **24**, 951 (1996)
7. G.C.Hegerl, U.Cubasch. *Environ. Sci. Pollut. Res.*, **3**, 99 (1996)
8. J.Flückiger, A.Dällenbach, T.Blunier, B.Stauffer, T.F.Stocker, D.Raynaud, J.-M.Barnola. *Science*, **285**, 227 (1999)
9. J.C.Kramlich, W.P.Linak. *Prog. Energ. Combust. Sci.*, **20**, 149 (1994)
10. T.Rahn, M.Wahlen. *Glob. Biogeochem. Cycles*, **14**, 537 (2000)
11. C.Kroeze. *Sci. Total Environ.*, **143**, 193 (1994)
12. K.Svoboda, J.Cermak, M.Hartman. *Chem. Pap. Chem. Zvesti*, **54**, 118 (2000)
13. M.A.Wojtowicz, J.R.Pels, J.A.Moulijn. *Fuel Process. Technol.*, **34**, 1 (1993)
14. K.H.Becker, J.C.Lörzer, R.Kurtenbach, P.Wiesen, T.E.Jensen, T.J.Wallington. *Environ. Sci. Technol.*, **33**, 4134 (1999)
15. J.M.Dasch. *J. Air Waste Manage. Assoc.*, **42**, 63 (1992)
16. G.De Soete. *Rev. Inst. Fr. Petrol.*, **48**, 413 (1993)
17. A.Kasimir, L.Klemedtsson, K.Berglund, P.Martikainen, J.Silvola, O.Oenema. *Soil Use Manag.*, **13**, 245 (1997)
18. R.A.Reimer, C.S.Slaten, M.Seapan, M.W.Lower, P.E.Tomlinson. *Environ. Prog.*, **13**, 134 (1994)
19. B.W.Riley, J.R.Richmond. *Catal. Today*, **17**, 277 (1993)
20. G.Centi, S.Perathoner, F.Vazzana. *Chemtech*, **29** (12), 48 (1999)
21. R.E.Dickinson, R.J.Cicerone. *Nature (London)*, **319**, 109 (1986)
22. J.N.Armor. *Appl. Catal. B*, **1**, 221 (1992)
23. A.J.S.Mascarenhas, H.M.C.Andrade. *React. Kinet. Catal. Lett.*, **64**, 215 (1998)
24. T.W.Dann, K.H.Schulz, M.Mann, M.Collings. *Appl. Catal. B*, **6**, 1 (1995)
25. F.Kapteijn, J.Rodriguez-Mirasol, J.Moulijn. *Appl. Catal. B*, **9**, 25 (1996)
26. R.M.Heck. *Catal. Today*, **53**, 519 (1999)
27. Р.И.Кузьмина, В.П.Севостьянов. *Рос. хим. журн.*, **44**, 71 (2000)
28. J.Perez-Ramirez, A.R.Vaccaro, F.Kapteijn, J.A.Moulijn. *Chem. Eng. Technol.*, **23**, 721 (2000)
29. K.Yamada, S.Kondo, K.Segawa. *Micropor. Mesopor. Mat.*, **35–36**, 227 (2000)
30. G.Centi, F.Vazzana. *Catal. Today*, **53**, 683 (1999)
31. K.Yamada, C.Pophal, K.Segawa. *Micropor. Mesopor. Mat.*, **21**, 549 (1998)
32. C.Pophal, T.Yogo, K.Yamada, K.Segawa. *Appl. Catal. B*, **16**, 177 (1998)
33. R.Burch, P.J.Millington. *Catal. Today*, **26**, 185 (1995)
34. M.Mauvezin, G.Delahay, B.Coq, S.Kieger. *Appl. Catal. B*, **23**, L79 (1999)
35. M.Mauvezin, G.Delahay, F.Kisslich, B.Coq, S.Kieger. *Catal. Lett.*, **62**, 41 (1999)
36. R.Sundararajan, V.Srinivasan. *Appl. Catal. A*, **141**, 45 (1996)
37. R.R.Sadhankar, D.T.Lynch. *J. Catal.*, **149**, 278 (1994)
38. R.R.Sadhankar, J.Ye, D.T.Lynch. *J. Catal.*, **146**, 511 (1994)
39. B.Coq, M.Mauvezin, G.Delahay, J.-B.Butet, S.Kieger. *Appl. Catal. B*, **27**, 193 (2000)
40. M.Kögel, R.Mönnig, W.Schwieger, A.Tissler, T.Turek. *J. Catal.*, **182**, 470 (1999)
41. M.Kögel, V.H.Sandoval, W.Schwieger, A.Tissler, T.Turek. *Catal. Lett.*, **51**, 23 (1998)
42. G.Centi, P.Generali, L.dall'Olio, S.Perathoner, Z.Rak. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **39**, 131 (2000)
43. K.N.Houk, J.Sims, R.E.Duke Jr., R.W.Strozier, J.K.George. *J. Am. Chem. Soc.*, **95**, 7287 (1973)
44. G.A.Olah, R.Herges, K.Laali, G.A.Segal. *J. Am. Chem. Soc.*, **108**, 2054 (1986)
45. Г.М.Чабан, Н.М.Клименко, О.П.Чаркин. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 126 (1992)
46. K.Mogi, T.Komine, K.Hirao. *J. Chem. Phys.*, **95**, 8999 (1991)
47. R.D.Harcourt, A.Schulz. *J. Phys. Chem. A*, **104**, 6510 (2000)
48. N.N.Greenwood, A.Earnshaw. *Chemistry of the Elements*. Pergamon Press, New York, 1984. P. 510
49. H.Staudinger, E.Hauser. *Helv. Chim. Acta*, **4**, 861 (1921)
50. K.Clusius, H.Schumacher. *Helv. Chim. Acta*, **41**, 972 (1958)
51. M.Su, H.Liao, W.Chung, S.Chu. *J. Org. Chem.*, **64**, 6710 (1999)
52. K.N.Houk, J.Sims, C.R.Watts, L.J.Luskus. *J. Am. Chem. Soc.*, **95**, 7301 (1973)
53. F.S.Bridson-Jones, G.D.Buckley, L.H.Cross, A.P.Driver. *J. Chem. Soc.*, 2999 (1951)
54. R.D.Harcourt, N.Hall. *J. Mol. Struct. (Theochem)*, **342**, 59 (1995)
55. J.E.Szulejko, T.B.McMahon. *J. Am. Chem. Soc.*, **115**, 7839 (1993)
56. T.Amano. *Chem. Phys. Lett.*, **127**, 101 (1986)
57. J.M.L.Martin, T.J.Lee. *J. Chem. Phys.*, **98**, 7951 (1993)
58. J.E.Rice, T.J.Lee, H.F.Schaefer. *Chem. Phys. Lett.*, **130**, 333 (1986)
59. S.P.Ekern, A.J.Illies, M.L.McKee. *Mol. Phys.*, **78**, 263 (1993)
60. G.J.Hutchings, H.Comminos, R.G.Copperthwaite, L.J.van Rensburg, R.Hunter, T.Themistocleous. *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1*, **85**, 633 (1989)
61. Ф.М.Рапопорт, А.А.Ильинская. В кн. *Лабораторные методы получения чистых газов*. Госхимиздат, Москва, 1963. С. 185
62. *Mellors Comprehensive Treatise on Inorganic and Theoretical Chemistry. Suppl. II. Vol. 8*. Longmans, London, 1957. P. 382

63. K.Jones. In *Comprehensive Inorganic Chemistry*. Vol. 2. (Eds J.C.Bailar, H.J.Emeleus, R.Nuholm, A.F.Trotman-Dickenson). Pergamon Press, Oxford, 1973
64. W.C.Trogler. *Coord. Chem. Rev.*, **187**, 303 (1999)
65. *Combustion Chemistry*. (Ed. W.C.Gardiner Jr.). Springer-Verlag, New York, 1984
66. W.Tsang, J.T.Herron. *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **20**, 609 (1991)
67. H.Nakamura, S.Kato. *J. Chem. Phys.*, **110**, 9937 (1999)
68. R.G.Hynes, J.C.Mackie, A.R.Masri. *J. Phys. Chem. A*, **103**, 5967 (1999)
69. G.Löffler, V.J.Wargadalam, F.Winter, H.Hofbauer. *Combust. Flame*, **120**, 427 (2000)
70. M.T.Allen, R.A.Yetter, F.L.Dryer. *Int. J. Chem. Kinet.*, **27**, 883 (1995)
71. P.Glarborg, J.E.Johnsson, K.Dam-Johansen. *Combust. Flame*, **99**, 523 (1994)
72. A.Scott. *Chem. Week*, **160**, 37 (1998)
73. M.S.Reisch. *Chem. Eng. News*, **76**, 19 (1998)
74. J.Ma, N.M.Rodriguez, M.A.Vannice, R.T.K.Baker. *Top. Catal.*, **10**, 27 (2000)
75. A.Dandekar, R.T.K.Baker, M.A.Vannice. *J. Catal.*, **183**, 131 (1999)
76. Z.Zhu, G.Q.M.Lu, Y.Zhuang, D.Shen. *Energ. Fuel*, **13**, 763 (1999)
77. Z.Zhu, S.Wang, G.Q.Lu, D.-K.Zhang. *Catal. Today*, **53**, 669 (1999)
78. Z.Zhu, G.Q.Lu. *J. Catal.*, **187**, 262 (1999)
79. S.A.Carabineiro, F.B.Fernandes, J.S.Vital, A.M.Ramos, I.F.Silva. *Catal. Today*, **54**, 559 (1999)
80. M.Kasture, J.Krysiak, L.Matachowski, T.Machej, M.Derewinski. *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **125**, 579 (1999)
81. G.Centi, L.Dall'Olio, S.Perathoner. *Appl. Catal. A*, **194–195**, 79 (2000)
82. F.Pinna, M.Scarpa, G.Strukul, E.Guglielminotti, F.Boccuzzi, M.Manzoli. *J. Catal.*, **192**, 158 (2000)
83. M.Rauscher, K.Kesore, R.Mönnig, W.Schwieger, A.Tissler, T.Turek. *Appl. Catal. A*, **184**, 249 (1999)
84. M.Kögel, V.H.Sandoval, W.Schwieger, A.Tissler, T.Turek. *Chem. Eng. Technol.*, **21**, 655 (1998)
85. J.Wang, N.Mizuno, M.Misono. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **71**, 947 (1998)
86. R.S.da Cruz, A.J.S.Mascarenhas, H.M.C.Andrade. *Appl. Catal. B*, **18**, 223 (1998)
87. F.Kapteijn, G.Marbán, J.Rodriguez-Mirasol, J.A.Moulijn. *J. Catal.*, **167**, 256 (1997)
88. K.W.Yao, S.Jaenicke, J.Y.Lin, K.L.Tan. *Appl. Catal. B*, **16**, 291 (1998)
89. X.F.Wang, H.C.Zeng. *Appl. Catal. B*, **17**, 89 (1998)
90. H.C.Zeng, X.Y.Pang. *Appl. Catal. B*, **13**, 113 (1997)
91. K.Li, X.F.Wang, H.C.Zeng. *Chem. Eng. Res. Design*, **75**, 807 (1997)
92. A.Dandekar, M.A.Vannice. *Appl. Catal. B*, **22**, 179 (1999)
93. A.Satsuma, R.Akahori, M.Kato, S.Komai, H.Yoshida, T.Hattori. *J. Mol. Catal. A*, **155**, 81 (2000)
94. A.Snis, H.Miettinen. *J. Phys. Chem. B*, **102**, 2555 (1998)
95. X.Lu, X.Xu, N.Wang, Q.Zhang. *J. Phys. Chem. B*, **103**, 3373 (1999)
96. K.Yuzaki, T.Yarimizu, K.Aoyagi, S.Ito, K.Kunimori. *Catal. Today*, **45**, 129 (1998)
97. G.Centi, A.Galli, B.Montanari, S.Perathoner, A.Vaccari. *Catal. Today*, **35**, 113 (1997)
98. J.Oi, A.Obuchi, G.R.Bamwenda, A.Ogata, H.Yagita, S.Kushiyama, K.Mizuno. *Appl. Catal. B*, **12**, 277 (1997)
99. J.Perez-Ramirez, J.Overijnder, F.Kapteijn, J.A.Moulijn. *Appl. Catal. B*, **23**, 59 (1999)
100. J.Perez-Ramirez, F.Kapteijn, J.A.Moulijn. *Catal. Lett.*, **60**, 133 (1999)
101. S.Kannan. *Appl. Clay Sci.*, **13**, 347 (1998)
102. J.Oi, A.Obuchi, A.Ogata, G.R.Bamwenda, R.Tanaka, T.Hibino, S.Kushiyama. *Appl. Catal. B*, **13**, 197 (1997)
103. S.Kannan, C.S.Swamy. *Catal. Today*, **53**, 725 (1999)
104. H.Dandl, G.Emig. *Appl. Catal. A*, **168**, 261 (1998)
105. R.S.Drago, K.Jurczyk, N.Kob. *Appl. Catal. B*, **13**, 69 (1997)
106. U.Chellam, Z.P.Xu, H.C.Zeng. *Chem. Mater.*, **12**, 650 (2000)
107. H.-G.Lintz, T.Turek. *Catal. Lett.*, **30**, 313 (1995)
108. T.Ochs, T.Turek. *Chem. Eng. Sci.*, **54**, 4513 (1999)
109. T.Turek. *J. Catal.*, **174**, 98 (1998)
110. P.Ciambelli, A.Di Benedetto, E.Garufi, R.Pirone, G.Russo. *J. Catal.*, **175**, 161 (1998)
111. G.Centi, L.Dall'Olio, S.Perathoner. *J. Catal.*, **192**, 224 (2000)
112. El-M.El-Malki, R.A.van Santen, W.M.H.Sachtler. *Micropor. Mesopor. Mat.*, **35–36**, 235 (2000)
113. X.Окабе. *Фотохимия малых молекул*. Мир, Москва, 1981. С. 261
114. M.Brouard, H.M.Lambert, J.Short, J.P.Simons. *J. Phys. Chem.*, **99**, 13571 (1995)
115. A.J.Alexander, F.J.Aoiz, M.Brouard, I.Burak, Y.Fujimura, J.Short, J.P.Simons. *Chem. Phys. Lett.*, **262**, 589 (1996)
116. D.W.Neyer, A.J.R.Heck, D.W.Chandler, J.M.Teule, M.H.M.Janssen. *J. Phys. Chem. A*, **103**, 10388 (1999)
117. D.W.Neyer, A.J.R.Heck, D.W.Chandler. *J. Chem. Phys.*, **110**, 3411 (1999)
118. S.C.Ameta, R.Ameta, J.Vardia, R.Ameta, Z.Ali. *J. Indian Chem. Soc.*, **76**, 281 (1999)
119. M.I.Litter. *Appl. Catal. B*, **23**, 89 (1999)
120. А.А.Глебовский, А.А.Лисаченко, И.Ф.Моисеенко. *Журн. физ. химии*, **58**, 1116 (1984)
121. A.Kudo, T.Sakata. *Chem. Lett.*, 2381 (1992)
122. K.Ebitani, M.Morokuma, J.-H.Kim, A.Morikawa. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, **90**, 377 (1994)
123. M.Matsuoka, W.-S.Ju, K.Takahashi, H.Yamashita, M.Anpo. *J. Phys. Chem. B*, **104**, 4911 (2000)
124. A.Kudo, H.Nagayoshi. *Catal. Lett.*, **52**, 109 (1998)
125. K.Ebitani, Y.Hirano, A.Morikawa. *J. Catal.*, **157**, 262 (1995)
126. K.Ebitani, M.Morokuma, A.Morikawa. *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **84**, 1501 (1994)
127. M.Matsuoka, W.-S.Ju, M.Anpo. *Chem. Lett.*, 626 (2000)
128. V.Sukharev, R.Kershaw. *J. Photochem. Photobiol. A*, **98**, 165 (1996)
129. *Справочник химика. Т. 1. Химия*, Ленинград, 1971
130. Д.Сталл, Э.Вестрам, Г.Зинке. *Химическая термодинамика органических соединений*. Мир, Москва, 1971
131. М.Х.Карапетьянц, М.Л.Карапетьянц. *Основные термодинамические константы неорганических и органических веществ*. Химия, Москва, 1968
132. J.B.Pedley, R.D.Naylor, S.P.Kirby. *Thermochemical Data of Organic Compounds*. Chapman and Hall, London, 1986
133. *CRC Handbook of Chemistry and Physics*. (Ed. D.R.Lide). CRC Press, Boca Raton, FL, 1992–1993
134. *Perspectives in Catalysis*. (Eds J.M.Thomas, K.I.Zamaraev). Blackwell, Oxford, 1992
135. K.K.Sirkar, P.V.Shanbhag, A.S.Kovvali. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **38**, 3715 (1999)
136. M.A.Pena, J.P.Gomez, J.L.G.Fierro. *Appl. Catal. A*, **144**, 7 (1996)
137. L.Weismantel, J.Stöckel, G.Emig. *Appl. Catal. A*, **137**, 129 (1996)
138. J.Mlochowski, S.B.Said. *Pol. J. Chem.*, **71**, 149 (1997)
139. А.С.Харитонов, В.И.Соболев, Г.И.Панов. *Успехи химии*, **61**, 2062 (1992)
140. A.Reitzmann, M.Häfele, G.Emig. *Trends Chem. Eng.*, **3**, 63 (1996)
141. M.Bajus, M.H.Back. *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **119**, 289 (1998)
142. A.G.Anshits, E.V.Kondratenko, E.N.Voskresenskaya, L.I.Kurteeva, N.I.Pavlenko. *Catal. Today*, **46**, 211 (1998)
143. Y.Matsumura, S.Sugiyama, H.Hayashi, J.B.Moffat. *J. Solid State Chem.*, **114**, 138 (1995)
144. E.N.Voskresenskaya, L.I.Kurteeva, G.G.Pervyshina, A.G.Anshits. *Catal. Today*, **24**, 277 (1995)
145. G.M.Pajonk, T.Manzalji. *Appl. Catal. A*, **108**, 41 (1994)
146. A.G.Anshits, E.V.Kondratenko, N.G.Maksimov. *Catal. Today*, **21**, 281 (1994)
147. A.G.Anshits, V.G.Roguleva, E.V.Kondratenko. *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **82**, 337 (1994)
148. H.Yamamoto, H.Y.Chu, M.T.Xu, C.L.Shi, J.H.Lunsford. *J. Catal.*, **142**, 325 (1993)
149. C.Shi, M.Xu, M.P.Rosynek, J.H.Lunsford. *J. Phys. Chem.*, **97**, 216 (1993)
150. V.G.Roguleva, M.A.Nikiphorova, N.G.Maksimov, A.G.Anshits. *Catal. Today*, **13**, 219 (1992)
151. Н.И.Ильченко, Л.Н.Раевская, А.И.Бостан, Г.И.Голодец. *Кинетика и катализ*, **32**, 880 (1991)
152. О.В.Крылов. *Успехи химии*, **61**, 2040 (1992)
153. E.Selli, A.Isernia, L.Forni. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2**, 3301 (2000)
154. S.S.Shevade, B.S.Rao. *Catal. Lett.*, **66**, 99 (2000)
155. Y.Wang, K.Otsuka. *J. Catal.*, **171**, 106 (1997)

156. M.Häfele, A.Reitzmann, D.Roppelt, G.Emig. *Appl. Catal. A*, **150**, 153 (1997)
157. W.F.Hoelderich. *Appl. Catal. A*, **194–195**, 487 (2000)
158. J.L.Motz, H.Heinichen, W.F.Hölderich. *J. Mol. Catal. A*, **136**, 175 (1998)
159. L.M.Kustov, A.L.Tarasov, V.I.Bogdan, A.A.Tyrlov, J.W.Fulmer. *Catal. Today*, **61**, 123 (2000)
160. T.Ono, H.Kudo, M.Anpo. *Appl. Catal. A*, **194–195**, 71 (2000)
161. S.N.Vereshchagin, N.P.Kirik, N.N.Shishkina, A.G.Anshits. *Catal. Lett.*, **56**, 145 (1998)
162. К.А.Дубков, В.И.Соболев, Г.И.Панов. *Кинетика и катализ*, **39**, 79 (1998)
163. S.Sugiyama, K.Abe, H.Hayashi, Y.Matsumura, J.B.Moffat. *J. Mol. Catal. A*, **144**, 347 (1999)
164. S.Sugiyama, K.Abe, H.Hayashi, J.B.Moffat. *Appl. Catal. A*, **183**, 135 (1999)
165. A.W.Sexton, E.M.Coda, B.K.Hodnett. *Catal. Today*, **46**, 127 (1998)
166. S.S.Hong, J.B.Moffat. *Catal. Lett.*, **40**, 1 (1996)
167. Г.И.Панов, А.С.Харитонов. *Рос. хим. журн.*, **44**, 7 (2000)
168. A.M.Thayer. *Chem. Eng. News*, **76**, 21 (1998)
169. Пат. 6156938 США (2000)
170. Пат. 889018 Европа; *Chem. Abstr.*, **130**, 97164 (1999)
171. Пат. 5892132 США; *Chem. Abstr.*, **128**, 155809 (1998)
172. Пат. 5874646 США; *Chem. Abstr.*, **128**, 142330 (1998)
173. Пат. 5874647 США; *Chem. Abstr.*, **128**, 155819 (1998)
174. Пат. 5977008 США; *Chem. Abstr.*, **128**, 155820 (1998)
175. Пат. 5672777 США; *Chem. Abstr.*, **127**, 320210 (1997)
176. Пат. 5756861 США; *Chem. Abstr.*, **124**, 120759 (1996)
177. J.L.Motz, H.Heinichen, W.F.Hölderich. *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **105**, 1053 (1997)
178. R.Burch, C.Howitt. *Appl. Catal. A*, **103**, 135 (1993)
179. R.Burch, C.Howitt. *Appl. Catal. A*, **86**, 139 (1992)
180. V.I.Sobolev, K.A.Dubkov, E.A.Paukshtis, L.V.Pirutko, M.A.Rodkin, A.S.Kharitonov, G.I.Panov. *Appl. Catal. A*, **141**, 185 (1996)
181. В.И.Соболев, Г.И.Панов, А.С.Харитонов, В.Н.Романников, А.М.Володин. *Кинетика и катализ*, **34**, 887 (1993)
182. G.I.Panov, A.K.Uriarte, M.A.Rodkin, V.I.Sobolev. *Catal. Today*, **41**, 365 (1998)
183. G.I.Panov, V.I.Sobolev, A.S.Kharitonov, E.A.Paukshtis. In *Catalysis of Organic Reactions*. (Eds M.G.Scaros, M.L.Prunier). Marcel Dekker, New York, 1995. P. 525
184. K.Yoshizawa, T.Yumura, Y.Shiota, T.Yamabe. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **73**, 29 (2000)
185. K.Yoshizawa, Y.Shiota, T.Yumura, T.Yamabe. *J. Phys. Chem. B*, **104**, 734 (2000)
186. А.Е.Шилов, Г.Б.Шульпин. *Активация и каталитические реакции углеводородов*. Наука, Москва, 1995
187. Y.Wang, M.Katagiri, K.Otsuka. *Chem. Commun.*, 1187 (1997)
188. S.Tanabe, K.Egashira, K.Okitsu, H.Matsumoto. *Chem. Lett.*, 871 (1999)
189. P.Paetzold, G.Schimmel. *Z. Naturforsch. B, Chem. Sci.*, **35**, 568 (1980)
190. N.Wiberg, G.Preiner, K.Schurz. *Chem. Ber.*, **121**, 1407 (1988)
191. H.B.Yokelson, A.J.Millevalte, G.R.Gillette, R.West. *J. Am. Chem. Soc.*, **109**, 6865 (1987)
192. F.S.Bridson-Jones, G.D.Buckley. *J. Chem. Soc.*, 3009 (1951)
193. G.D.Buckley, W.J.Levy. *J. Chem. Soc.*, 3016 (1951)
194. T.Saegusa, S.Kobayashi, Y.Ito. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **43**, 275 (1970)
195. S.Poh, R.Hernandez, M.Inagaki, P.G.Jessop. *Org. Lett.*, **1**, 583 (1999)
196. K.O.Christe. *J. Am. Chem. Soc.*, **117**, 6136 (1995)
197. B.Ohtani, S.-i.Takamiya, Y.Hirai, M.Sudoh, S.-i.Nishimoto, T.Kagiya. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 175 (1992)
198. *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry. Vol. A13*. VCH, Weinheim, 1989. P.194
199. G.Koga, J.-P.Anselme. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 446 (1968)
200. G.Koga, J.-P.Anselme. *J. Org. Chem.*, **35**, 960 (1970)
201. W.Rundel, P.Kästner. *Liebigs Ann.*, **686**, 88 (1965)
202. E.Müller, W.Rundel. *Chem. Ber.*, **90**, 1302 (1957)
203. F.M.Beringer, J.A.Farr Jr., S.Sands. *J. Am. Chem. Soc.*, **75**, 3984 (1953)
204. R.Meier. *Chem. Ber.*, **86**, 1483 (1953)
205. R.Meier, W.Frank. *Chem. Ber.*, **89**, 2747 (1956)
206. А.Н.Несмеянов, Э.Г.Перевалова, Т.В.Никитина. *Докл. АН СССР*, **138**, 1118 (1961)
207. M.Kurihara, M.Kurosawa, T.Matsuda, H.Nishihara. *Synth. Met.*, **102**, 1517 (1999)
208. M.Kurosawa, T.Nankawa, T.Matsuda, K.Kubo, M.Kurihara, H.Nishihara. *Inorg. Chem.*, **38**, 5113 (1999)
209. А.В.Леонтьев. В кн. *Ломоносов-97. (Тез. докл. Международ. конф. студентов и аспирантов по фундаментальным наукам. Секция химическая)*. Москва, 1997. С. 160
210. R.Meier, K.Rappold. *Angew. Chem.*, **65**, 560 (1953)
211. M.L.Hays, T.P.Hanusa. *Tetrahedron Lett.*, **36**, 2435 (1995)
212. F.Bottomley. *Polyhedron*, **11**, 1707 (1992)
213. F.Bottomley, H.H.Brintzinger. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 234 (1978)
214. F.Bottomley, G.O.Egharevba, I.J.B.Lin, P.S.White. *Organometallics*, **4**, 550 (1985)
215. F.Bottomley, D.E.Paez, P.S.White. *J. Am. Chem. Soc.*, **103**, 5581 (1981)
216. F.Bottomley, J.Chen, S.M.MacIntosh, R.C.Thompson. *Organometallics*, **10**, 906 (1991)
217. F.Bottomley, D.E.Paez, P.S.White. *J. Am. Chem. Soc.*, **104**, 5651 (1982)
218. F.Bottomley, C.P.Magill, B.Zhao. *Organometallics*, **10**, 1946 (1991)
219. M.R.Smith III, P.T.Matsunaga, R.A.Andersen. *J. Am. Chem. Soc.*, **115**, 7049 (1993)
220. M.C.Kuchta, T.Hascall, G.Parkin. *Chem. Commun.*, 751 (1998)
221. L.R.Avens, D.M.Barnhart, C.J.Burns, S.D.McKee, W.H.Smith. *Inorg. Chem.*, **33**, 4245 (1994)
222. C.C.Cummins, R.R.Schrock, W.M.Davis. *Inorg. Chem.*, **33**, 1448 (1994)
223. J.-C.Berthet, J.-F.Le Maréchal, M.Nierlich, M.Lance, J.Vigner, M.Ephritikhine. *J. Organomet. Chem.*, **408**, 335 (1991)
224. W.J.Evans, J.W.Grate, I.Bloom, W.E.Hunter, J.L.Atwood. *J. Am. Chem. Soc.*, **107**, 405 (1985)
225. W.A.Howard, T.M.Trnka, M.Waters, G.Parkin. *J. Organomet. Chem.*, **528**, 95 (1997)
226. K.McNeill, R.G.Bergman. *J. Am. Chem. Soc.*, **121**, 8260 (1999)
227. W.A.Howard, G.Parkin. *J. Organomet. Chem.*, **472**, C1 (1994)
228. A.M.Baranger, T.A.Hanna, R.G.Bergman. *J. Am. Chem. Soc.*, **117**, 10041 (1995)
229. G.A.Vaughan, C.D.Sofield, G.L.Hillhouse. *J. Am. Chem. Soc.*, **111**, 5491 (1989)
230. A.K.List, K.Koo, A.L.Rheingold, G.L.Hillhouse. *Inorg. Chim. Acta*, **270**, 399 (1998)
231. G.A.Vaughan, G.L.Hillhouse, A.L.Rheingold. *J. Am. Chem. Soc.*, **112**, 7994 (1990)
232. K.Koo, G.L.Hillhouse, A.L.Rheingold. *Organometallics*, **14**, 456 (1995)
233. P.T.Matsunaga, J.C.Mavropoulos, G.L.Hillhouse. *Polyhedron*, **14**, 175 (1995)
234. K.Koo, G.L.Hillhouse. *Organometallics*, **17**, 2924 (1998)
235. G.A.Vaughan, P.B.Rupert, G.L.Hillhouse. *J. Am. Chem. Soc.*, **109**, 5538 (1987)
236. A.W.Kaplan, R.G.Bergman. *Organometallics*, **17**, 5072 (1998)
237. A.W.Kaplan, R.G.Bergman. *Organometallics*, **16**, 1106 (1997)
238. A.R.Johnson, W.M.Davis, C.C.Cummins, S.Serron, S.P.Nolan, D.G.Musaev, K.Morokuma. *J. Am. Chem. Soc.*, **120**, 2071 (1998)
239. D.V.Khoroshun, D.G.Musaev, K.Morokuma. *Organometallics*, **18**, 5653 (1999)
240. J.R.Bleeke, R.Behm. *J. Am. Chem. Soc.*, **119**, 8503 (1997)
241. M.Dionne, J.Jubb, H.Jenkins, S.Wong, S.Gambarotta. *Inorg. Chem.*, **35**, 1874 (1996)
242. *Organic Syntheses by Oxidation with Metal Compounds*. (Eds W.J.Mijs, C.R.H.I.deJonge). Plenum Press, New York, 1986
243. A.Yamamoto, S.Kitazume, L.S.Pu, S.Ikeda. *J. Am. Chem. Soc.*, **93**, 371 (1971)
244. J.-D.Lee, W.-P.Fang, C.-S.Li, C.-H.Cheng. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1923 (1991)
245. C.-S.Li, K.-S.Sun, C.-H.Cheng. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1025 (1992)
246. C.Barrientos, C.K.Ghosh, W.A.G.Graham, M.J.Thomas. *J. Organomet. Chem.*, **394**, C31 (1990)
247. F.Bottomley, J.Darkwa. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 2505 (1988)

248. K.A.Hall, J.M.Mayer. *J. Am. Chem. Soc.*, **114**, 10402 (1992)
249. А.В.Леонтьев, О.А.Фомичева, М.В.Проскурнина, Н.С.Зефирова. *Журн. орг. химии*, **34**, 1864 (1998)
250. H.Arzuomanian, D.Nuel, J.Sanchez. *J. Mol. Catal.*, **65**, L9 (1991)
251. А.В.Леонтьев, О.А.Фомичева, М.В.Проскурнина, Н.С.Зефирова. В кн. *Химические реактивы. Реагенты и процессы малотоннажной химии. (Реактив-2000). (Тез. докл. XIII Международ. научно-технической конф.)*. Тула, 2000. С. 176
252. J.T.Groves, J.S.Roman. *J. Am. Chem. Soc.*, **117**, 5594 (1995)
253. T.Yamada, K.Suzuki, K.Hashimoto, T.Ikeno. *Chem. Lett.*, 1043 (1999)
254. W.G.Zumft. *Microbiol. Mol. Biol. Rev.*, **61**, 533 (1997)
255. *Проблемы фиксации азота*. (Под ред. Р.Харди, Ф.Боттомли, Р.Бёрнса). Мир, Москва, 1982. С. 475
256. В.В.Jensen, R.H.Burris. *Biochemistry*, **25**, 1083 (1986)
257. Л.А.Никонова, Н.И.Першикова. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 711 (1983)
258. О.А.Миронов, А.В.Леонтьев. В кн. *Ломоносов-99. (Тез. докл. Международ. конф. студентов и аспирантов по фундаментальным наукам. Секция химическая)*. Москва, 1999. С. 134
259. W.-P.Lu, S.W.Ragsdale. *J. Biol. Chem.*, **266**, 3554 (1991)
260. J.T.Drummond, R.G.Matthews. *Biochemistry*, **33**, 3732 (1994)
261. M.L.Nichols, I.A.Derbigny. *J. Phys. Chem.*, **30**, 491 (1926)
262. J.N.Armor, H.Taube. *J. Am. Chem. Soc.*, **93**, 6476 (1971)
263. A.A.Diamantis, G.J.Sparrow, M.R.Snow, T.R.Norman. *Aust. J. Chem.*, **28**, 1231 (1975)
264. F.Bottomley, W.V.F.Brooks. *Inorg. Chem.*, **16**, 501 (1977)
265. D.F.-T.Tuan, R.Hoffmann. *Inorg. Chem.*, **24**, 871 (1985)
266. R.G.S.Banks, R.J.Henderson, J.M.Pratt. *J. Chem. Soc. A*, 2886 (1968)
267. *Nitrous Oxide/N₂O*. (Ed. E.Eger). Elsevier, New York, 1985
268. A.M.Tait, M.Z.Hoffman, E.Hayon. *Inorg. Chem.*, **15**, 934 (1976)
269. I.Taniguchi, T.Shimpuku, K.Yamashita, H.Ohtaki. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 915 (1990)
270. K.Jüttner, U.Galla, H.Schmieder. *Electrochim. Acta*, **45**, 2575 (2000)
271. S.Trasatti. *Int. J. Hydrogen Energ.*, **20**, 835 (1995)
272. K.E.Johnson, D.T.Sawyer. *J. Electroanal. Chem.*, **49**, 95 (1974)
273. H.Ebert, R.Parsons, G.Ritzoulis, T.VanderNoot. *J. Electroanal. Chem.*, **264**, 181 (1989)
274. G.Ritzoulis. *J. Electroanal. Chem.*, **327**, 209 (1992)
275. A.Ahmedi, E.Bracey, R.W.Evans, G.Attard. *J. Electroanal. Chem.*, **350**, 297 (1993)
276. A.Kudo, A.Mine. *J. Electroanal. Chem.*, **408**, 267 (1996)
277. G.A.Attard, A.Ahmedi. *J. Electroanal. Chem.*, **389**, 175 (1995)
278. A.Kudo, A.Mine. *Appl. Surf. Sci.*, **121/122**, 538 (1997)
279. A.Kudo, A.Mine. *J. Electroanal. Chem.*, **426**, 1 (1997)
280. Z.U.Bae, Y.C.Park, J.H.Lee, H.Y.Chang, S.H.Lee. *Bull. Korean Chem. Soc.*, **21**, 749 (2000)
281. M.Tezuka, M.Iwasaki. *Chem. Lett.*, 1017 (1998)
282. J.P.Collman, M.Marocco, C.M.Elliott, M.L'Her. *J. Electroanal. Chem.*, **124**, 113 (1981)
283. M.Bayachou, L.Elkbir, P.J.Farmer. *Inorg. Chem.*, **39**, 289 (2000)
284. S.Kuwabata, S.Uezumi, K.Tanaka, T.Tanaka. *Inorg. Chem.*, **25**, 3018 (1986)
285. N.Furuya, H.Yoshiba. *J. Electroanal. Chem.*, **303**, 271 (1991)
286. N.Furuya, H.Yoshiba, M.Shibata. *Denki Kagaku*, **66**, 811 (1998); *Chem. Abstr.*, **129**, 181371 (1998)
287. N.Konishi, K.Hara, A.Kudo, T.Sakata. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **69**, 2159 (1996)
288. M.Shibata, K.Murase, N.Furuya. *Denki Kagaku*, **65**, 1039 (1997); *Chem. Abstr.*, **128**, 120881 (1998)
289. Y.Yoshida, S.Ogata, S.Nakamatsu, H.Inoue, C.Iwakura. *Electrochim. Acta*, **44**, 3585 (1999)
290. V.D.Belyaev, T.I.Politova, V.A.Sobyanin. *Catal. Lett.*, **57**, 43 (1999)
291. B.Wang, X.Li. *Anal. Chem.*, **70**, 2181 (1998)
292. H.McPeak, C.E.W.Hahn. *J. Electroanal. Chem.*, **427**, 179 (1997)
293. А.К.Пикаев. *Современная радиационная химия. Радиолит газовой и жидкостей*. Наука, Москва, 1986
294. M.Ali, I.Zilbermann, H.Cohen, A.I.Shames, D.Meyerstein. *Inorg. Chem.*, **35**, 5127 (1996)
295. M.Lal. *Radiat. Phys. Chem.*, **43**, 595 (1994)
296. А.К.Пикаев. *Химия высоких энергий*, **34**, 83 (2000)
297. D.C.Schmelling, K.A.Gray, P.V.Kamat. *Environ. Sci. Technol.*, **32**, 971 (1998)
298. M.Al-Sheikhly, J.Silverman, P.Neta, L.Karam. *Environ. Sci. Technol.*, **31**, 2473 (1997)
299. K.Vinodgopal, P.V.Kamat. In *Environmental Applications of Ionizing Radiation*. (Eds W.J.Cooper, R.D.Curry, K.E.O Shea). Wiley, New York, 1998. P. 587
300. В.П.Шилов, А.Б.Юсов. *Радиохимия*, **35**, 38 (1993)
301. В.П.Шилов, Л.Н.Астафурова, А.Б.Юсов. *Радиохимия*, **37**, 509 (1995)
302. M.Sacher, N.Getoff. *Z. Phys. Chem.*, **99**, 59 (1976)
303. H.Gorner, D.N.Nikogosyan. *J. Photochem. Photobiol. B*, **39**, 84 (1997)
304. М.В.Никонов, К.В.Куранов, В.П.Шилов. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 717 (1988)
305. Y.Shimizu, S.Nagai. *Appl. Radiat. Isot.*, **41**, 457 (1990)
306. H.Karasawa, R.Yugeta, S.Sato. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **53**, 1479 (1980)
307. И.В.Станкевич, А.Л.Чистяков, В.Б.Шур, М.Е.Вольпин. *Докл. АН СССР*, **313**, 118 (1990)
308. W.H.Jones. *J. Phys. Chem.*, **96**, 5184 (1992)
309. M.R.Manaa, C.F.Chabalowski. *J. Phys. Chem.*, **100**, 611 (1996)
310. W.H.Jones. *J. Phys. Chem.*, **96**, 594 (1992)
311. W.H.Jones. *J. Mol. Struct. (Theorchem)*, **103**, 299 (1993)
312. W.H.Jones, I.G.Csizmadia. *Z. Phys. D*, **32**, 145 (1994)
313. J.B.Kim, P.G.Wenthold, W.C.Lineberger. *J. Chem. Phys.*, **108**, 830 (1998)
314. B.R.Cameron, C.G.Aitken, P.W.Harland. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, **90**, 935 (1994)
315. R.E.Miller, L.Pedersen. *J. Chem. Phys.*, **108**, 436 (1998)
316. R.E.Miller, L.Pedersen. *Chem. Phys. Lett.*, **275**, 307 (1997)
317. X.Chaudot, A.Tambute, M.Caude. *Analysis*, **25**, 81 (1997)
318. M.Perrut. *J. Chromatogr.*, **658**, 293 (1994)
319. *Chemical Synthesis Using Supercritical Fluids*. (Eds P.G.Jessop, W.Leitner). VCH; Wiley, Weinheim, 1999
320. P.G.Jessop, T.Ikariya, R.Noyori. *Chem. Rev.*, **99**, 475 (1999)
321. V.Vandana, A.S.Teja, L.H.Zalkow. *Fluid Phase Equilib.*, **116**, 162 (1996)
322. T.S.Oostdyk, R.L.Grob, J.L.Snyder, M.E.McNally. *Anal. Chem.*, **65**, 596 (1993)
323. M.B.Baastoe, E.Lundanes. *J. Chromatogr.*, **558**, 458 (1991)
324. L.Karlsson, L.Mathiasson, J.Akesson, J.A.Jonsson. *J. Chromatogr.*, **557**, 99 (1991)
325. S.N.Wang, W.Bonrath, H.Pauling, F.Kienzle. *J. Supercrit. Fluid.*, **17**, 135 (2000)
326. D.E.Raynie. *Anal. Chem.*, **65**, 3127 (1993)
327. R.E.Sievers, B.Hansen. *Chem. Eng. News*, **69**, 2 (1991)
328. А.О.Корябкина, А.С.Носков, Е.М.Славинская. В кн. *Студент и научно-технический прогресс. (Тез. докл. XXXVII Международ. научной студенческой конф. Секция химическая)*. Новосибирск, 1999. С. 84
329. Пат. 5849257 США; *Chem. Abstr.*, **127**, 320504 (1997)

MODERN CHEMISTRY OF NITROGEN(I) OXIDE

A.V.Leont'ev, O.A.Fomicheva, M.V.Proskurnina, N.S.Zefirov

Department of Chemistry, M.V.Lomonosov Moscow State University

Leninskie Gory, 119899 Moscow, Russian Federation, Fax + 7(095)939-0290

Institute of Physiologically Active Compounds, Russian Academy of Sciences

142432 Chernogolovka, Moscow Region, Russian Federation, Fax + 7(095)313-2113

The modern lines in the development of the nitrogen(I) oxide chemistry are considered. Data on the structure, physical properties and reactivity are generalised. The effect of N_2O on the environment and the possibility of its utilisation are considered. Attention is focused on the processes in which the oxidative potential of nitrogen(I) oxide can be employed.

Bibliography — 329 references.

Received 23rd October 2000