

УДК 541.49 + 547.546

## КООРДИНАЦИОННЫЕ СОЕДИНЕНИЯ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ В ХИМИИ АРОМАТИЧЕСКИХ НИТРОСОЕДИНЕНИЙ

*Изакович Э. Н., Хидекель М. Л.*

Обсуждены каталитические возможности координационных соединений переходных металлов в химии ароматических нитросоединений. Рассмотрено каталитическое (в том числе и ферментативное) восстановление ароматических нитросоединений различными восстановителями: молекулярным водородом, борогидридами щелочных металлов, смесями  $\text{CO} + \text{H}_2\text{O}$  и  $\text{CO} + \text{H}_2$ , спиртами, вторичными аминами и т. д. Обсуждено взаимодействие ароматических нитросоединений с комплексами переходных металлов, приводящее либо к комплексам, содержащим ароматическое нитросоединение, либо к продуктам восстановления. Проведена классификация структур этих комплексов.

Библиография — 236 ссылок.

### ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение . . . . .	753
II. Взаимодействие ароматических нитросоединений с комплексами переходных металлов . . . . .	754
III. Восстановление ароматических нитросоединений . . . . .	759
IV. Ферментативное восстановление . . . . .	771
V. Прочие реакции . . . . .	773

### I. ВВЕДЕНИЕ

Химия ароматических нитросоединений — одна из традиционных областей органической химии, в которой достигнуты значительные теоретические и практические успехи. На основе ароматических нитросоединений созданы методы и технологические процессы получения красителей, взрывчатых веществ, лекарственных препаратов, получено значительное количество молекулярных комплексов и т. п. В настоящее время вновь наблюдается усиленный интерес к этому классу соединений. Характерной особенностью здесь является привлечение представлений координационной химии: синтез новых комплексных соединений переходных металлов, включающих ароматические соединения, использование координационных соединений как катализаторов в превращениях ароматических нитросоединений и т. д. В связи с этим целесообразно обсудить новые аспекты, возникающие при взаимоотношениях химии ароматических нитросоединений и координационной химии.

Анализ литературы показал, что наиболее полно исследована область металлокомплексного катализа в применении к таким каталитическим превращениям, как карбонилирование и восстановление ненасыщенных углеводородов, дейтериеводородный обмен, цепное свободнорадикальное окисление органических соединений. Данные по взаимодействию ароматических нитросоединений с комплексами переходных металлов разрознены и не обобщены, отсутствуют сведения о механизме реакций. Восстановительному аминированию и карбонилированию окисью углерода ароматических нитросоединений посвящены два недавних обзора [1, 2], данные по каталитическому гидрированию частично можно найти в [3–9], по восстановлению борогидридами щелочных металлов — в [10].

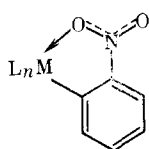
В настоящем обзоре обсуждаются реакции ароматических нитросоединений с координационными соединениями переходных металлов, а также каталитическое восстановление ароматических нитросоединений различными восстановителями.

## II. ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ АРОМАТИЧЕСКИХ НИТРОСОЕДИНЕНИЙ С КОМПЛЕКСАМИ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ

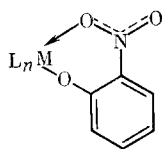
Давно известно и изучено достаточно подробно взаимодействие ароматических нитросоединений с соединениями непереходных металлов (Al, Ga, Hg и др.), приводящее к образованию молекулярных комплексов [11–18]. В основном предполагается координация металла с кислородом (одним или двумя) нитрогруппы.

В последние несколько лет заметно возрос интерес к реакции ароматических нитросоединений с комплексами переходных металлов в связи с выяснением механизма каталитического действия. В зависимости от иона-комплексобразователя, лиганда, условий реакции взаимодействие ароматических нитросоединений с комплексами переходных металлов приводит либо к образованию новых стабильных комплексов, содержащих ароматическое нитросоединение (или продукт его превращения) в координационной сфере, либо к металлоорганическим соединениям (реакция металлизации).

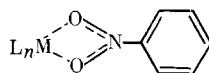
Синтезированы и большей частью охарактеризованы комплексы, в которых ароматическое нитросоединение координируется самым различным способом. Типы соединений представлены ниже:



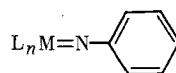
(I)



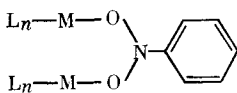
(II)



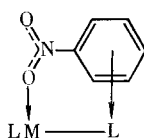
(III)



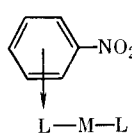
(IV)



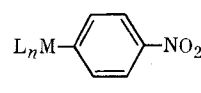
(V)



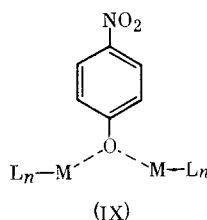
(VI)



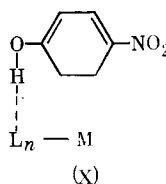
(VII)



(VIII)



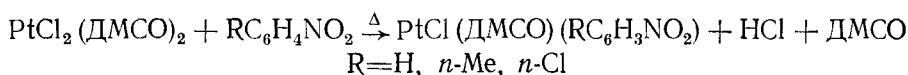
(IX)



(X)

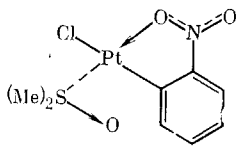
Условно указанные структуры можно разделить на две группы — в первой из них нитрогруппа связана с металлом, во второй — нитрогруппа не принимает участия в координации ароматического нитросоединения с металлом. Укажем, что мы не будем рассматривать взаимодействие координационных соединений с такими ароматическими нитросоединениями, в которых нитрогруппа значительно удалена от хелатирующих или сильных акцепторных центров в молекуле и, в связи с этим, не принимает участия в комплексообразовании (см., например, [19–22]).

Комплексы типа (I) были выделены по реакции:



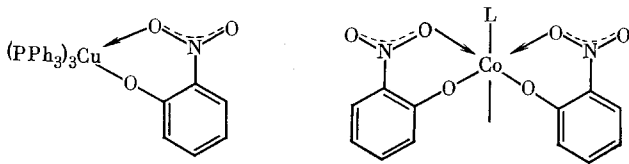
Атом платины имеет типичную для Pt(II) плоскочастную координацию и образует пятичленный цикл с молекулой нитросоединения, в ко-

тором в координационную сферу платины входит один из атомов кислорода нитрогруппы и атом углерода в *орто*-положении к нитрогруппе; длины связей Pt—O и Pt—C равны 1,96 и 2,06 Å соответственно [23, 24]:

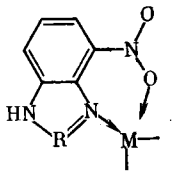


Методом спектроскопии резонансного комбинационного рассеяния света показано, что в нитробензольных растворах комплексов  $\text{PtCl}_2(\text{DMCO})_2$ ,  $\text{K}_2\text{PtCl}_4$ ,  $\text{Pt} \left( \begin{array}{c} \text{O} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{C}=\text{O} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{O} \quad \text{Me} \end{array} \right)_2$  осуществляется координация нитрогруппы с платиной [25].

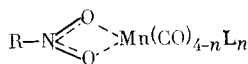
Комплексы типа (II) выделены для меди, кобальта и палладия [26–29]. Для них характерен шестичленный металлоцикл, причем атом металла связан с атомами кислорода нитро- и гидроксильной групп:



К этому же типу можно отнести комплексы 4(7)-нитробензимидазола с Ni(II), Cu(II), Zn(II), Cd(II), Hg(II), которые исследованы методами ИК-, ЭПР- и электронной спектроскопии [30]. Показано, что эти лиганды являются бидентантными; ионы металлов координируются с кислородом нитрогруппы и азотом имидазольного кольца с образованием шестичленного металлоцикла:

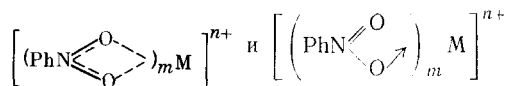


Фотолитическая или термическая реакция радикалов пентакарбонилмарганца с ароматическими нитросоединениями в присутствии  $\text{RVi}$ , изучена методом ЭПР [31]. На основании ЭПР-спектров стабильных парамагнитных частиц была предположена циклическая структура, в которой атом марганца является мостиком между двумя атомами кислорода нитрогруппы (тип (III))



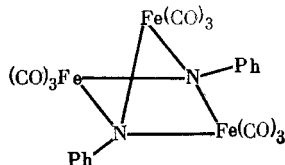
где R — трет-бутил, изопропил, фенил, 3,5-дихлорфенил, 2-тиенил, 3-тиенил. Реакция хлоридов переходных металлов Fe(III) [32], Co(II), Ni(II), Cu(II), Pd(II), Mn(II) [33] с  $\text{SbCl}_5$  и ароматическим нитросоединением в апротонном растворителе ( $\text{CCl}_4$ ) приводит к образованию комплексов. Из соли железа образуются  $\text{Fe}(\text{PhNO}_2)_6(\text{SbCl}_6)_3$ ,  $\text{Fe}(\text{PhNO}_2)_3(\text{SbCl}_6)_3$  и  $\text{FeCl}(\text{PhNO}_2)_2(\text{SbCl}_6)_2$ , из солей Co, Ni, Cu, Pd —

комплексы состава  $M(\text{PhNO}_2)_2(\text{SbCl}_6)_2$ , а из соли  $M\text{p}$  — комплекс  $M\text{p}(\text{PhNO}_2)_3(\text{SbCl}_6)_2$ . На основании спектрального исследования комплексов приписаны следующие структуры:



Образование нитреновых производных (тип (IV)) наблюдали во многих работах для комплексов Co, Fe, Ru, Pd, Ti, V, Cr, Mo, W. В работе [34] выделили кристаллический продукт зеленого цвета, которому приписали состав  $\text{Pd}(\text{acac})\text{H}(\text{C}_6\text{H}_5\text{N}=\text{})\text{Ru}$  на основании термического и спектрального анализов. Авторы предполагают координацию палладия с азотом нитрогруппы с образованием фенолнитренового комплекса.

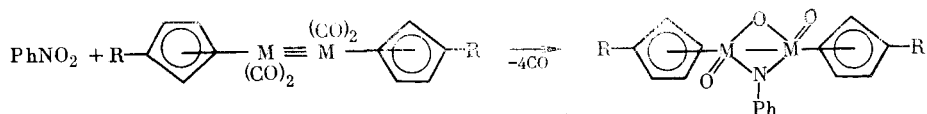
Изучено взаимодействие нитробензола с  $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$  в бензоле, содержащем метанол [35], или в смеси бензола, водной щелочи и катализатора межфазного переноса [36], приводящее к восстановлению нитробензола в анилин. Предложена схема восстановления, включающая образование промежуточных нитреновых комплексов железа. Выделено и охарактеризовано соединение



Авторы полагают, что реакционноспособной частицей является анион  $\text{HFe}_3(\text{CO})_{11}^-$ . Показано, что ИК-спектры, подобные спектрам описанного выше комплекса, наблюдаются при добавлении нитробензола (нитрометана [37]) в атмосфере He или  $\text{H}_2$  к аниону  $\text{HFe}_3(\text{CO})_{11}^-$  на ионообменной смоле [38]. Подобный механизм предполагается и в реакции нитробензола в тетрагидрофуране с кластерами титана, молибдена и железа состава  $M_x\text{C}_x\text{H}_8$  ( $x \geq 2$ ) [39].

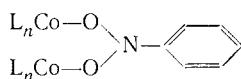
Исследование ЭПР-спектров продуктов взаимодействия  $[\text{Co}(\text{CN})_5]^{3-}$  и  $[\text{Co}^{2+}(\text{бис-салицилиденэтилендииминато})]$  (salen) с ароматическим нитросоединением [40–43] показало наличие свободного радикала или анион-радикала нитроксида кобальта, в котором есть связь кобальт — азот.

Для изучения механизма гидрирования ароматических нитросоединений в присутствии комплексов рутения были выделены продукты взаимодействия нитросоединений с комплексами в отсутствие водорода. В атмосфере азота по реакции нитробензола с  $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$  [44, 45] выделены нитреновые производные, для которых установлены структуры  $\text{Ru}_3(\text{CO})_{10}\text{NPh}$  и  $\text{Ru}_3(\text{CO})_9(\text{NPh})_2$ . Эти же комплексы можно получить и по реакции анилина или фенилизоцианата с карбонилем рутения. Описана реакция, в которой происходит полное декарбонилирование комплекса [46]:



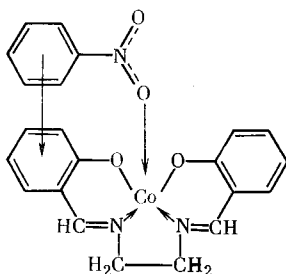
Выход составляет 40–46%. Гидрирование продукта реакции в условиях межфазного переноса приводит к образованию ароматического амина с количественным выходом.

Образование димерного соединения при взаимодействии нитробензола с кобалоксимом предполагается в работе [47], причем авторы считают, что нитрогруппа связана с атомами кобальта по обоим атомам кислорода (тип (V)):



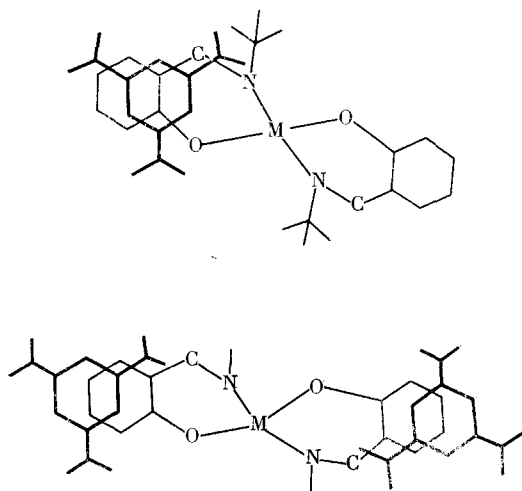
Таким образом, стабильные комплексы получаются при координации к атому металла обоих атомов кислорода нитрогруппы. При координации нитрогруппы посредством одного атома кислорода стабилизация комплексов достигается путем образования металлоцикла, включающего находящийся в *орто*-положении к нитрогруппе атом углерода кольца или атом кислорода гидроксильной группы. Стабильны нитреновые комплексы со связью металл — азот.

Изучено взаимодействие ароматических нитросоединений с комплексами кобальта и меди (лиганды — основания Шиффа) [48]. Показано, что при этом продукт реакции характеризуется в электронных спектрах полосой высокой интенсивности в области 420–432 нм. Выделен аддукт черного цвета  $\text{Co}^{2+}$  (salen) с нитробензолом, в котором ароматическое кольцо нитробензола располагается над плоскостью лиганда, а кислород нитрогруппы связан с металлом (тип (VI)):

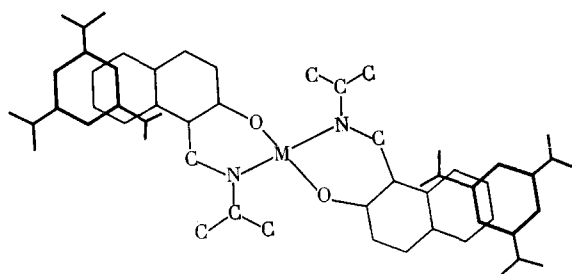


В комплексе *бис*-(*N*-*n*-нитрофенилсалицилальдиминат)Cu(II) · диоксан атом меди координирован четырьмя атомами (два кислорода, два азота) лигандов по хелатному типу, и два мономерных комплекса, связанные центром симметрии, образуют димер за счет сильной аксиальной связи Cu ... O. Координация атома меди дополняется до искаженной октаэдрической атомом кислорода нитрогруппы, что приводит к образованию бесконечной полимерной цепочки [49].

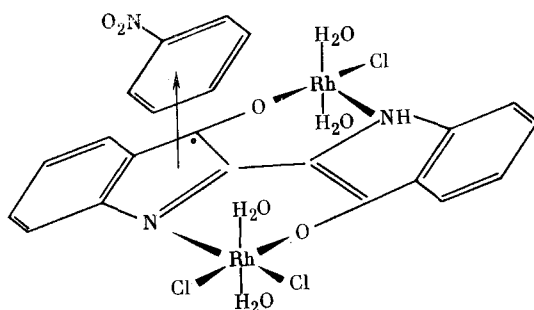
Ряд комплексов, содержащих высокосопряженные лиганды — порфирины, красители, *орто*-оксихиноны, 8-оксихинолин — образуют с ароматическими нитросоединениями донорно-акцепторные комплексы, в которых нет связи металл — нитрогруппа (тип (VII)) («периферический механизм»). Методом ПМР изучили взаимодействие тетра-*n*-толилпорфиринатокобальта(II) [50, 51], 5,10,15,20-тетрафенилпорфиринов Pd(II), Co(II), Cu(II) и Ni(II) [52–54], диметилловых эфиров мезопорфирина Co(II) и Ni(II) [55] с 1,3,5-тринитробензолом, 2,4,7-тринитрофлуореноном; показано, что при этом  $\pi$ - $\pi$ -взаимодействие имеет место исключительно на периферии порфирина и не включает металл. Рентгеноструктурные исследования показали, что *симм*-тринитробензол с рядом комплексов  $\text{M}^{2+}$  с *бис*(салицилиден)этилендиимином (salen) состава 1:1 [56] и 1:2 [57] локализуется исключительно над  $\pi$ -системой лигандов, причем плоскости обоих лигандов параллельны. В работах [58–64] подобное взаимодействие описано для 8-оксихинолатов Cu(II) и Pd(II) с рядом сильных акцепторов: *симм*-тринитробензолом, хлоранилом и т. д. В образующихся донорно-акцепторных комплексах акцептор локализован исключительно над донором и не связан с атомом металла:



Синтезированы [65] молекулярные комплексы 1,3,5-тринитробензола с 1-алкиламинометил-2-нафтолятами меди(II), никеля(II) и палладия(II). Методом рентгеноструктурного анализа исследована структура аддукта 1-изопропиламинометил-2-нафтолята палладия(II) с тринитробензолом состава 1:2. Плоскость нитросоединения параллельна плоскости нафталинового кольца, и тринитробензол располагается над терминальным кольцом нафталина:



В ряде работ изучали взаимодействие слабого акцептора — нитробензола с координационными соединениями переходных металлов. Показано, что с гематопорфирином нитробензол образует слабый комплекс 1:1 [66]. Стехиометрическое восстановление нитробензола комплексом Rh(II) — индигосульфат калия в растворе [67] идет за счет как электронов лиганда, так и родия(II). В спектре ЭПР зарегистрирован сигнал, интенсивность которого соответствует 2–3% парамагнитных частиц от общего количества комплекса, при взаимодействии нитробензола с этим комплексом, связанным с окисью алюминия. Механизм активации нитробензола включает промежуточное образование периферического комплекса за счет  $\pi$ -орбиталей лиганда и нитробензола:



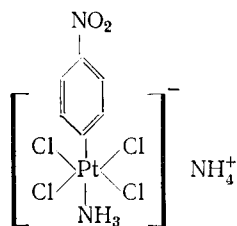
Образование молекулярных комплексов между нитробензолом и бис-ализаринатом меди(II) показано методом ПМР [68]. В молекулярном комплексе нитрогруппа ориентирована в сторону, противоположную от иона меди(II). Методом электронной спектроскопии испускания показано [69], что характер взаимодействия ализарина и бис-ализарината палладия с ароматическим нитросоединением однотипен, из чего авторами сделан вывод о периферическом механизме взаимодействия нитросоединения с комплексом палладия.

В донорно-акцепторном комплексе трикарбонилхроманизола и симм-тринитробензола состава 1:1 [70] осуществляется взаимодействие между ароматическими системами нитросоединения и комплекса. Плоскости анизола и тринитробензола образуют небольшой угол в 3°, а центры плоскостей несколько смещены относительно друг друга, поэтому взаимодействие в этой системе слабее, чем между ароматическими системами без металла.

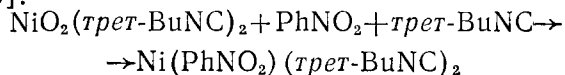
Специфическое взаимодействие «ион металла — нитробензол», которое осуществляется через водородную связь протонов NH—, обнаружено при изучении электропроводности  $[\text{Co}(\text{асас})_2\text{днмип}]\text{X}$  в нитробензоле [71, 72]. Кроме того, в этой системе есть и  $\pi$ — $\pi$ -взаимодействие между бипиридилным лигандом и молекулой нитробензола.

Как видно из представленного материала, для комплексов этой группы (типы (VI) и (VII)) характерно сильное  $\pi$ — $\pi$ -взаимодействие между ароматической системой нитросоединения и высокосопреженным лигандом, причем нитрогруппа или не принимает участия в комплексообразовании, или дополнительно координируется атомом кислорода к иону металла.

Комплексы типа (VIII) выделены из реакции нитробензола или *n*-нитротолуола с  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$  в  $\text{CF}_3\text{COOH} - \text{H}_2\text{O}$ . Получили два изомера *m*- и *n*- $\sigma$ -арильного комплекса платины(IV), в которых нитрогруппа не входит в координационную сферу платины [73]:



Нитрофенол может быть мостиком между двумя атомами меди (тип IX), причем авторы указывают, что структуры типа (II) и (IX) не различаются в ИК-спектрах [27]. В аддукте *n*-нитрофенола с  $\text{Cu}^{2+}$  (*salen*) состава 1:1 нитрофенол располагается между молекулами хелата [74]. Атом кислорода фенола образует водородную связь с кислородом донора и этот аддукт связан только с лигандом, а не с атомом металла. Нитрогруппа не принимает участия в связывании с хелатом (тип (X)). Выделен полимерный нитробензолный комплекс никеля, стабильный на воздухе [75]:



В виде кристаллов удалось получить комплекс  $\text{Ni}(\text{PhNO}_2)_2(\text{PPh}_3)_2$ .

В табл. 1 сведены данные по комплексообразованию ароматических нитросоединений с комплексами переходных металлов.

### III. ВОССТАНОВЛЕНИЕ АРОМАТИЧЕСКИХ НИТРОСОЕДИНЕНИЙ

#### 1. Восстановление комплексами переходных металлов

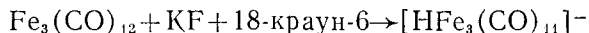
Восстановлению ароматических нитросоединений комплексами металлов посвящено значительное количество работ. Восстанавливающими свойствами обладает карбонильный кластер железа  $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$  в

## Взаимодействие ароматических нитросоединений с комплексами переходных металлов

№ п/п	Ароматическое нитросоединение	Ион металла	Тип соединений	Метод исследования *	Ссылки
1	Нитробензол, <i>n</i> -нитротолуол, <i>n</i> -хлорнитробензол	Pt(II)	(I)	РКРС, РСА	[23—25]
2	<i>o</i> -Нитрофенол, нитробензимидазол	Cu(II), Co(II), Pd(II), Ni(II)	(II)	ИК, ЭПР, РСА	[26—30]
3	Нитробензол, 3,5-дихлорнитробензол, $\alpha$ -нитронафталин	Mn(II), Fe(III), Co(II), Ni(II), Cu(II), Pd(II)	(III)	ИК, ЭПР	[31—33]
4	Нитробензол	Co(II), Fe(III), Ru(II), Pd(II), Mo(II), Cr, Fe	(IV)	РСА, ИК, ЭПР	[34—46]
5	Нитробензол	Co(II)	(V)	ИК	[47]
6	Нитробензол	Co(II), Cu(II)	(VI)	ИК	[48, 49]
7	1,3,5-тринитробензол, 2,4,7-тринитрофлуоренон	Co(II), Pd(II), Cu(II), Ni(II), Cr(III)	(VII)	ПМР, РСА	[50—65, 70]
8	Нитробензол	Rh(II), Cu(II), Pd(II), Co(II)	(VII)	ЭПР, ПМР, ЭСИ	[66—69, 71, 72]
9	Нитробензол, <i>n</i> -нитротолуол	Pt(IV)	(VIII)	РСА, ПМР	[73]
10	<i>o</i> -Нитрофенол	Cu(II)	(IX)	ИК, РСА	[27]
11	<i>n</i> -Нитрофенол	Cu(II)	(X)	РСА	[74]

\* РКРС — спектроскопия резонансного комбинационного рассеяния света; РСА — рентгеноструктурный анализ, ЭСИ — электронная спектроскопия испускания.

бензоле, гексане, тетрагидрофуране. В бензоле, содержащем метанол, перемешивание эквимольного количества нитробензола и  $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$  приводит к образованию анилина [35]. Повысить скорость реакции на порядок удается при введении катализатора межфазного переноса [36]. В атмосфере СО продуктом реакции также является анилин [76]. Использование этого кластера на окиси алюминия снижает селективность реакции; получают смесь анилина и азобензола, причем выход анилинов зависит от заместителя в ароматическом кольце и находится в пределах 40—79%, а выход азобензола не превышает 4—7% [77]. Восстанавливающей частицей является анион  $\text{HFe}_3(\text{CO})_{11}^-$  [78], который в свою очередь может быть получен обработкой  $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$  в тетрагидрофуране 1М раствором тетрабутиламмонийфторида. Если эту реакцию проводить в присутствии *n*-нитротолуола, обнаруживается *n*-толуидин. Кроме того, этот анион может быть выделен из реакции

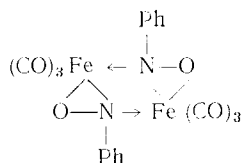


При действии  $(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{NF}$  или  $(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{NF} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  из пентакарбонилмарганца получали его анион, который восстанавливает нитротолуол и нитроанизол в соответствующие анилины в присутствии воды с выходом 52—88%. Соответствующее соединение кобальта не восстанавливает ароматическое нитросоединение.

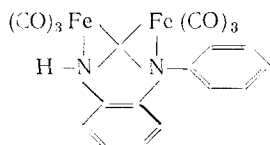
Весьма реакционноспособным является пентакарбонил железа, в присутствии которого ароматические нитросоединения восстанавливаются до нитрозосоединений, образующих далее комплекс с железом



Так, из смеси 3-хлор-2-метилнитробензола с  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  выделен нитрозокомплекс железа и определена его структура [79]:



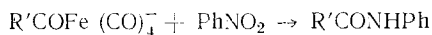
Мономерные или димерные комплексы железа образуются при восстановлении пентакарбонила железа под действием света или  $^{60}\text{Co}-\gamma$  [80]. Указывается, что в других условиях 1 моль нитробензола может быть восстановлен 1 молем пентакарбонила железа в азоксибензол, а 1,4 моля — в азобензол с выходом до 76%. При обработке нитробензола большим избытком пентакарбонила железа в горячем бутиловом эфире или 1,4 моля нонакарбонила железа может быть получен комплекс:



Реакция  $\text{KNHFe}(\text{CO})_4$  с нитробензолом при комнатной температуре идет экзотермично, выделяется  $\text{CO}_2$ , продуктом реакции является анилин [81]. Если добавить в реакционную среду броммагнийалкил- или броммагнийариламыды, продуктами реакции являются несимметричные  $\text{N},\text{N}'$ -дизамещенные мочевины (выход 42–99%) [82]:

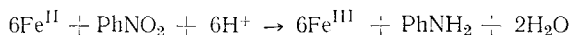


Предполагается, что сперва образуется карбамоилтетракарбонилферрат, который далее реагирует с ароматическим нитросоединением [83]. Взаимодействие ацилтетракарбонилферратов с нитробензолом [83] приводит к анилидам. Ферраты являются восстанавливающими и ацилирующими агентами:



Выход целевого продукта 68–86%, побочным продуктом является амин  $\text{R}'\text{NHPh}$ .

Изучен механизм окисления железопорфиринов ароматическим нитросоединением [84, 85]:

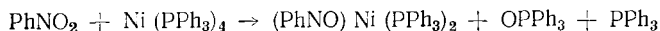


Скорость реакции уменьшается в ряду: тринитро > динитро > мононитро. При этом ароматические нитросоединения восстанавливаются в амины, выход которых значительно снижается при введении в ароматическое кольцо различных заместителей. Сравнение железопорфиринов с гемопroteинами показало, что последние обладают очень низкой активностью. Этот эффект связан, по мнению авторов, с тем, что лимитирующей стадией является диссоциация протонированного ароматического нитросоединения (по аналогии с механизмом окисления железопорфиринов молекулярным кислородом [86]). Ароматическое нитросоединение непосредственно взаимодействует с атомом железа, хотя в присутствии такого растворителя как пиридин не исключается возможность периферического механизма.

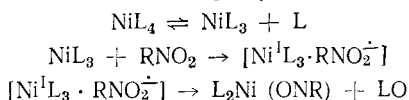
Интересно протекает реакция *o*-нитрофенола с  $[\text{Ru}(\text{CO})_3(\text{PPh}_3)_2]$  (который является катализатором гидрирования ароматических нитросоединений [107]). Выделен комплекс рутения [87], в котором одна молекула нитрофенола связана с рутением через атом кислорода  $\text{OH}$ -группы, а другая трансформировалась в нитрозопроизводное и координирована к рутению азотом нитрозогруппы и кислородом  $\text{OH}$ -группы.

Нитрогруппа не координирована с рутением и не копланарна с фенильным кольцом.

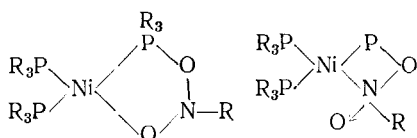
Комплексы никеля(0) также восстанавливают ароматические нитросоединения в нитрозопроизводные [88]; реакция протекает быстро в бензоле с резким изменением цвета:



В присутствии комплексов никеля происходит перенос кислорода от ароматического нитросоединения к фосфину по следующей схеме:



При этом предполагается образование промежуточных комплексов с нитробензолом:



При добавлении 3,4-дихлорнитробензола к раствору комплекса Ir(IV) с хлораниловой кислотой, обработанному  $\text{NaBH}_4$ , образуется анион-радикал 3,4-дихлорнитробензола [89].

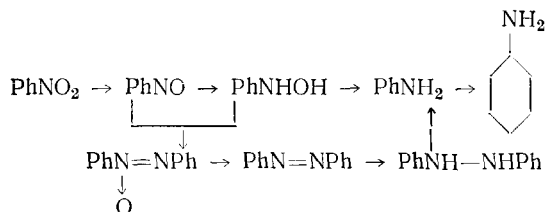
Металл-хелатированные флавины восстанавливают ароматическое нитросоединение, причем восстановительные свойства зависят от иона металла и повышаются в ряду  $\text{Mn(II)} < \text{Zn(II)} < \text{Ni(II)} < \text{Co(II)}$  [90].

В табл. 2 представлены данные по восстановлению ароматических нитросоединений комплексами переходных металлов.

В заключение отметим общие закономерности. Восстановление ароматических нитросоединений проходит через образование анион-радикала нитросоединения с дальнейшим его восстановлением в нитрозосоединение. В зависимости от металла-комплексобразователя нитрозосоединение далее может образовать стабильный комплекс с металлом (железо, никель, кобальт, рутений) или восстановиться с образованием различных продуктов (железо).

## 2. Восстановление молекулярным водородом

Известно, что восстановление ароматических нитросоединений может приводить к ряду продуктов:



Первой работой можно считать сообщение [91], но интенсивные исследования проводятся в основном в последние 20 лет. Одним из первых катализаторов, использованных в этой реакции, является пентацианид кобальта. В водных [92] и водно-щелочных [93, 94] растворах при температурах, близких к комнатной, продуктами гидрирования нитробензола является азобензол [92], нитробензола и *o*-нитроанизола — смесь азо- и гидразосоединений [93], а при повышенных давлениях  $\text{H}_2$  — смесь амина и азосоединения [94]. Комплексы *бис*-диметилглиоксиматокобальта(II) в мягких условиях катализируют гидрирование ароматических нитросоединений в анилин и гидразобензол, а метилового эфира *n*-нитрокоричной кислоты — в метиловый эфир *n*-аминокоричной кис-

## Восстановление ароматических нитросоединений комплексами металлов

№ п/п	Комплекс	Ароматическое нитросоединение	Продукты реакции	Примечание	Ссылки
1	$\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$	нитробензол	анилин	—	[35, 36, 76]
2	$\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$	замещенные нитробензолы	замещенные анилины, азобензолы	комплекс на $\text{Al}_2\text{O}_3$	[77]
3	$\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$	<i>n</i> -Нитротолуол	<i>n</i> -толуидин	добавка тетрабутил-аммонийфторида или $\text{KF} + \text{краун-эфир}$	[78]
4	$\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$	»	»	То же	[78]
5	$\text{Fe}(\text{CO})_5$	3-хлор-2-метилнитробензол	нитрозокомплекс железа	—	[79]
6	$\text{Fe}(\text{CO})_5$	замещенные нитробензолы	То же	под действием света или $^{60}\text{Co}-\gamma$	[80]
7	$\text{Fe}(\text{CO})_5$	замещенные нитробензолы	N, N'-дизамещенные мочевины	добавка $\text{RNH}\text{MgBr}$	[82]
8	$\text{Fe}(\text{CO})_4(\text{RCO})$	нитробензол	амид, амин	—	[83]
9	Порфирины железа	моно-, ди- и три-нитробензолы	анилины	—	[84, 85]
10	$\text{Ru}(\text{CO})_3(\text{PPh}_3)_2$	<i>o</i> -нитрофенол	нитро-нитрозокомплекс рутения	—	[87]
11	$\text{Ni}(\text{PPh}_3)_4$	замещенные ароматические нитросоединения	нитрозосоединения никеля	—	[88]
12	$\text{Ir}(\text{XAK})^* + \text{NaBH}_4$	3,4-дихлорнитробензол	анион-радикал 3,4-дихлорнитробензола	—	[89]
13	Флавин-радикалы марганца, никеля, кобальта	замещенные ароматические нитросоединения	анион-радикалы ароматических нитросоединений	—	[90]

\* ХАК — хлораниловая кислота.

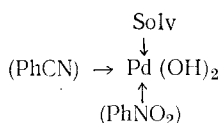
лоты с выходом 78% [95]. При восстановлении нитробензола в присутствии пентацианида кобальта скорость реакции зависит от концентрации  $\text{OH}^-$  и соотношения катализатор : субстрат; так, при отношении  $\text{Co}$  к нитробензолу меньше 1 реакция не идет. В водно-спиртовой среде с добавкой  $\text{KOH}$  продуктами реакции являются азо- и азоксибензолы [96].

Более активными катализаторами являются кобалоксимы состава  $\text{Co}(\text{ДМГ})_2\text{OAc}$  и  $[\text{Co}(\text{ДМГ})_2]_2\text{CO}_3$ , где ДМГ — диметилглиоксим [97]. Каталитическая активность проявляется только в присутствии амина, например, морфолина. В смеси моноолефин — нитробензол последний гидрируется избирательно [98], а изопрен полностью ингибирует реакцию. Предполагается, что гидрирование протекает через промежуточный биядерный комплекс [99]. Присутствие более сильного основания ( $\text{KOH}$ ,  $\text{NaOH}$ ) необходимо для проявления каталитической активности комплекса  $(\text{ДМГ})(\text{PPh}_3)\text{XCo}^I \cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  ( $\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}$ ) [100]. При повышенных давлениях водорода реакция протекает и в отсутствие основания. В про-

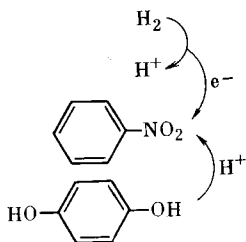
тивоположность предыдущей работе авторы [100] полагают, что гидрирование протекает через образование промежуточного фенилнитренового комплекса. Комплекс меди  $\text{Cu}^{\text{I}}\text{Br}(\text{PPh}_3)_3$  активен в жестких условиях [101]. Продуктами гидрирования нитробензола являются анилин (79—75%), азобензол (5—10%), нитрозобензол (2—7%). Показано, что в атмосфере водорода исходный комплекс трансформируется в гидридный  $[\text{CuHBr}(\text{PPh}_3)]_2$ , а после окончания реакции был выделен комплекс состава  $[(\text{PhN}=\text{NPh})\text{Cu}_2(\text{PPh}_3)_4\text{Br}_2]$ .

Более активными и избирательными являются комплексы палладия и платины. В мягких условиях нитробензол гидрировали до анилина (98%) в присутствии комплекса  $\text{PdL}_2\text{Cl}_2$  (где  $\text{L} = \begin{array}{c} \diagup \text{N}-\text{CH}_3 \\ \diagdown \\ \text{O} \end{array}$  [102],

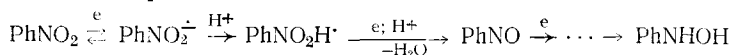
азобензол и пиридины [103]), обработанного  $\text{NaBH}_4$ . Примесями могут быть гидразобензол [102] или азобензол [103]. Высокий выход анилина получен и на катализаторе  $\text{Pd}(\text{PhCN})_2\text{Cl}_2$  [104]. При повышенных давлениях водорода выход анилина снижается до 65% [105]. В электронных и инфракрасных спектрах наблюдается появление новых полос при прибавлении нитробензола к комплексу, что авторы приписали промежуточному комплексу состава



Механизм восстановления нитробензола в апротонном растворителе (ДМСО) в присутствии катализатора  $\text{PtCl}_2(\text{ДМСО})_2 + \text{NaBH}_4$  и добавок хинонов изучен в работе [106]. В условиях гидрирования хиноны быстро и количественно восстанавливаются в гидрохиноны, которые облегчают восстановление нитробензола за счет протонирования промежуточных продуктов восстановления. Функция катализатора заключается в передаче электронов от  $\text{H}_2$  к нитробензолу, а роль гидрохинона, вводимого в систему или образующегося при гидрировании хинона, состоит в переносе протона. Предполагается образование донорно-акцепторных комплексов нитробензола с гидрохиноном:

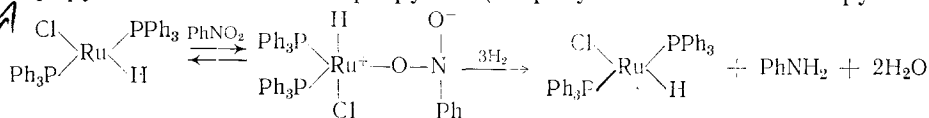


Восстановление нитробензола описывается схемой:



Конечным продуктом гидрирования является фенилгидроксиламин.

Уникальной особенностью комплексов рутения является способность катализировать селективное восстановление динитробензолов в соответствующие нитроанилины [107—109]. Замещенные нитробензолы гидрируются только по нитрогруппе (в присутствии комплексов рутения



При этом можно думать, что стадия взаимодействия с нитросоединением (железа). Предложена следующая схема реакции:

ем более сложная (см., например [87]). Комплексы железа менее активны. Наиболее высокую специфичность при гидрировании динитробензолов в нитроанилины проявляет комплекс  $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$  [107, 110], что позволило провести селективное гидрирование смесей динитро- и нитросоединений. Например, в смеси нитробензола с *n*-динитробензолом восстанавливается только *n*-динитробензол (до *n*-нитроанилина) [111]. *орто*-Замещенные нитросоединения лучше гидрируются в присутствии четвертичного аммониевого основания и комплексов рутения(II) и рутения(III) [112]; растворителями могут быть спирты, галогенуглеводороды или эфиры. Селективность по продукту реакции равна 85% при конверсии 95%.

Невысокую каталитическую активность в реакции гидрирования нитробензола проявляет димерный гидрид рутения, полученный из  $\text{RuCl}_2 \cdot (\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)(\text{PPh}_3)$  и  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  в изопропанол; при 50° и 50 атм за 36 ч выход анилина достигает 38% [113].

Соединения титана(III), полученные восстановлением титана(IV)  $\text{R}_n\text{Ti}^{\text{IV}}\text{Cl}_{4-n}$  (где  $\text{R}=\text{MeCOO}^-$ ,  $\text{PhCH}_2\text{COO}^-$ ,  $\alpha\text{-C}_{10}\text{H}_7\text{CH}_2\text{COO}^-$ ,  $n=0, 1, 2$ ) молекулярным водородом, в присутствии гетерогенных катализаторов в ДМФА катализируют гидрирование нитробензола до анилина [114].

Комплекс Уилкинсона  $\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3$  инертен при гидрировании ароматических нитросоединений. При добавлении в реакционную среду фосфина или амина нитробензол с невысокой скоростью (0,2–2,6 моля  $\text{H}_2$  на моль  $\text{Rh}$  в мин) гидрируется в анилин [115–117]. В этих же условиях комплекс родия  $\text{Rh}(\text{1,5-гексадиен})\text{Cl}_2$  катализирует восстановление замещенных нитросоединений, причем для галогенпроизводных наблюдается значительное дегалогенирование [116]. Подробно изучен комплекс  $\text{RhPu}_3\text{Cl}_3$ , который проявляет каталитическую активность после обработки  $\text{NaBH}_4$  в ДМФА [115, 118, 119]. Выделен промежуточный каталитически активный комплекс  $\text{Pu}_2(\text{ДМФА})\text{RhCl}(\text{BH}_4)$ . Отмечается, что со временем катализатор разрушается из-за восстановления лиганда — пиридина. Более стабильны биядерные комплексы родия с мостиковым азотным гетероциклом  $[(\text{СОД})\text{ClRh}(\mu\text{N}-\text{N})\text{RhCl}(\text{СОД})]$ , где СОД — 1,5-циклооктадиен, N — N'-бипиридил [120, 121]. После обработки  $\text{NaBH}_4$  комплексы катализировали гидрирование нитрофенолов и нитробензойной кислоты. Активные частицы авторами не охарактеризованы.

В ряде работ изучали каталитическую активность серусодержащих комплексов рения. При 95° и 1–40 атм  $\text{H}_2$  нитробензол и *о*-нитротолуол гидрируются до соответствующих анилинов в присутствии комплексов с тиомочевинной или меркаптобензимидазолом  $[\text{ReOL}_2\text{X}_3] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  [122]; тиокомплексы рения  $\text{Re}_2\text{S}_2\text{L}_8$ , где  $\text{L}=\text{CS}(\text{NH}_2)_2$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ , в ДМФА катализируют конверсию нитробензола в азоксибензол [123, 124].

В последние годы в качестве катализаторов исследуются кластеры металлов. Кластер палладия  $\text{Pd}_5(\text{PPh})_2$  в ДМФА [125], комплекс, полученный взаимодействием кластера платины  $[\text{Pt}_3\text{Sn}_8\text{Cl}_{20}]^{4-}$  с 1,5-циклооктадиеном состава  $(\text{C}_8\text{H}_{12})_3\text{Pt}_3\text{Sn}_2\text{Cl}_6$  [126], и растворимые тиокомплексы рения полиядерного строения [124] являются катализаторами гидрирования нитробензола в мягких условиях. Реакция изучена потенциометрически [126] и показано, что платина находится в нуль-валентном состоянии. При температурах 100–130° и давлениях 100–300 атм активен кластер железа  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\mu^3\text{-CO})_4]$ , в котором каждый атом железа связан с тремя другими атомами железа и тремя карбонильными лигандами; выход анилина 6–31% [127].

Успешно используются катализаторы, полученные иммобилизацией комплексов (в основном, палладия и платины) на носителях. Высокой активностью при гидрировании ароматических нитросоединений обладают комплексы палладия с поливинилпирролидоном и полиакриловой кислотой, закрепленные на силикагеле [128], комплекс  $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_n^{2+}$  на органических и неорганических носителях [129], комплекс  $\text{Pd}(\text{II})$  на  $\gamma$ -аминопропилсодержащем силикагеле [130], комплекс палладия с хлор-

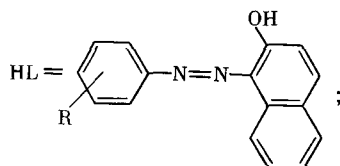
метилированным полистиролом, обработанным антралиновой кислотой [131—133], с полимерным носителем, содержащим оксимные группы [134, 135], с полимерными лигандами, содержащими NH-группы в полимерной цепи [136—138], и т. д. В основном продуктами реакции являются соответствующие анилины. Гидрирование динитросоединений можно провести ступенчато с выделением моонитросоединения [130]. Отмечается, что гидрирование *n*-хлорнитробензола сопровождается дегалогенированием [132]. Известный в реакции селективного гидрирования бензола в циклогексен катализатор платина-наилон в жидкой фазе гидрирует нитробензол и его производные [139].

Наиболее активными катализаторами восстановления ароматических нитросоединений являются комплексы на основе металлов группы платины с высокосопрежженными лигандами (арилазонафтолы, азобензолы, *орто*-хиноны, *орто*-оксихиноны,  $\gamma$ -пироны, индигоидные красители). Низкая активность большинства описанных нами катализаторов связана с некомплементарным характером процесса. Промежуточный металлгидридный комплекс представляет собой двухэлектронный восстановитель, тогда как ароматические нитросоединения являются одноэлектронными акцепторами.

В комплексах, включающих лиганды с разветвленной системой  $\pi$ -связей, возможен перенос электрона по периферическому механизму через лиганд [5, 140]. В начале нашего обзора дан ряд таких комплексов, в которых есть донорно-акцепторное взаимодействие ароматического нитросоединения и высокосопреженного лиганда (см. табл. 1). Использование таких катализаторов позволило осуществить эффективное и селективное гидрирование ароматических нитросоединений в мягких условиях [141—143]:



С выходом 96—99% синтезированы N-арилгидроксиламины в присутствии комплексов платины  $\text{Pt}_2\text{L}_3(\text{HL})\text{Cl}$  (где



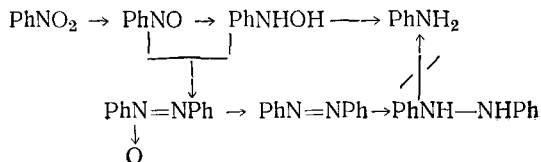
$\text{R} = \text{H}$ , 4-Me, 2,4-(Me)<sub>2</sub>, 4-SO<sub>3</sub>Na; L — соответствующие бензолазонафтолаты [144—148] или  $\text{PtQ}_2$  (где Q — *орто*-оксихиноны) [149]. Меньшую селективность проявляют комплексы платины с азобензолами (выход N-фенилгидроксиламина 55%) [150]. Соответствующие комплексы палладия с азобензолами [151] активнее комплексов платины [57, 150]. Реакция проходит через образование фенилгидроксиламина, но конечным продуктом является анилин. Эффективными катализаторами гидрирования ароматических нитросоединений в анилины являются комплексы палладия с *орто*-оксихинонами [152], платины с *орто*- $\gamma$ -пироном и *орто*-хиноном [103]. Восстановление динитробензолов до моонитропроизводных катализируется комплексами платины и палладия с *орто*-оксихинонами [153, 154], а галогеннитробензолов — в соответствующие галогенанилины (без протекания побочной реакции дегалогенирования) — комплексами платины, родия и иридия [155—159].

Таким образом, синтез и использование комплексных катализаторов, которые содержат в качестве лиганда большие сопряженные системы, имеющие значительную электронную емкость, является весьма плодотворным и перспективным направлением.

### 3. Восстановление борогидридами щелочных металлов

Известно, что восстановление ароматических нитросоединений борогидридами щелочных металлов в воде и водно-спиртовом растворе щелочи приводит к анион-радикалу  $\text{PhNO}_2^-$  [160], а в диглиме при повышенных температурах — к азоксибензолу [161]. Комплексы переходных металлов катализируют восстановление. Наиболее исследованы комплексы кобальта.

Впервые восстановление нитробензола под действием  $\text{NaBH}_4$  в присутствии кобалоксима  $\text{H—Co(ДМГ—H}_2\text{)(PPh}_3\text{)}$  в 50%-ном растворе спирта при нагревании наблюдали в работе [162]. Нитробензол количественно восстанавливался в смесь азобензола (30%), азоксибензола (60%) и анилина (10%). Эта же смесь получена в присутствии комплекса  $\text{H—Co(ДМГ—H}_2\text{)Ru}$  [151, 163]. В работе [164] восстанавливали нитробензол и продукты его неполного восстановления борогидридами натрия и калия в присутствии комплексов  $\text{Co(III)}$  — бис-гуанидкобальта, кобальт-salen и комплекса кобальта с макроциклическим основанием Шиффа. Комплексы сравнивали с витамином  $\text{B}_{12}$  и его моделью — бис-диметилглиоксиматным комплексом кобальта. Для изученных систем выявлены общие закономерности: ион  $\text{Co}^{3+}$  восстанавливается в  $\text{Co}^+$  или гидрид  $\text{Co}^{3+}$ ;  $\text{Co}^{2+}$  слабо, а  $\text{Co}^+$  или гидрид сильно взаимодействуют с субстратом. Реакция в основном протекает по прямому пути: нитробензол → нитрозобензол → фенилгидроксиламин → анилин. Из побочных продуктов обнаружены азокси- и азобензолы, причем повышение температуры реакции от 40 до 100° приводит к увеличению выхода анилина. Те же закономерности наблюдаются при использовании гидроксокобаламина в качестве катализатора [165]. Предполагается, что каталитическая система включает образование нестабильного кобальт-азотного промежуточного соединения (нуклеофильное присоединение к ненасыщенной системе). На основании кинетических измерений авторы [165] предложили схему реакции:



Активны и соединения  $\text{Co(II)}$ . Вероятно, первой стадией является восстановление борогидридами щелочных металлов  $\text{Co(II)}$  до  $\text{Co(I)}$ , который и является активной каталитической частицей. Состав продуктов сильно меняется в зависимости от природы лиганда и растворителя. Так, в метаноле в присутствии  $\text{Co(II)}$  —  $\text{Co(ДМГ)}_2$ ,  $\text{CoCl}_2$ ,  $\text{Co(AcO)}_2$  и др. получали гидразобензол и анилин [166], в присутствии комплекса  $\text{Co(II)}$ -мезопорфирин — фенилгидроксиламин (34%) и азоксибензол (35%) [167], а в присутствии комплексов  $\text{Co(dipy)}_3^+$  и  $\text{Co(dipy)}_3^{3+}$  — фенилгидроксиламин и анилин [168]. Оба последних комплекса кобальта быстро реагируют с борогидридом, образуя комплекс  $\text{Co(I)}$ . Нитрильная группа восстанавливается быстрее нитрогруппы, что позволило авторам провести селективное восстановление *n*-нитробензонитрила в *n*-нитрофенилметиламин при  $-10^\circ$  на системе  $\text{CoCl}_2 + \text{NaBH}_4$  [169]. При повышении температуры восстанавливается и нитрогруппа.

Наибольший выход анилина достигнут на каталитической системе  $\text{CuCl}_2 + \text{NaBH}_4$  [170]. В ряду ацетилацетонатов металлов наибольшую активность проявляет ацетилацетонат меди [171], на котором выход анилина достигает 90%.

В инертной атмосфере активны комплексы никеля. В водной среде при 70° в присутствии цианоникелевых комплексов [172] нитробензол легко восстанавливается в азоксибензол. В спиртовой среде в тех же условиях в присутствии комплекса  $\text{Ni(PPh}_3\text{)}_2\text{Cl}_2$  замещенные нитробензолы восстанавливаются в соответствующие анилины с выходом 80—88%

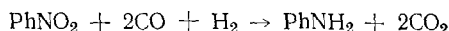
[173]. Резко изменяется селективность реакции, если использовать комплексы никеля, закрепленные на полимерах, содержащих на поверхности группы  $RPh_2$  или  $CH_2RPh_2$  — основным продуктом является азоксибензол (до 85%) с примесью азобензола [174].

Комплексы родия(III), которые образуют гидриды, например, гидридохлортриэтилтетраамминородий(III)-катион, катализируют восстановление нитробензола в анилин в водно-метанольном растворе [175].

Следует отметить, что восстановление ароматических нитросоединений борогидридами щелочных металлов не находит широкого применения вследствие низкой активности и селективности.

#### 4. Восстановление синтез-газом

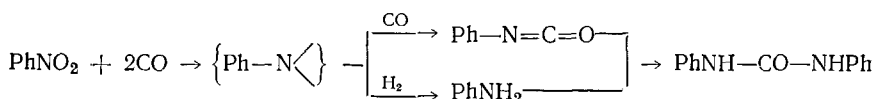
Хотя первое сообщение о восстановлении ароматических нитросоединений под действием  $CO + H_2$  в присутствии пентакарбонила железа появилось в 1925 г. [176], работы в этой области начались значительно позже. Практически во всех исследованиях показано, что каталитическую активность проявляют карбонилы переходных металлов. Комплексы  $Rh_4(CO)_{12}$  и  $Co_2(CO)_8$  [177, 178] в бензоле или смеси бензола со спиртом при 120° и 100 атм  $CO$  и  $H_2$  катализируют восстановление нитросоединений в амины с выходом 94—100%:



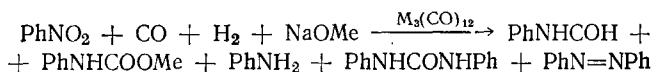
Побочным продуктом является дифенилмочевина (5—6%).

В присутствии карбонила кобальта *n*-нитробензиловый спирт восстанавливается в полимер *n*-аминобензилового спирта (44%), а нитробензол — в ацетанилид (44%) [179]. Эти результаты можно объяснить присутствием уксусной кислоты (полученной за счет гидролиза при синтезе карбонила кобальта из ацетата кобальта); анилин не был обнаружен. Восстановление нитробензола, *m*-динитробензола и 2,4-динитротолуола в условиях гидроформилирования катализируется карбонилами родия, иридия, железа, осмия. Наименее активен карбонил железа, а карбонил осмия активен и в отсутствие водорода [180]. Выход аминпродукта — 97%. На низкую активность пентакарбонила железа указывается и в работе [181].

Активными катализаторами являются комплексы рутения(III) — додекакарбонилрутений, пентакарбонилрутений, *трис*-ацетилацетонаторутений. При отношении  $CO : H_2 > 1$  среди продуктов обнаружена мочевины, и ее количество увеличивается при повышении количества  $CO$  в смеси. Предполагается, что промежуточным продуктом является фенилнитреновый комплекс [181]:



Введение в реакционную среду метилата натрия изменяет ход реакции:

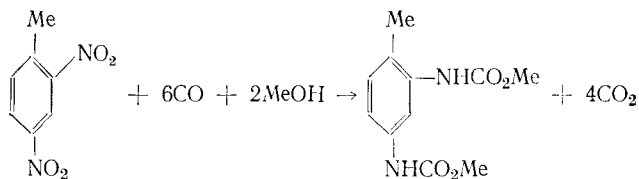


где  $M = Fe, Ru$ ; основными продуктами в присутствии карбонила рутения являются  $PhNHCON$  и  $PhNH_2$ , а карбонила железа —  $PhNHCOOMe$  и  $PhNHCONHPh$ .

Более интересным представляется процесс восстановления ароматического нитросоединения в присутствии окиси углерода и спирта; при этом получают карбаматы, которые обычно синтезируют путем многостадийного процесса [182]. Эффективными катализаторами являются комплексы рутения  $Ru_3(CO)_{12}$  и  $Ru(CO)_3(PPh_3)_2$  в присутствии сокатализатора — тетраэтиламмонийхлорида [183]. Из моонитросоединения с



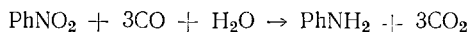
выходом 93% получен монокарбамат, а из динитросоединения с выходом 50% — дикарбамат:



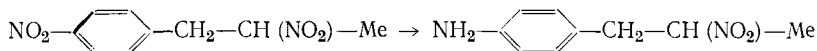
В отсутствие соли тетраалкиламмония главный продукт — анилин. Соответствующие соединения железа неактивны. Предполагается, что реакция протекает через образование нитренового производного рутения  $\text{Ru}_3(\text{CO})_{10}\text{NPh}$ . Такие же закономерности наблюдаются при проведении реакции в присутствии комплекса платины  $\text{PtCl}_2(\text{PPh}_3)_2$  [184]; реакция прототируется кислотой Льюиса.

### 5. Восстановление под действием $\text{CO} + \text{H}_2\text{O}$

За последние 10 лет интенсивно изучается возможность восстановления ароматических нитросоединений в соответствующие амины смесью  $\text{CO} + \text{H}_2\text{O}$ . Широко исследуются комплексы родия. Карбонильные комплексы родия  $\text{Rh}_6(\text{CO})_{16}$  и  $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{Cl}]_2$  при  $150^\circ$  и давлении  $\text{CO}$  50—120 атм катализируют восстановление нитробензола; выход анилина достигает 85—95%, причем не наблюдается образования производных мочевины или формамида [185]:



Активны и карбонилы железа. Вероятно, первой стадией является образование нитренового производного. Если реакцию проводить не в пиридине [185], а в присутствии добавки *N,N*-диметилбензиламина [186], селективность существенно выше. Попытка гетерогенизировать катализатор прививкой к смоле Амберлист А-21, модифицированной *N,N*-диметилбензиламином, была безуспешной: понижалась скорость гидрирования и повышалась чувствительность катализатора к воздуху. В этой системе алифатические нитросоединения не восстанавливаются, что и позволило провести селективное восстановление:

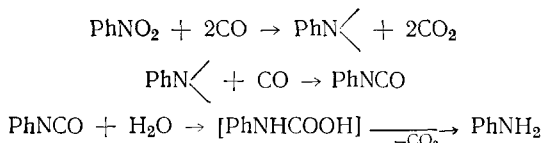


Изучение роли аминов [187] привело к выводу, что ускорение реакции может быть следствием образования более активной частицы, включающей лиганд — амин. Наиболее оптимальной является система  $\text{Rh}_6(\text{CO})_{16}$  —  $\gamma$ -аминопиридин, которая позволяет проводить восстановление нитробензола в мягких условиях ( $80^\circ$ , давление  $\text{CO}$  ниже 1 атм). Активны и другие кластеры родия —  $\text{Rh}_2(\text{CO})_4\text{Cl}_2$  и  $\text{Rh}_4(\text{CO})_{12}$ ; кластеры железа и рутения проявляют низкую активность. Отмечается, что существенно повысить скорость реакции в присутствии кластеров  $\text{Rh}_3(\text{CO})_{12}$  и  $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$  удастся только при введении в реакционную среду хелатных азотных оснований [188]. Так, выход анилина достигает 100% при введении 3,4,7,8-тетраметилфенантролина или 3,4,5,6,7,8-гексаметилфенантролина [189] и отношении хелат:родий=3.

Использование карбонила железа  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  как катализатора восстановления нитробензола приводит к образованию анилина при  $25^\circ$  и давлении  $\text{CO}$  50 атм, если реакцию проводить в водном глиме с добавкой триэтиламина. При этом часть катализатора необратимо разрушается с образованием окислов железа [190]. Быстрее идет реакция при pH 12. Восстанавливающей частицей является  $\text{HFe}(\text{CO})_4^-$ . В этих же условиях активны  $\text{Rh}_6(\text{CO})_{16}$ ,  $\text{Os}_3(\text{CO})_{12}$ ,  $\text{H}_2\text{Os}(\text{CO})_{10}$ ,  $\text{H}_4\text{Os}_4(\text{CO})_{12}$ ,  $\text{Ir}_3(\text{CO})_{12}$ . Исследуя механизм реакции с помощью  $\text{CO} + \text{D}_2\text{O}$ , авторы показали, что по

крайней мере на 88% восстановителем является смесь  $\text{CO} + \text{D}_2\text{O}$ , а не  $\text{D}_2$  (по реакции  $\text{CO} + \text{D}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{D}_2$ ), как предполагали ранее в [191]. Кроме того, скорость генерирования дейтерия (или водорода) на два порядка меньше, чем скорость восстановления нитробензола, т. е. реакция с молекулярным водородом не играет важной роли.

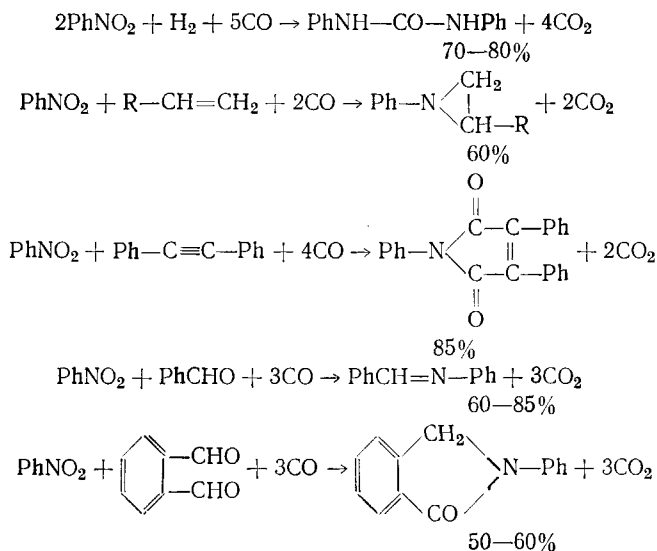
При 80° и давлении  $\text{CO}$  60 атм активен комплекс платины  $\text{PtCl}_2(\text{PPh}_3)_2$  в присутствии кислот Льюиса  $\text{ZnCl}_2$ ,  $\text{SnCl}_2$ ,  $\text{SnCl}_4$  и др., причем наибольшая скорость наблюдается при введении  $\text{SnCl}_4$  [192]. Выход анилина снижается при понижении температуры или замене смеси  $\text{CO} + \text{H}_2\text{O}$  на водород. Реакция проходит поэтапно, кислота Льюиса необходима на второй стадии [193]:



Зависимость выхода анилина от начального давления  $\text{CO}$  отмечалась для ионного комплекса рутения  $[\text{Ru}(\text{COD})\text{Py}_4](\text{BPh}_4)_2$ . Так, выход анилина (в тетрагидрофуране) равен 36% при 15 атм, 62% при 30 атм, 74% при 45 атм и 90% при 60 атм [194]. Авторы исключают возможность образования промежуточного фенилнитренового производного, так как *o*-нитробифенил образует только *o*-аминобифенил без примеси карбазола. Реакция не имеет места при замене воды на метанол или фенол.

Синтезированы комплексы палладия  $\text{Pd}_3(\text{CO})_3(\text{PPh}_3)_4$ ,  $\text{Pd}_4(\text{CO})_3 \cdot (\text{PPh}_3)_4$ ,  $\text{Pd}_{10}(\text{CO})_{12}(\text{PPh}_3)_6$ , которые активны и стабильны в избытке трифенилфосфина [195].

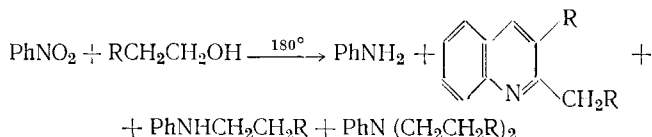
В заключение опишем системы, в которых вода может быть заменена на непредельные соединения. В присутствии  $\text{Rh}_6(\text{CO})_{16}$  с высокой эффективностью можно осуществить следующие реакции [185]:



## 6. Восстановление спиртами

Известно немного работ, где восстановителями ароматических нитросоединений являются спирты. В зависимости от спирта и катализатора продуктами реакции могут быть ароматические амины, 2,3-диалкилхинолины, гидразо-, азопроизводные, арилгидроксиламины. При взаимодействии ароматического нитросоединения со спиртом водород переносится каталитически от спирта; при этом получаются анилин и альдегид (I стадия), которые далее могут образовывать различные продукты конденса-

ции (II стадия). Показано, что комплекс рутения  $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$  катализирует эту реакцию, причем получается смесь продуктов [196]:



В метаноле и изопропаноле реакция протекает избирательно (только I стадия); в этаноле, пропаноле и бутаноле можно получить 10—40% хинолинов (II стадия). Предложена схема реакции, в которой промежуточным является хелатный комплекс рутения с димером основания Шиффа [197]. Высокий выход моно- и диалкилхинолинов достигается в присутствии эквимольных смесей комплексов родия и молибдена [198]; последний как кислота Льюиса промотирует реакцию конденсации. В отсутствие соединений молибдена комплексы родия катализируют только первую стадию [199].

В среде основания активны комплексы родия, содержащие трифенилфосфин. В этих условиях динитросоединения не восстанавливаются [198]. Наиболее активны комплексы иридия  $\text{Ir}^I(\text{X})(\text{CH}_2=\text{CH}_2)_2\text{Cl}$ , где X — 2,2-бипиридил, 1,10-фенантролин и некоторые его производные [200]. Активность хорошо коррелирует с  $pK_a$  хелата. Реакция восстановления протекает по стадиям, и, меняя соотношение щелочь : катализатор, можно получить с высоким выходом азо- или гидразопроизводные. В присутствии комплекса с 4,4-дифенилбипиридилем с хорошим выходом выделен арилгидроксиламин.

Указанное направление представляется весьма перспективным, позволяющим получать одновременно практически важные продукты (например, анилины и кетоны или альдегиды). Необходим широкий поиск более активных, стабильных и доступных катализаторов.

#### IV. ФЕРМЕНТАТИВНОЕ ВОССТАНОВЛЕНИЕ АРОМАТИЧЕСКИХ НИТРОСОЕДИНЕНИЙ

Биологическая активность aromatic нитросоединений, которая проявляется в токсичности [201] (сердечные яды), мутагенности [202], канцерогенности [203—205] и антибактериальном действии [206—209], связана с их ферментативным восстановлением. Восстановление в ароматические амины или другие производные осуществляется гомогенатом ткани животных (от рыб до млекопитающих [210, 211]) в анаэробных условиях. В организмах животных ароматические нитросоединения аккумулируются в основном в печени, поэтому большая часть исследований посвящена изучению метаболизма ароматических нитросоединений в печени млекопитающих.

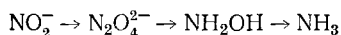
Показано, что восстанавливающая активность локализована как в растворимой (цитозоле), так и в микросомальной фракциях, причем донорами электронов являются НАДФ и НАДФ- $\text{H}_2$  (никотинамидадениндинуклеотидфосфат и его восстановленная форма). Восстановление в цитозоле катализируется ксантиноксидазой [212—214] или ДТ-диафоразой [215] (ферменты содержат железо-молибденовый кластер, связанный с серой [216, 217]). В микросомальной фракции восстановление ароматических нитросоединений катализируется другими ферментами. Восстановление *n*-нитробензойной кислоты может идти очищенной НАДФ- $\text{H}_2$ -цитохром-*c*-редуктазой, выделенной из микросомов, в присутствии флавинадениндинуклеотида [213, 218]. Восстанавливающей способностью обладает и цитохром P-450 [219—220] или цитохром  $b_5$  в присутствии НАДФ-цитохром- $b_5$ -редуктазы [221]. В более поздних работах установлено, что для восстановления нитробензола в анилин необходимы оба микросомальных компонента — НАДФ- $\text{H}_2$ -цитохром-P-450-редуктаза и цитохром P-450 [222]. Редуктаза катализирует первую стадию восстановления нитрогруппы, а для восстановления промежуточного арилгидроксиламина необходимы оба компонента. Те же закономерности

сти наблюдались и при восстановлении *p*-нитробензойной кислоты. Авторы отмечают, что нитробензол-восстанавливающая активность в основном сосредоточена в микросомальной фракции, а цитозольная фракция проявляет низкую активность.

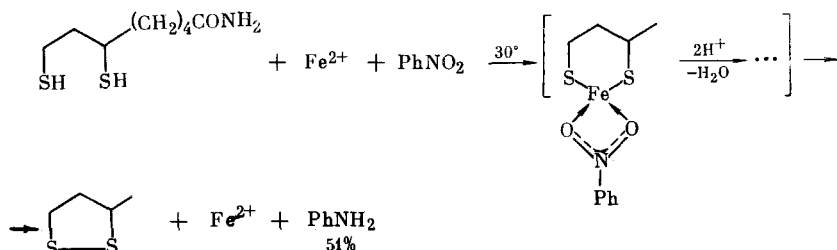
Отмечена высокая активность ферментной системы из трех протеиновых компонентов — цитохрома *b*<sub>5</sub>, НАДФ-цитохром-*b*<sub>5</sub>-редуктазы и неизвестного протеинового фактора [221]. Необходимость присутствия нескольких ферментов подчеркивается и в [223—225]. При работе с микросомальными ферментами из гомогената печени мыши показано, что есть по крайней мере две уридиндифосфат-*транс*-глюкуронилазы, в присутствии которых можно синтезировать глюкуронид из уридиндифосфат-глюкуроната и *p*-нитрофенола [223—225].

Конечными продуктами восстановления ароматических нитросоединений обычно являются соответствующие анилины, но можно выделить и промежуточные продукты восстановления. Показано [203], что реакция идет по следующему пути:  $-\text{NO}_2 \rightarrow -\text{NHOH} \rightarrow -\text{NH}_2$ , причем на первой и второй стадиях активны разные ферменты.

Восстановление 2,4-динитротолуола (цитозольной ксантиноксидазой) в 2,4-диаминотолуол проходит постадийно через 2-амино-4-нитротолуол и 4-амино-2-нитротолуол [226, 227]. Нитрозопроизводные не обнаружены, хотя их образование вполне вероятно, так как показано, что нитрит-редуктаза в микроорганизмах и растениях восстанавливает нитрит в гипонитрит и далее в гидроксиламин и аммиак:



Известно, что ферменты содержат железо и тиолы [217]; в связи с этим представляют интерес работы [228, 229], в которых исследовали восстановление монозамещенных нитробензолов в присутствии системы дигидролипоамид (коэнзим в ацильном переносе и редокс-реакциях) — Fe(II) в слабо основной среде:



Отмечается, что система не реакционноспособна по отношению к восстановлению  $\text{C}=\text{C}$ —,  $\text{C}=\text{O}$ —,  $\text{CN}$ — и эфирной групп. Выход продуктов (в %):

а) Для *p*-замещенных ароматических нитросоединений:

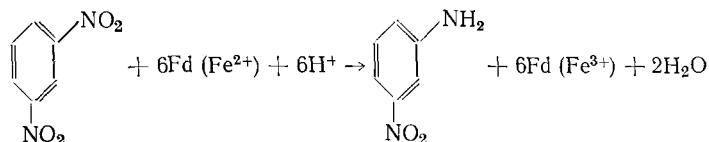
$\text{CH}_3$	$\text{OCH}_3$	$\text{NH}_2$	$\text{CN}$	$\text{COCH}_3$	$\text{OSOCH}_3$	$\text{Cl}$
35	73	77	94	90	66	58

б) для *o*-замещенных ароматических нитросоединений:

$\text{COCH}_3$	$\text{CHO}$	$\text{OCH}_3$	$\text{NH}_2$	$\text{CN}$
73	67	81	97	84

В ряду тиолов наибольшую активность проявляет цистеин.

Восстановление 2,4-динитрофенола, нитробензола и *m*-динитробензола железосодержащим белком ферредоксином описано в [230]:



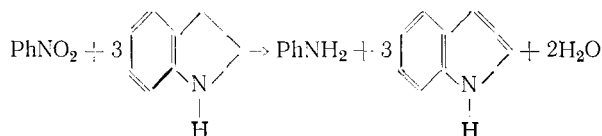
где  $\text{Fd}(\text{Fe}^{2+})$  — восстановленная форма ферредоксина, который в этой

реакции действует как донор одного электрона. 2,4-Динитрофенол восстанавливается в этих условиях до 2-амино-4-нитрофенола.

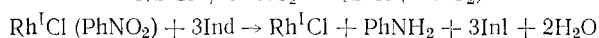
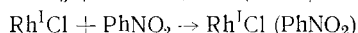
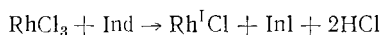
Из приведенных в этой главе данных видно, что ферментативное восстановление ароматических нитросоединений проходит так же, как и восстановление комплексными соединениями переходных металлов. Особенностью является то, что ферментные системы — это, в основном, кластеры железа и молибдена, связанные с серой. При сравнении ферментных систем с координационными соединениями видно, что ферментные системы более селективны, и что наиболее близкими к ним каталитическими свойствами обладают комплексы металлов группы платины с высокосопрежженными лигандами [4].

#### В. ПРОЧИЕ РЕАКЦИИ

Описан перенос водорода от циклических аминов к ароматическим нитросоединениям, катализируемый солями благородных металлов [231, 232]:



Высокая активность наблюдалась для  $\text{RuCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , в присутствии которых выход анилина равен 88 и 82% соответственно. Хлориды палладия, рения и платины слабоактивны, а соединения кобальта, никеля, фосфиновые комплексы родия и рутения не катализируют реакцию. Хорошими донорами водорода являются вторичные циклические амины — индолин, тетрагидрохинолин, 3-пирролин, пиперидин, пирролидин. Авторы объясняют это их высокими координирующими свойствами. Лимитирующей стадией является активация нитрогруппы, так как промежуточные нитрозобензол и фенилгидроксиламин восстанавливаются в этих условиях на два порядка быстрее нитрогруппы, а азо- и гидразобензол — на порядок быстрее. Предложена схема процесса, включающая координацию ароматического нитросоединения к комплексу:



где Ind — индолин, InI — индол.

Осуществить прямой синтез анилидов  $\text{RCONHPh}$  из ароматического нитросоединения и органических кислот  $\text{RCOOH}$  можно, используя карбонил молибдена [233]. В зависимости от заместителя выход анилидов колеблется от 46 до 85%. Реакция селективна по нитрогруппе; не восстанавливаются  $\text{C}=\text{C}$ -связь,  $\text{OH}$ ,  $\text{C}=\text{O}$ ,  $\text{OCH}_3$ ,  $\text{COOH}$ ,  $\text{NH}_2$ ,  $\text{CN}$  и др. В присутствии другого катализатора —  $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$  — и добавок триэтиламина в этих же условиях получали анилин [234]. В восстановительном ацилировании ароматических нитросоединений проявляет активность система  $\text{PtCl}_2(\text{PPh}_3)_2 + \text{SnCl}_4$  в атмосфере  $\text{CO}$  [235]:



Здесь  $\text{SnCl}_4$  можно заменить на другие кислоты Льюиса.

\*     \*  
\*

Итак, можно сделать вывод, что использование координационных соединений в химии ароматических нитросоединений бурно развивается; это позволило получить комплексы с принципиально новой структурой. На основании теоретических представлений можно создавать комплексные катализаторы, эффективные и избирательные в реакциях восстановления. В перспективе координационные соединения на основе ароматических нитросоединений могут обладать интересными биологическими свойствами (см., например, [236]).

# ЛИТЕРАТУРА

1. Клюев М. В., Хидекель М. Л.//Успехи химии. 1980. Т. 49. С. 28.
2. Манов-Ювенский В. И., Нефедов Б. К.//Там же. 1981. Т. 50. С. 889.
3. Юффа А. Я., Лисичкин Г. В.//Там же. 1978. Т. 47. С. 1414.
4. Чепайкин Е. Г., Хидекель М. Л.//Координац. химия. 1978. Т. 4 С. 643.
5. Хидекель М. Л.//Кинетика и катализ. 1980. Т. 21. С. 53.
6. Marko L.//Pure Appl. Chem. 1979. V. 51. P. 2211.
7. Tyrlik S., Kwiecinski M.//Przem. Chem. 1982. V 61. P. 434.
8. Jewur S. S., Rajaram J., Kuriacose J. C.//J. Sci. Ind. Res. 1974. V. 33. P. 631.
9. Джеймс Б. Гомогенное гидрирование. М.: Мир, 1976.
10. Okushi T.//Kagaku to kogyo. 1981. V. 55. № 1. P. 8; РЖХим. 1981, 17Ж128.
11. Gagnaux P., Janjic D., Susz P. B.//Helv. chim. acta. 1958. V. 41. P. 1023.
12. Менишуткин Б.//Журн. русск. физ.-хим. о-ва. 1909. Т. 41. С. 1065.
13. Шека И. А.//Журн. физ. химии. 1942. Т. 16 С. 99.
14. Fukushima K.//Bull. Chem. Soc. Japan. 1979. V. 52. P. 2428.
15. Оленева Т. И., Ившина Т. Н., Шляпочников В. А.//Изв. АН СССР. Сер. хим. 1969. С. 2822.
16. Тарасов В. П., Киракосян Г. А., Рандаревич С. Б., Буслаев Ю. А.//Координац. химия. 1984. Т. 10. С. 487.
17. Kidd R. G., Truax D. R.//Canad. Spectrosc. 1969. V. 1. № 1. P. 4.
18. Noth H., Rulander R., Wolfgard P.//Z. Naturforsch. 1982. 37b. S. 29.
19. Yamamoto Y., Kudo H.//Bull. Chem. Japan. 1984. V. 57. P. 287.
20. Фадеева И. И., Беззубец Э. А., Дьяченко Е. К., Остапкевич Н. А.//Журн. общ. химии. 1984. Т. 54. С. 910.
21. Bales J. R., Mazid M. A., Sadler P. J. et al.//J. Chem. Soc. Dalton. Trans. 1985. P. 795.
22. Selbin J., Abboud K., Watkins S. F. et al.//J. Organometal. Chem. 1983. V. 241. P. 259.
23. Изакович Э. Н., Качапина Л. М., Шибаева Р. П., Хидекель М. Л.//Изв. АН СССР. Сер. хим. 1983. С. 1389.
24. Изакович Э. Н., Качапина Л. М., Хидекель М. Л., Шибаева Р. П.//Тез. докл. IV Междунар. симп. по гомогенному катализу. 1984. Т. 4. С. 65.
25. Изакович Э. Н., Качапина Л. М., Хидекель М. Л.//Изв. АН СССР. Сер. хим. 1982. С. 1517.
26. Дворкин А. А., Матузенко Г. С., Симонов Ю. А. и др.//Журн. неорганич. химии. 1982. Т. 27. С. 367.
27. Naldini L., Panzinelli A., Rassu G., Masciocchi F. H.//Inorg. chim. acta. 1984. V. 83. P. L71.
28. Little R. G.//Acta crystallogr. 1979. V. 35B. P. 2398.
29. Дрилле М. А., Баркан В. П., Путинь Я. К.//Изв. АН ЛатвССР. Сер. хим. 1984. Т. 3. С. 311.
30. Murthy N. V., Lingaish P., Reddy V. M.//J. Indian Chem. Soc. 1983. V. 60. P. 524.
31. Alberti A., Camaggi C. M.//J. Organometal. Chem. 1980. V. 1194. P. 343.
32. Dragulescu C., Petrovici E., Lupu L.//Monatsch. Chem. 1974. V. 105. P. 1176.
33. Dragulescu C., Petrovici E., Lupu L.//Ibid. 1974. V. 105. P. 1184.
34. Datta M. C., Saha S. R., Sen D.//J. Chem. Tech. Biotechnol. 1978. V. 28. P. 709.
35. Landesberg J. M., Katz L.//J. Org. Chem. 1972. V. 37. P. 930.
36. Abbayes H., Alper H.//J. Amer. Chem. Soc. 1970. V. 99. P. 98.
37. Dekker M., Knox G. R.//Chem. Commun. 1967. P. 1243.
38. Effa J., Djibaili B., Lieto J., Aune J. P.//Chem. Commun. 1983. P. 408.
39. Sobota P., Plusinski T., Rummel S.//Tetrahedron. 1981. V. 37. P. 939.
40. Basters J.//Rec. trav. chim. 1972. V. 91. P. 50.
41. Swanwick M. G., Waters W. A.//Chem. Commun. 1970. P. 930.
42. Swanwick M. G., Waters W. A.//J. Chem. Soc. B. 1971. P. 1059.
43. Basters J., Van der Put P. J. J. M.//J. Magn. Resonance. 1970. V. 2. P. 114.
44. Sappa E., Milone L.//J. Organometal. Chem. 1973. V. 61. P. 383.
45. Bhaduri S., Gopalkrishnan K. S., Sheldrick M. et al.//J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1983. P. 2339.
46. Alper H., Pertignani J.-F., Einstein F. W. B., Willis A.//J. Amer. Chem. Soc. 1983. V. 105. P. 1701.
47. Tyrlik S., Kwiecinski M.//I Int. Summer School on Metal Complexes Catalysis. Vroslaw, 1979. P. 102.
48. Das P. K., Das D., De A. K.//J. Indian Chem. Soc. 1979. V. 56. P. 651.
49. Шнулин А. Н., Мамедов Х. С., Стручков Ю. Т.//Журн. структур. химии. 1978. Т. 19. С. 1080.
50. Fulton G. P., Lamar G. N.//J. Amer. Chem. Soc. 1976. V. 98. P. 2124.
51. Fulton G. P., Lamar G. N.//Ibid. 1976. V. 98. P. 2119.
52. Chandrashekar T. K., Krishnan V.//Bull. Soc. chim. France. 1984. V. 1. P. 42.
53. Chandrashekar T. K., Krishnan V.//Canad. J. Chem. 1984. V. 62. P. 475.
54. Chandrashekar T. K., Krishnan V.//Inorg. Chem. 1981. V. 20. P. 2783.
55. Mann B. E., Sadler P. J., Williams R. J. P.//J. Amer. Chem. Soc. 1973. V. 95. P. 7575.
56. Castellano E. E., Hodder O. J. R., Prout C. K., Sadler R. F.//J. Chem. Soc. A. 1971. P. 2620.
57. King A. W., Swann D. A., Waters T. N.//J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1973. P. 1819.
58. Bailey A. S., Williams R. J. P., Wright J. D.//J. Chem. Soc. 1965. P. 2579.

59. *Castellano E., Prout C. K.*//J. Chem. Soc. A. 1971. P. 550.
60. *Bailey A. S., Prout C. K.*//J. Chem. Soc. 1965. P. 4867.
61. *Kamenar B., Prout C. K., Wright J. D.*//Ibid. 1965. P. 4851.
62. *Prout C. K., Powell H. M.*//Ibid. 1965. P. 4882.
63. *Kamenar B., Prout C. K., Wright J. D.*//J. Chem. Soc. A. 1966. P. 661.
64. *Murray-Rust P., Wright J. D.*//Ibid. 1968. P. 247.
65. *Matsumoto N., Hara T., Hirano A., Ohyoshi A.*//Bull. Chem. Soc. Japan. 1983. V. 56. P. 2727.
66. *Cann J. R.*//Biochem. 1967. V. 6. P. 3427, 3435.
67. *Chepaikin E. G., Khidekel M. L.*//J. Mol. Catal. 1978. V. 4. P. 103.
68. *Булатов А. В., Кутаевогородский А. Н., Летучая А. В. и др.*//Изв. АН СССР. Сер. хим. 1981. С. 922.
69. *Bulatov A. V., Khidekel M. L., Egorochkin A. N. et al.*//Trans. Metal Chem. 1983. V. 8. P. 289.
70. *Carter O. L., McPhail A. T., Sim G. A.*//J. Chem. Soc. A. 1966. P. 822.
71. *Ito K.*//Inorg. Chem. 1983. V. 22. P. 2872.
72. *Ito K., Iwamoto F., Yamamoto Y.*//Bull. Chem. Soc. Japan. 1982. V. 55. P. 3190.
73. *Shibaeva R. P., Rosenberg L. P., Lobkovskaya R. M. et al.*//J. Organometal. Chem. 1981. V. 220. P. 271.
74. *Baker E. N., Hall D., Waters T. N.*//J. Chem. Soc. A. 1970. P. 400.
75. *Otsuka S., Nakamura N., Tatsuno Y., Miki M.*//J. Amer. Chem. Soc. 1972. V. 94. P. 3761.
76. *Alper H., Paik H.-N.*//Nouv. J. Chim. 1978. V. 2. P. 245.
77. *Alper H., Gopal M.*//Chem. Commun. 1980. P. 821.
78. *Alper H., Damude L. C.*//Organometallics. 1982. V. 1. P. 579.
79. *Barrow M. G., Mills O. S.*//J. Chem. Soc. A. 1971. P. 864.
80. *Gustorf von E. K., Henry M. C., Sacher R. E., Dipietro C.*//Z. Naturforsch. 1966. B. 21b. S. 152.
81. *Watanabe Y., Mitsudo T., Yamashita Y., Takagami Y.*//Bull. Chem. Soc. Japan. 1975. V. 48. P. 1478.
82. *Yamashita Y., Mizushima K., Watanabe Y. et al.*//Chem. Commun. 1976. P. 670.
83. *Yamashita Y., Watanabe Y., Mitsudo T., Takegami Y.*//Tetrahedron Lett. 1976. P. 1585.
84. *Wade R. S., Halvin R., Castro C. E.*//J. Amer. Chem. Soc. 1969. V. 91. P. 7530.
85. *Ong J. H., Castro C. E.*//Ibid. 1977. V. 99. P. 6740.
86. *Cohen J. A., Caughey W. S.*//Biochem. 1968. V. 3. P. 636.
87. *Pizzotti M., Crotti C.*//J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1984. P. 735.
88. *Berman R. S., Kochi J. K.*//Inorg. Chem. 1980. V. 19. P. 248.
89. *Кондратьев С. И., Булатов А. В., Хидекель М. Л.*//Изв. АН СССР. Сер. хим. 1982. С. 463.
90. *Yano Y., Sakaguchi T., Nakasato M.*//J. Chem. Soc. Perkin Trans. II. 1984. V. 4. P. 595.
91. *Ogata M., Sugiyama S.*//Science (Japan). 1949. V. 19. P. 232.
92. *Kwiatek J., Mador J. L., Seyler J. K.*//J. Amer. Chem. Soc. 1962. V. 84. P. 304.
93. *Kwiatek J., Mador J. L., Seyler J. K.*//Adv. Chem. Ser. 1963. V. 37. P. 201.
94. Пат. 3205217 США//С. А. 1965. V. 63, 17978.
95. *Ohgo Y., Takeuchi S., Yoshimura Y.*//Bull. Chem. Soc. Japan 1971. V. 44. P. 283.
96. *Захариев А. И., Иванова В. И., Хидекель М. Л. и др.*//Сообщ. по кинетике и катализу. 1978. Т. 8. С. 195.
97. *Stepovska H., Tyrlik S., Hauke M.*//Inorg. chim. acta. 1980. V. 44. № 1. P. L69.
98. *Ivanova V., Stepovska H., Tyrlik S.*//React. Kinet. Catal. Lett. 1982. V. 20. P. 403.
99. *Tyrlik S., Kwiecinski A. I., Kawczynski A. L.*//Coll. Czech. Chem. Commun. 1981. V. 46. P. 1947.
100. *Datta M. C., Saha C. R., Sen D.*//J. Appl. Chem. Biotechnol. 1977. V. 27. P. 383.
101. *Datta M. C., Saha C. R., Sen D.*//J. Chem. Techn. Biotechnol. 1979. V. 29. P. 88.
102. *Назарова Н. М., Копытцев Ю. А., Щербаклова С. И., Фрейдлин Л. Х.* Изв. АН СССР. Сер. хим. 1981. С. 1500.
103. *Куш С. Д., Изакович Э. Н., Роцупкина О. С. и др.*//Изв. АН СССР. Сер. хим. 1981. С. 900.
104. *Banerjee T., Mondal T., Saha C. R.*//Chem. Ind. 1979. P. 212.
105. *Mondal T. K., Banerjee T. K., Sen D.*//Indian J. Chem. 1980. V. 19A. P. 846.
106. *Куш С. Д., Изакович Э. Н., Хидекель М. Л., Стрелец В. В.*//Изв. АН СССР. Сер. хим. 1981. С. 1500.
107. Пат. 3906045 США//РЖХим. 1976. 14Н265.
108. *Knifton J. F.*//J. Org. Chem. 1976. V. 41. P. 1200.
109. Пат. 3832401 США//РЖХим. 1975. 11Н211.
110. *Knifton J. F.*//Tetrahedron Lett. 1975. P. 2163.
111. Пат. 3903167 США//РЖХим. 1975. 15Н259.
112. Пат. 4169853 США//РЖХим. 1980. 7Н240.
113. *Bennett M. A., Huang T.-N., Turney T. W.*//Chem. Commun. 1979. P. 312.
114. *Абалева В. В., Хидекель М. Л.*//Изв. АН СССР. Сер. хим. 1969. С. 2087.
115. *Abley P., Jardine J., McQuillin F. J.*//J. Chem. Soc. C. 1971. P. 240.
116. *Kvintovich P., Heil B., Palagyi J., Marko L.*//J. Organometal. Chem. 1978. V. 148. P. 311.
117. *Kvintovich P., Heil B., Marko L.*//Inorganic Compounds Unusual Properties. II Chem. Symp. Washington, 1978; РЖХим. 1980. 11В982.
118. *McQuillin F. J., Jardine J.*//Chem. Commun. 1970. P. 626.

119. Love J. C., McQuillan F. J.//J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1973. P. 2509.
120. Лиламани Н. Г., Шашикала Н., Гайятри Г., Редди Г. К. Н.//Тез. докл. IV Междуна-  
дунар. симп. по гомогенному катализу. 1984. Т. 4. С. 94.
121. Halesha R., Raddy G. K. N., Sudhakar Rao S. P., Manohar H.//J. Organometal.  
Chem. 1983. V. 252. P. 231.
122. Белоусов В. М., Коренько Г. И., Кукушкин Ю. Н., Котегов К. В.//Докл. АН УССР.  
Сер. Б. 1979. Т. 12. С. 1011.
123. Belousov V. M., Korenyako G. I., Negomedzyanova O. M.//React. Kinet. Catal. Lett.  
1982. V. 21. P. 371.
124. Korenyako G. I., Negomedzyanova O. M., Belousov V. M.//Ibid. 1984. V. 24. P. 271.
125. Беренбюм А. С., Книжник А. Г., Мунд С. Л., Мусеев И. И.//Изв. АН СССР.  
Сер. хим. 1979. С. 2157.
126. Дорфман Я. А., Ляшенко Л. В.//Изв. АН КазССР. Сер. хим. 1976. № 1. С. 84.
127. Pittman C. U., Ryan R. C., McGee J., O'Connor J. P.//J. Organometal. Chem. 1979.  
V. 178. P. C 43.
128. Linarte L. P.//Acta cient. venez. 1973. V. 24. P. S2; РЖХим. 1974, 15Б1330.
129. Li J., Jiang J.//J. Mol. Catal. 1983. V. 19. P. 277.
130. Шарф В. З., Гуровец А. С., Крутий А. Н. и др.//Изв. АН СССР. Сер. хим. 1979.  
С. 2533.
131. Holy N. I.//Chem. Commun. 1978. P. 1074.
132. Baralt E., Holy N.//J. Org. Chem. 1984. V. 49. P. 2627.
133. Holy N. I.//Ibid. 1979. V. 44. P. 339.
134. Заявка 50-8324 Япония//РЖХим. 1979. 7Н305.
135. Заявка 51-136601 Япония//РЖХим. 1978. 1Н149.
136. Рассадкина Е. Н., Кухарева Т. Н., Рождественская И. Д., Калечиц И. В.//Кинетика  
и катализ. 1975. Т. 16. С. 1465.
137. А. с. 767089 СССР//Б. И. 1980. № 36.
138. Сичкарь Е. В., Телешов А. Т., Мардашев Ю. С., Нифантьев Э. Е.//Тезисы докл.  
IV Междуна-  
дунар. симп. по гомогенному катализу. 1984. Т. 4. С. 124.
139. Рассадкина Е. Н., Рождественская И. Д.//Кинетика и катализ. 1978. Т. 19. С. 793.
140. Khidekel M. L.//Chem. Rev. Soviet Sci. Rev. B. 1982. V. 4. P. 283.
141. Хидекель М. Л.//Проблемы кинетики и катализа. 1968. Т. 13. С. 126.
142. Хидекель М. Л. II сов.-франц. семинар по катализу. Киев, 1974. С. 191.
143. Хидекель М. Л., Вассерберг В. Э.//Журн. Всесоюз. хим. о-ва им. Д. И. Менделеева.  
1977. Т. 22. С. 73.
144. Тодожкова А. С., Чекрий П. С., Хидекель М. Л.//Изв. АН СССР. Сер. хим. 1975.  
С. 1684.
145. А. с. 495305 СССР//Б. И. 1975. № 46.
146. А. с. 520125 СССР//Б. И. 1976. № 25.
147. А. с. 567720 СССР//Б. И. 1977. № 29.
148. Иванова В. В., Раковский С. К., Георгиева В. В., Шопов Д. М.//Тезисы докл.  
IV Междуна-  
дунар. симп. по гомогенному катализу. 1984. Т. 4. С. 62.
149. А. с. 29186 НРБ//Б. И. НРБ. 1980. № 10.
150. Шебалдова А. Д., Сафронова Л. А., Хидекель М. Л.//Изв. АН СССР. Сер. хим.  
1980. С. 464.
151. Сафронова Л. А., Шебалдова А. Д., Хидекель М. Л.//Журн. общ. химии. 1984.  
Т. 54. С. 385.
152. Булатов А. В., Изакович Э. Н., Карклин Л. Н., Хидекель М. Л.//Изв. АН СССР.  
Сер. хим. 1981. С. 2032.
153. А. с. 578303 СССР//Б. И. 1977. № 40.
154. Булатов А. В., Раковски С. К., Георгиева В. В. и др.//Тез. докл. IV Междуна-  
дунар. симп. по гомогенному катализу. Л., 1984. Т. 4. С. 46.
155. А. с. 773039 СССР//Б. И. 1980. № 39.
156. А. с. 689718 СССР//Б. И. 1979. № 37.
157. Кондратьев С. И., Карпов В. В., Хидекель М. Л.//Изв. АН СССР. Сер. хим. 1981.  
С. 206.
158. А. с. 760995 СССР//Б. И. 1980. № 33.
159. А. с. 690006 СССР//Б. И. 1979. № 37.
160. Swenwick M. G., Water W. A.//Chem. Commun. 1970. P. 63.
161. Weill C. E., Panson G. S.//J. Org. Chem. 1956. V. 21. P. 803.
162. Сальникова Е. Н., Хидекель М. Л.//Изв. АН СССР. Сер. хим. 1967. С. 223.
163. Сальникова Е. Н., Зеленин С. Л., Хидекель М. Л.//Журн. общ. химии. 1969. Т. 39.  
С. 2738.
164. Das P. K., De A. K.//J. Indian Chem. Soc. 1979. V. 56. P. 562.
165. Brearley A. F., Gott H., Hill H. A. O. et al.//J. Chem. Soc. A. 1971. P. 4.
166. Avar G., Kisch H.//Monatsh. Chem. 1978. V. 109. P. 89.
167. Whitlock H. W., Bower B. K.//Tetrahedron Lett. 1965. V. 52. P. 4827.
168. Vlcek A. A., Rusina A.//Proc. Chem. Soc. 1961. P. 161.
169. Satoh T., Suzuki S., Suzuki Y. et al.//Tetrahedron Lett. 1969. P. 4555.
170. Satoh T., Suzuki S., Kikuchi T., Okada T.//Chem. Ind. 1970. P. 1626.
171. Hanaya K., Muramatsu T., Kudo H., Chow Y. L.//J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1979.  
P. 2409.
172. Alper H., Hashen K.//J. Amer. Chem. Soc. 1981. V. 103. P. 6514.
173. Hanaya K., Fujita N., Kudo H.//Chem. Ind. 1973. P. 794.
174. Joubinoux B., Chanot J. J., Canbere P.//J. Organometal. Chem. 1975. V. 88. P. 64.
175. Gillard R. D., Wilkinson G.//J. Chem. Soc. 1963 P. 3594.



176. Пат. 441179. Германия. 1925.
177. *Takesada M., Wakamatsu H.*//Bull. Chem. Soc. Japan. 1970. V. 43. P. 2192.
178. *Murahashi S., Morie S.*//Ibid. 1960. V. 33. P. 78.
179. *Wender I., Greenfield H., Mellin S., Orchin M.*//J. Amer. Chem. Soc. 1952. V. 74. P. 4079.
180. *Cole T., Pamage R., Cann K., Pettit R.*//Ibid. 1952. V. 74. P. 4079.
181. *L'Eplattenier F., Matthys P., Calderazzo M.*//Inorg. Chem. 1970. V. 9. P. 342.
182. *Ozaki S.*//Chem. Rev. 1972. V. 72. P. 457.
183. *Cenini S., Pizzotti M., Crotti C. et al.*//Chem. Commun. 1983. P. 1286.
184. *Watanabe Y., Tsuji J., Takauchi R.*//Bull. Chem. Soc. Japan. 1984. V. 57. P. 3011.
185. *Iqbal A. F. M.*//Chem. techn. 1974. V. 9. P. 566.
186. *Ryan R. C., Wilemon G. M., Dalsanto M. P., Pittman C. U.*//J. Mol. Catal. 1979. V. 5. P. 319.
187. *Kaneda K., Hiraki M., Imanaka T., Teranishi S.*//Ibid. 1981. V. 12. P. 385.
188. *Alessio E., Zassinovich G., Mestroni G.*//Ibid. 1983. V. 18. P. 113.
189. *Alessio E., Vinzi F., Mestroni G.*//Ibid. 1984. V. 22. P. 327.
190. *Cann K., Cole T., Selegier W., Pettit R.*//J. Amer. Chem. Soc. 1980. V. 100. P. 3969.
191. *Iqbal A. F.*//Tetrahedron Lett. 1971. V. 37. P. 3385.
192. *Watanabe Y., Tsuji J., Ohsumi T., Takeuchi R.*//Ibid. 1983. V. 24. P. 4121.
193. *Watanabe Y., Tsuji J., Ohsumi T., Takeuchi R.*//Bull. Chem. Soc. Japan. 1984. V. 57. P. 2867.
194. *Okano T., Fujiwara K., Konishi H., Kiji J.*//Chem. Lett. 1981. P. 1083.
195. *Минков А. И., Еременко Н. К., Ефимов О. А.*//Тез. докл. IV Междунар. симп. по гомогенному катализу. 1984. Т. 4. С. 103.
196. *Watanabe Y., Tsuji J., Susuki N.*//Chem. Lett. 1981. P. 1067.
197. *Watanabe Y., Tsuji J., Shida J.*//Bull. Chem. Soc. Japan. 1984. V. 57. P. 2435.
198. *Boyle W. J., Mares F.*//Organometallics. 1982. V. 1. P. 1003.
199. *Lion K. F., Cheng C. H.*//J. Org. Chem. 1982. V. 47. P. 3018.
200. *Mestroni G., Zassinovich G., del Bianco C., Camus A.*//J. Mol. Catal. 1983. V. 18. P. 33.
201. *Kiese M.*//Pharmacol. Rev. 1966. V. 18. P. 1091.
202. *Rauth A. M.*//Int. J. Radiat. Oncol. Biol. Phys. 1984. V. 10. P. 1293.
203. *Kato R., Oshima T., Takanaoka A.*//Mol. Pharmacol. 1969. V. 5. P. 487.
204. *Williams R. T.* Detoxication Mechanisms. L.: Chapman and Hill, 1959. P. 410.
205. *Mori M., Kudo J., Nunozaawa T. et al.*//Chem. Pharm. Bull. 1985. V. 33. P. 327.
206. *Венцлет Ж., Ван-Эттен В.*//Химия нитро- и нитрозогрупп//Под ред. Фойера Г. М.: Мир, 1973. Т. 2. С. 204.
207. *Ito N., Hiasa J., Marigami C.*//Cancer Res. 1969. V. 29. P. 1137.
208. *Cardy R. H.*//J. Natl. Cancer Inst. 1979. V. 62. P. 1107.
209. *Давиденко Т. И., Котляр И. И., Бельнская И. А.*//Хим.-фармацевт. журн. 1984. Т. 18. С. 467.
210. *Adamson R. H., Dixon R. L., Franeis F. L., Rall D. P.*//Proc. Natl. Acad. Sci. USA. 1965. V. 54. P. 1386.
211. *Buhler D. P., Rasmusson M. E.*//Arch. Biochem. Biophys. 1968. V. 103. P. 582.
212. *Nambaru S., Yamda T.*//J. Pharm. Soc. Japan. 1978. V. 98. P. 17.
213. *Yoshida Y., Kumaoka H., Akagi M.*//Chem. Pharmacol. Bull. 1968. V. 16. P. 2324.
214. *Morita M., Feller D. R., Gillette J. R.*//Biochem. Pharmacol. 1971. V. 20. P. 217.
215. *Kato R., Takahashi A., Oshima T.*//Ibid. 1970. V. 19. P. 45.
216. *Малер Г., Кордес Ю.*//Основы биологической химии. М.: Мир, 1970. С. 326, 379.
217. *Лухтенштейн Г. И.*//Многоядерные окислительно-восстановительные металлоферменты. М.: Наука, 1979. С. 131.
218. *Kamm J. J., Gillette J. R.*//Life Sci. 1963. V. 4. P. 254.
219. *Gillette J. R., Kamm J. J., Sasame H. A.*//Mol. Pharmacol. 1968. V. 4. P. 541.
220. *Sasame H. A., Gillette J. R.*//Ibid. 1969. V. 5. P. 123.
221. *Otsuka S.*//J. Biochem. (Tokyo). 1961. V. 50. P. 85.
222. *Harada M., Omura T.*//Ibid. 1980. V. 87. P. 1539.
223. *Storey J. D. E.*//Biochem. J. 1965. V. 95. P. 201, 209.
224. *Isselbacher K. J., Chrabas M. F., Quinn R. C.*//J. Biol. Chem. 1962. V. 237. P. 3033.
225. *Tomlinson G. A., Yaffe S. Y.*//Biochem. J. 1966. V. 99. P. 507.
226. *Mori M., Mitsuhashi T., Miyahara T. et al.*//Toxicol. Appl. Pharmacol. 1984. V. 76. P. 105.
227. *Radcliffe B. C., Nicholas J. D.*//Biochim. biophys. acta. 1968. V. 153. P. 545.
228. *Kijima M., Nambu J., Endo T., Okawara M.*//J. Org. Chem. 1983. V. 48. P. 2407.
229. *Kijima M., Nambu J., Endo T., Okawara M.*//Ibid. 1984. V. 49. P. 1434.
230. *Wessels J. S.*//Biochem. biophys. acta. 1965. V. 109. P. 357.
231. *Imai H., Nishiguchi T., Fukuzumi T.*//J. Org. Chem. 1977. V. 42. P. 431.
232. *Imai H., Nishiguchi T., Fukuzumi T.*//Chem. Lett. 1976. P. 655.
233. *Ho T.-L.*//J. Org. Chem. 1977. V. 42. P. 3755.
234. *Watanabe Y., Ohta T., Tsuji J., Hiyoshi T.*//Bull. Chem. Soc. Japan. 1984. V. 57. P. 2440.
235. *Watanabe Y., Tsuji J., Kondo T., Takeuchi R.*//J. Org. Chem. 1984. V. 49. P. 4451.
236. *Nishida Y., Shimo H., Kida S.*//Chem. Commun. 1984. P. 1611.

Отделение Института химической физики  
АН СССР, Черноголовка