

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, дейтероводородный 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].

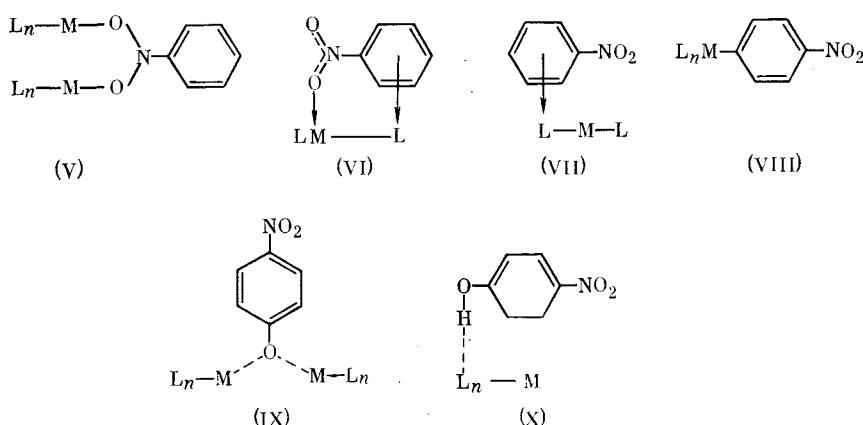
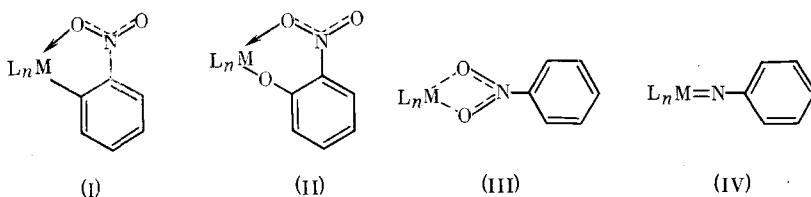
В настоящем обзоре обсуждаются реакции ароматических нитросоединений с координационными соединениями переходных металлов, а также каталитическое восстановление ароматических нитросоединений различными восстановителями.

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.

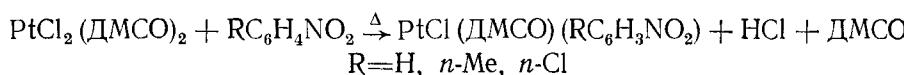
В последние несколько лет заметно возрос интерес к реакции ароматических нитросоединений с комплексами переходных металлов в связи с выяснением механизма катализического действия. В зависимости от иона-комплексообразователя, лиганда, условий реакции взаимодействие ароматических нитросоединений с комплексами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

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



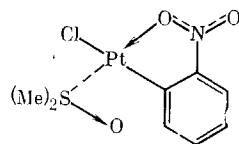
Условно указанные структуры можно разделить на две группы — в первой из них нитрогруппа связана с металлом, во второй — нитрогруппа не принимает участия в координации ароматического нитросоединения с металлом. Укажем, что мы не будем рассматривать взаимодействие координационных соединений с такими ароматическими 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:



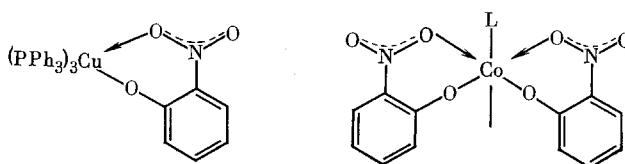
Атом платины имеет типичную для Pt(II) плоскоквадратную координацию и образует пятичлененный цикл с молекулой нитросоединения, в ко-

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

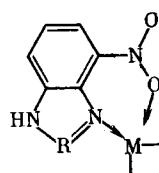


Методом спектроскопии резонансного комбинационного рассеяния света показано, что в нитробензольных растворах комплексов $\text{PtCl}_2(\text{DMCO})_2$, K_2PtCl_4 , $\text{Pt}\left(\text{O}=\text{C}(\text{Me})=\text{O}\right)_2$ осуществляется координация нитрогруппы с платиной [25].

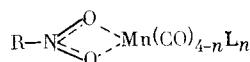
Комплексы типа (II) выделены для меди, кобальта и палладия [26–29]. Для них характерен шестичленный металлоцикл, причем атом металла связан с атомами кислорода нитро- и гидроксильной групп:



К этому же типу можно отнести комплексы 4(7)-нитробензимидазола с $\text{Ni}(\text{II})$, $\text{Cu}(\text{II})$, $\text{Zn}(\text{II})$, $\text{Cd}(\text{II})$, $\text{Hg}(\text{II})$, 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:

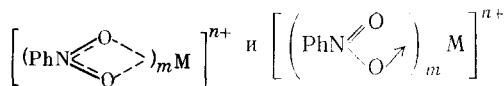


Фотолитическая или термическая реакция радикалов пентакарбонилмарганца с ароматическими нитросоединениями в присутствии PVC_3 изучена методом ЭПР [31]. На основании ЭПР-спектров стабильных парамагнитных частиц была предположена циклическая структура, в которой атом марганца является мостиком между двумя атомами кислорода нитрогруппы (тип (III))



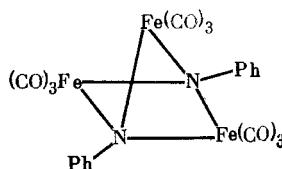
где R — *трет*-бутил, изопропил, фенил, 3,5-дихлорфенил, 2-тиенил, 3-тиенил. Реакция хлоридов переходных металлов $\text{Fe}(\text{III})$ [32], $\text{Co}(\text{II})$, $\text{Ni}(\text{II})$, $\text{Cu}(\text{II})$, $\text{Pd}(\text{II})$, $\text{Mn}(\text{II})$ [33] с SbCl_5 и ароматическим нитросоединением в аprotонном растворителе (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 $M(PhNO_2)_2(SbCl_6)_2$, а из соли Mn — комплекс $Mn(PhNO_2)_3(SbCl_6)_2$. На основании спектрального исследования комплексам 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 $Pd(acac)_2H(C_6H_5N=)$. Авторы предполагают координацию палладия с азотом нитрогруппы с образованием фенилнитренового комплекса.

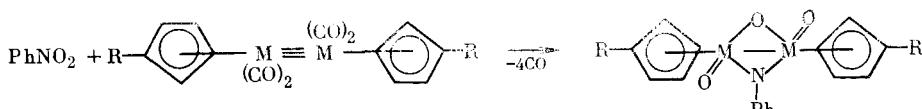
Изучено взаимодействие нитробензола с $Fe_3(CO)_{12}$ в бензole, содержащем метанол [35], или в смеси бензола, водной щелочи и катализатора межфазного переноса [36], приводящее к восстановлению нитробензола в анилин. Предложена схема восстановления, включающая образование промежуточных нитреновых комплексов железа. Выделено и охарактеризовано соединение



Авторы полагают, что реакционноспособной частицей является анион $HFe_3(CO)_{11}^-$. Показано, что ИК-спектры, подобные спектрам описанного выше комплекса, наблюдаются при добавлении нитробензола (нитрометана [37]) в атмосфере He или H_2 к аниону $HFe_3(CO)_{11}^-$ на ионообменной смоле [38]. Подобный механизм предполагается и в реакции нитробензола в тетрагидрофуране с кластерами титана, молибдена и железа состава $M_xC_4H_8$ ($x \geq 2$) [39].

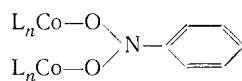
Исследование ЭПР-спектров продуктов взаимодействия $[Co(CN)_5]^{3-}$ и $[Co^{2+}(бис-салицилиденэтилендииминат)]$ (salen) с ароматическим нитросоединением [40–43] показало наличие свободного радикала или анион-радикала нитроксида кобальта, в котором есть связь кобальт — азот.

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 $Ru_3(CO)_{12}$ [44, 45] выделены нитреновые производные, для которых установлены структуры $Ru_3(CO)_{10}NPh$ и $Ru_3(CO)_9(NPh)_2$. Эти же комплексы можно получить и по реакции анилина или фенилизоцианата с карбонилом рутения. Описана реакция, в которой происходит полное декарбонилирование комплекса [46]:



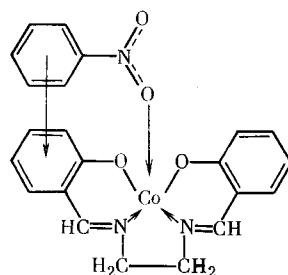
Выход составляет 40–46 %. Гидрирование продукта реакции в условиях межфазного переноса приводит к образованию ароматического амина с количественным выходом.

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)):



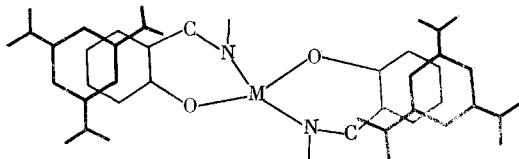
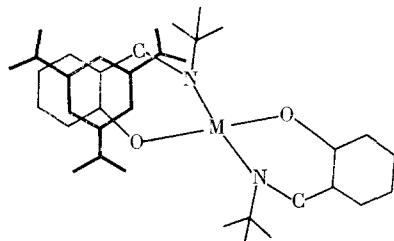
Таким образом, стабильные комплексы получаются при координации к атому металла обоих атомов кислорода нитрогруппы. При координации нитрогруппы посредством одного атома кислорода стабилизация комплексов достигается путем образования металлоцикла, включающего находящийся в *ортого*-положении к нитрогруппе атом углерода кольца или атом кислорода гидроксильной группы. Стабильны нитретновые 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 Co^{2+} (salen) с нитробензолом, в котором ароматическое кольцо нитробензола располагается над плоскостью лиганда, а кислород нитрогруппы связан с металлом (тип (VI)):

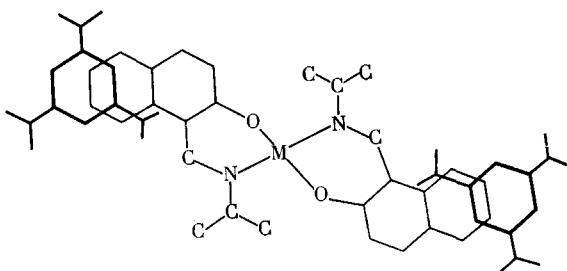


В комплексе *бис*-(N -*n*-нитрофенилсалицилальдиминат) $\text{Cu}(\text{II})$ · диоксан атом меди координирован четырьмя атомами (два кислорода, два азота) лигандов по хелатному типу, и два мономерных комплекса, связанные центром симметрии, образуют димер за счет сильной аксиальной связи $\text{Cu} \dots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

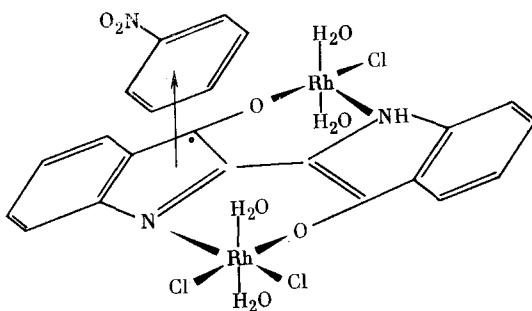
Ряд комплексов, содержащих высокосопряженные лиганды — порфирины, красители, *ортого*-оксихиноны, 8-оксихинолин — образуют с ароматическими нитросоединениями донорно-акцепторные комплексы, в которых нет связи металл — нитрогруппа (тип (VII)) («периферический механизм»). Методом ПМР изучили взаимодействие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



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) — индигосульфонат 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 π -орбиталей лиганда и нитробензола:



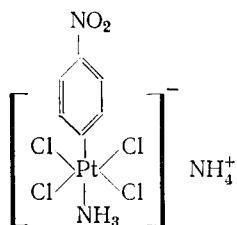
Образование молекулярных комплексов между нитробензолом и *бис*-ализаринатом меди(II) показано методом ПМР [68]. В молекулярном комплексе нитрогруппа ориентирована в сторону, противоположную от иона меди(II). Методом электронной спектроскопии испускания показано [69], что характер взаимодействия ализарина 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 *симметрического* 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.

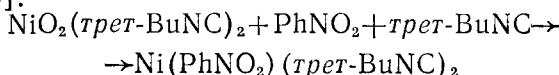
Специфическое взаимодействие «ион металла — нитробензол», которое осуществляется через водородную связь протонов NH—, обнаружено при изучении электропроводности $[\text{Co}(\text{acac})_2\text{диамин}]X$ в нитробензоле [71, 72]. Кроме того, в этой системе есть π — π -взаимодействие между бипиридильным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

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

Комpleксы типа (VIII) выделены из реакции нитробензола или *n*-нитротолуола с H_2PtCl_6 в $\text{CF}_3\text{COOH} - \text{H}_2\text{O}$. Получили два изомера *m*- и *n*-*o*-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 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 нитробензольный 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

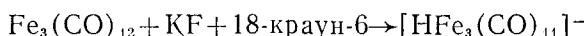
Таблица 1

Взаимодействие ароматических нитросоединений с комплексами переходных металлов

№ п/п	Ароматическое нитросоединение	Ион металла	Тип сочинений	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, α -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.

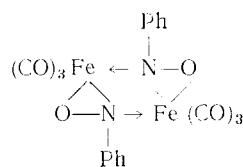
бензоле, гексане, тетрагидрофуране. В бензоле, содержащем метанол, перемешивание эквимолярного количества нитробензола и $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ приводит к образованию анилина [35]. Повысить скорость реакции на порядок удается при введении катализатора межфазного переноса [36]. В атмосфере СО продуктом 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



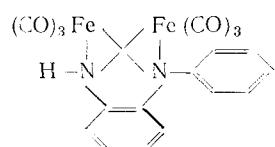
При действии $(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{NF}$ или $(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{NF} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ из пентакарбонилмарганца получали его анион, который восстанавливает нитротолуол и нитроанизол в соответствующие анилины в присутствии воды с выходом 52—88%. Соответствующее соединение кобальта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



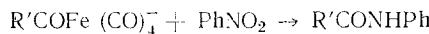
Мономерные или димерные комплексы железа образуются при восстановлении пентакарбонила железа под действием света или $^{60}\text{Co}-\gamma$ [80]. Указывается, что в других условиях 1 моль нитробензола может быть восстановлен 1 молем пентакарбонила железа в азоксибензол, а 1,4 моля — в азобензол с выходом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



Реакция $\text{KHFe}(\text{CO})_4$ с нитробензолом при комнатной температуре идет экзотермично, выделяется CO_2 , продуктом реакции является анилин [81]. Если добавить в реакционную среду броммагнийалкил- или броммагнийариламиды, продуктами реакции являются несимметричные N,N' -дизамещенные мочевины (выход 42–99 %) [82]:

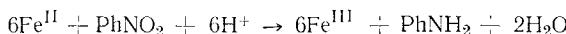


Предполагается, что сперва образуется карбамоилтетракарбонилферрат, который далее реагирует с ароматическим нитросоединением [83]. Взаимодействие ацилтетракарбонилферратов с нитробензолом [83] приводит к анилидам. Ферраты являются восстанавливающими и ацилирующими агентами:



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

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

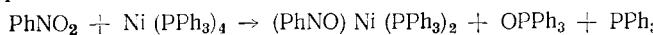


Скорость реакции уменьшается в ряду: тринитро > динитро > мононитро. При этом ароматические нитросоединения восстанавливаются в амины, выход которых значительно снижается при введении в ароматическое кольцо различных заместителей. Сравнение железопорфиринов с гемопротеинами показало, что последние обладают 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.

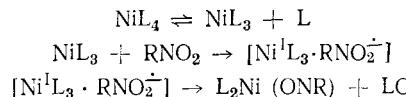
Интересно протекает реакция *o*-нитрофенола с $[\text{Ru}(\text{CO})_3(\text{PPh}_3)_2]$ (который является катализатором гидрирования ароматических нитросоединений [107]). Выделен комплекс рутения [87], в котором одна молекула нитрофенола связана с рутением через атом кислорода OH -группы, а другая трансформировалась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

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

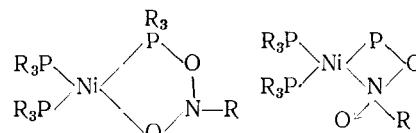
Комплексы никеля(0) также восстанавливают ароматические нитросоединения в нитрозопроизводные [88]; реакция протекает быстро в бензоле с резким изменением цвета:



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 NaBH_4 , образуется анион-радикал 3,4-дихлорнитробензола [89].

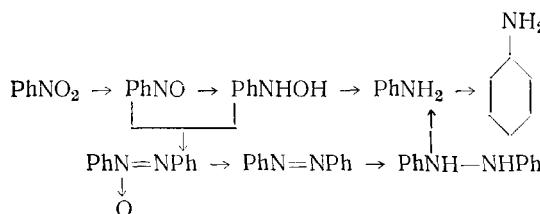
Металл-хелатированные флавины восстанавливают ароматическое нитросоединение, причем восстановительные свойства зависят от иона металла и повышаются в ряду $\text{Mn}(\text{II}) < \text{Zn}(\text{II}) < \text{Ni}(\text{II}) < \text{Co}(\text{II})$ [90].

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-комплексообразователя 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], нитробензол и *o*-нитроанизол — смесь азо- и гидразосоединений [93], а при повышенных давлениях H_2 — смесь амина и азосоединения [94]. Комpleксы 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-

Таблица 2

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 Al_2O_3	[77]
3	$\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$	<i>n</i> -Нитротолуол	<i>n</i> -толуидин	добавка тетрабутиламмонийфторида или $\text{KF} +$ краун-эфир	[78]
4	$\text{Mn}_2(\text{CO})_{16}$	»	»	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 RNH 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	$\text{Ir}(\text{XAK}) \cdot \text{NaBH}_4$	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.

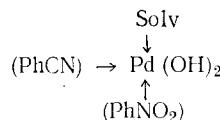
лоты с выходом 78% [95]. При восстановлении нитробензола в присутствии пентацианида кобальта скорость реакции зависит от концентрации OH^- и соотношения катализатор : субстрат; так, при отношении Со к нитробензолу меньше 1 реакция не идет. В водно-спиртовой среде с добавкой KOH продуктами реакции являются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

Более активными катализаторами являются кобалоксими 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 смесиmonoолефин — нитробензол последний гидрируется избирательно [98], а изопрен полностью ингибирует реакцию. Предполагается, что гидрирование протекает через промежуточный биядерный комплекс [99]. Присутствие более сильного основания (KOH, NaOH) необходимо для проявления каталитической активности комплекса $(\text{ДМГ})(\text{PPh}_3)\text{XCo}^{\text{I}} \cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} (\text{X}=\text{Cl}, \text{Br})$ [100]. При повышенных давлениях водорода реакция протекает и в отсутствие основания. В про-

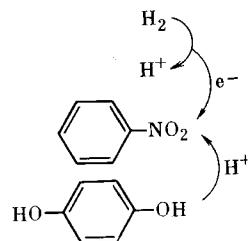
тивоположность предыдущей работе авторы [100] полагают, что гидрирование протекает через образование промежуточного фенилнитренового комплекса. Комплекс меди $\text{Cu}^{\text{I}}\text{Br}(\text{PPh}_3)_3$ активен в жестких условиях [101]. Продуктами гидрирования нитробензола являются анилин (79—75%), азобензол (5—10%), нитрозобензол (2—7%). Показано, что в атмосфере водорода исходный комплекс трансформируется в гидрированный $[\text{CuHBr}(\text{PPh}_3)_2]$, 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 PdL_2Cl_2 (где $\text{L} = \begin{array}{c} \text{N} \\ \diagup \\ \text{C} \\ \diagdown \\ \text{O} \end{array} \text{N}-\text{CH}_3$ [102],

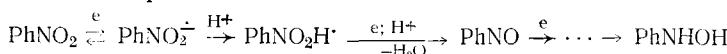
азобензол и пиридины [103]), обработанного NaBH_4 . Примесями могут быть гидразобензол [102] или азобензол [103]. Высокий выход анилина получен и на катализаторе $\text{Pd}(\text{PhCN})_2\text{Cl}_2$ [104]. При повышенных давлениях водорода выход анилина снижается до 65% [105]. В электронных и инфракрасных спектрах наблюдается появление новых полос при прибавлении нитробензола к комплексу, что авторы приписали промежуточному комплексу состава



Механизм восстановления нитробензола в аprotонном 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 H_2 к нитробензолу, а роль гидрохинона, вводимого в систему или образующегося при гидрировании хиона, состоит в переносе протона. Предполагается образование донорно-акцепторных комплексов нитробензола с гидрохиноном:

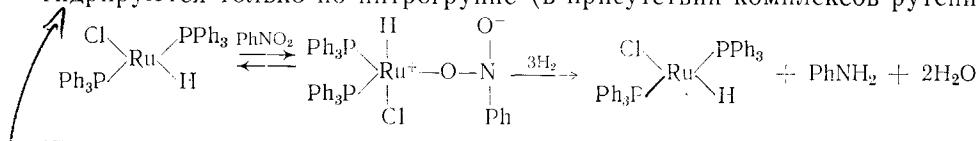


Восстановление нитробензола описывается схемой:



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 нитро соединением 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]. *ortho*-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 катализическую 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 Na_2CO_3 в изопропаноле; при 50° и 50 атм за 36 ч выход анилина достигает 38% [113].

Соединения титана(III), полученные восстановлением титана(IV) $\text{R}_n\text{Ti}^{IV}\text{Cl}_{4-n}$ (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 $\text{RhCd}(\text{PPh}_3)_3$ инертен при гидрировании ароматических нитросоединений. При добавлении в реакционную среду фосфина или амина нитробензол с невысокой скоростью (0,2–2,6 моля H_2 на моль Rh в мин) гидрируется в анилин [115–117]. В этих же условиях комплекс родия Rh (1,5-гексадиен) Cl_2 катализирует восстановление замещенных нитросоединений, причем для галогенпроизводных наблюдается значительное дегалогенирование [116]. Подробно изучен комплекс RhPy_3Cl_3 , который проявляет катализическую активность после обработки NaBH_4 в ДМФА [115, 118, 119]. Выделен промежуточный катализически активный комплекс $\text{Py}_2(\text{ДМФА})\text{RhCl}(\text{BH}_4)$. Отмечается, что со временем катализатор разрушается из-за восстановления лиганда — пиридина. Более стабильны биядерные комплексы родия с мостиковым азотным гетероциклом $[(\text{СOD})\text{ClRh}(\mu\text{N}-\text{N})\text{RhCl}(\text{СOD})]$, где СОД — 1,5-циклооктадиен, N — N'-бипиридил [120, 121]. После обработки NaBH_4 комплексы катализировали гидрирование нитрофенолов и нитробензойной кислоты. Активные частицы авторами не охарактеризованы.

В ряде работ изучали катализическую активность серусодержащих комплексов рения. При 95° и 1–40 атм H_2 нитробензол и *o*-нитротолуол гидрируются до соответствующих анилинов в присутствии комплексов с тиомочевиной 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 $\text{L}=\text{CS}(\text{NH}_2)_2$, Cl^- , H_2O , 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 $(\text{C}_6\text{H}_{12})_3\text{Pt}_3\text{Sn}_2\text{Cl}_6$ [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 γ -аминопропилсодержащем силикагеле [130], комплекс палладия с хлор-

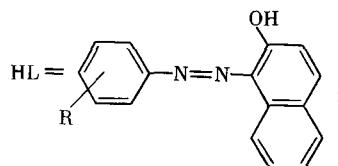
метилированным полистиролом, обработанным антракениловой кислотой [131—133], с полимерным носителем, содержащим оксимные группы [134, 135], с полимерными лигандами, содержащими NH-группы в полимерной цепи [136—138], и т. д. В основном продуктами реакции являются соответствующие анилины. Гидрирование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

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

В комплексах, включающих лиганды с разветвленной системой π -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 высокосопряженного 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 $Pt_2L_3(HL)Cl$ (где



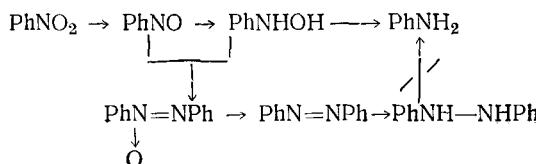
$R = H, 4\text{-Me}, 2,4\text{-(Me)}_2, 4\text{-SO}_3\text{Na}$; L — соответствующие бензолазонафтофлюты) [144—148] или PtQ_2 (где Q — *ортого*-оксихиноны) [149]. Меньшую селективность проявляют комплексы платины с азобензолами (выход N-фенилгидроксиламина 55%) [150]. Соответствующие комплексы палладия 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 *ортого*-оксихинонами [152], платины с *ортого*- γ -пироном и *ортого*-хиноном [103]. Восстановление динитробензолов до мононитропроизводных катализируется комплексами платины и палладия с *ортого*-оксихинонами [153, 154], а галогенинитробензолов — в соответствующие галогенилины (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 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 NaBH_4 в присутствии кобалоксима $\text{H}-\text{Co}(\text{ДМГ}-\text{H}_2)(\text{PPh}_3)$ в 50%-ном растворе спирта при нагревании наблюдали в работе [162]. Нитробензол количественно восстанавливается в смесь азобензола (30%), азоксибензола (60%) и анилина (10%). Эта же смесь получена в присутствии комплекса $\text{H}-\text{Co}(\text{ДМГ}-\text{H}_2)\text{Py}$ [151, 163]. В работе [164] восстанавливали нитробензол и продукты его неполного восстановления борогидридами натрия и калия в присутствии комплексов $\text{Co}(\text{III})$ — *бис*-гидрокобальта, кобальт-salen и комплекса кобальта с макроциклическим основанием Шиффа. Комплексы сравнивали с витамином B_{12} и его моделью — *бис*-диметилглиоксматным комплексом кобальта. Для изученных систем выявлены общие закономерности: ион Co^{3+} восстанавливается в Co^+ или гидрид Co^{3+} ; Co^{2+} слабо, а Co^+ или гидрид сильно взаимодействуют с субстратом. Реакция в основном протекает по прямому пути: нитробензол \rightarrow нитрозобензол \rightarrow фенилгидроксиламин \rightarrow 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 катализическая 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 $\text{Co}(\text{II})$. Вероятно, первой стадией является восстановление борогидридами щелочных металлов $\text{Co}(\text{II})$ до $\text{Co}(\text{I})$, который и является активной каталитической частицей. Состав продуктов сильно меняется в зависимости от природы лиганда и растворителя. Так, в метаноле в присутствии $\text{Co}(\text{II})$ — $\text{Co}(\text{ДМГ})_2$, CoCl_2 , $\text{Co}(\text{AcO})_2$ и др. получали гидразобензол и анилин [166], в присутствии комплекса $\text{Co}(\text{II})$ -мезопорфирина — фенилгидроксиламин (34%) и азоксибензол (35%) [167], а в присутствии комплексов $\text{Co}(\text{dipy})_3^+$ и $\text{Co}(\text{dipy})_3^{3+}$ — фенилгидроксиламин и анилин [168]. Оба последних комплекса кобальта быстро реагируют с борогидридом, образуя комплекс $\text{Co}(\text{I})$. Нитрильная группа восстанавливается быстрее нитрогруппы, что позволило авторам провести селективное восстановление *n*-нитробензопирена в *n*-нитрофенметиламин при —10° 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 $\text{Ni}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$ замещенные нитробензолы восстанавливаются в соответствующие анилины с выходом 80—88%.

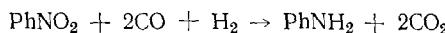
[173]. Резко изменяется селективность реакции, если использовать комплексы никеля, закрепленные на полимерах, содержащих на поверхности группы PPh_2 или CH_2PPh_2 — основным продуктом является азоксибензол (до 85 %) с примесью азобензола [174].

Комплексы родия(III), которые образуют гидриды, например, гидридохлортириэтилентетраамминародий(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

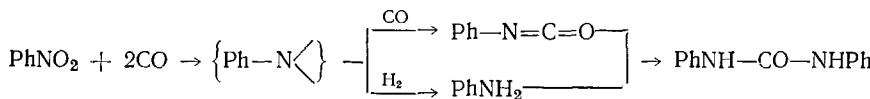
Хотя первое сообщение о восстановлении ароматических нитросоединений под действием $\text{CO} + \text{H}_2$ в присутствии пентакарбонила железа появилось в 1925 г. [176], работы в этой области начались значительно позже. Практически во всех исследованиях показано, что катализическую активность проявляют карбонилы переходных металлов. Комплексы $\text{Rh}_4(\text{CO})_{12}$ и $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ [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 %:



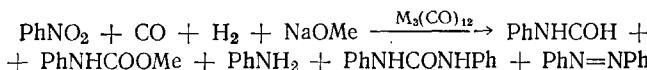
Побочным продуктом является дифенилмочевина (5—6 %).

В присутствии карбонила кобальта *n*-нитробензилового спирта 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 аминопродукта — 97 %. На низкую активность пентакарбонила железа указывается и в работе [181].

Активными катализаторами являются комплексы рутения(III) — додекакарбонилрутений, пентакарбонилрутений, *трис*-ацетилацетонаторутений. При отношении $\text{CO} : \text{H}_2 > 1$ среди продуктов обнаружена мочевина, и ее количество увеличивается при повышении количества CO в смеси. Предполагается, что промежуточным продуктом является фенилнитривинильный комплекс [181]:



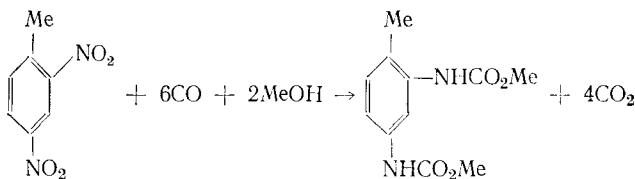
Введение в реакционную среду метилата натрия изменяет ход реакции:



где $\text{M} = \text{Fe, Ru}$; основными продуктами в присутствии карбонила рутения являются PhNHCOH и PhNH_2 , а карбонила железа — PhNHCOOMe и PhNHCONHPh .

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

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



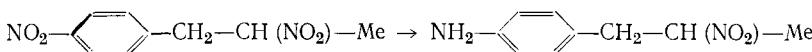
В отсутствие соли тетраалкиламмония главный продукт — анилин. Соответствующие соединения железа неактивны. Предполагается, что реакция протекает через образование нитренового производного рутения $\text{Ru}_3(\text{CO})_{10}\text{NPh}$. Такие же закономерности наблюдаются при проведении реакции в присутствии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

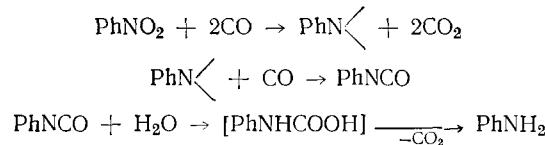


Изучение роли аминов [187] привело к выводу, что ускорение реакции может быть следствием образования более активной частицы, включающей лиганд — амин. Наиболее оптимальной является система $\text{Rh}_6(\text{CO})_{16}$ — γ -аминопирдин, которая позволяет проводить восстановление нитробензола в мягких условиях (80° , давление 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 $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ удается 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° и давлении 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 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.

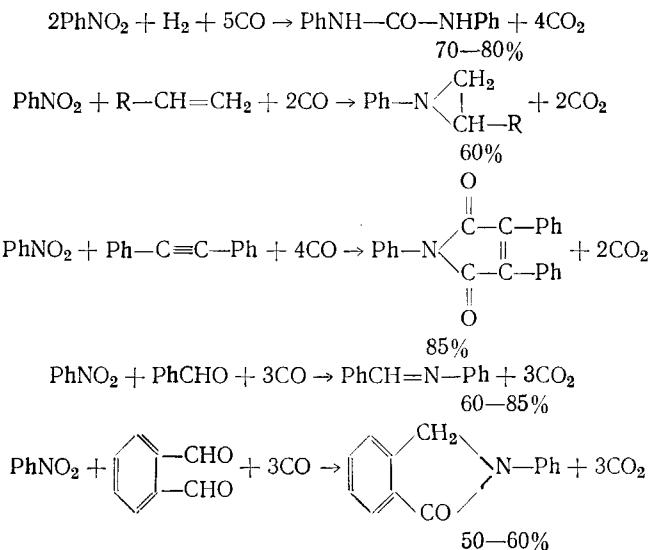
При 80° и давлении CO 60 атм активен комплекс платины $\text{PtCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ в присутствии кислот Льюиса ZnCl_2 , SnCl_2 , SnCl_4 и др., причем наибольшая скорость наблюдается при введении SnCl_4 [192]. Выход анилина снижается при понижении температуры или замене смеси $\text{CO} + \text{H}_2\text{O}$ на водород. Реакция проходит постадийно, кислота Льюиса необходима на второй стадии [193]:



Зависимость выхода анилина от начального давления CO отмечалась для ионного комплекса рутения $[\text{Ru}(\text{СОД})\text{Py}_3](\text{BPh}_4)_2$. 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*-амиробифенил 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 трифенилfosфина [195].

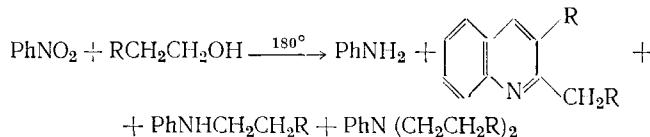
В заключение опишем системы, в которых вода может быть заменена на непредельные соединения. В присутствии $\text{Rh}_6(\text{CO})_{16}$ с высокой эффективностью можно осуществить следующие реакции [185]:



6. Восстановление спиртами

Известно немного работ, где восстановителями ароматических нитро-соединений 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 катализически 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 эквимолярных 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 ирида $\text{Ir}^{\text{I}}(\text{X})(\text{CH}_2=\text{CH}_2)_2\text{Cl}$, 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-дифенилбипиридилом 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 ароматических 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.

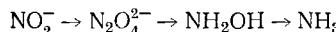
Показано, что восстанавливающая активность локализована как в растворимой (цитозоле), так и в микросомальной фракциях, причем донорами электронов являются НАДФ и НАДФ- H_2 (никотинамидадениндинуклеотидфосфат и его восстановленная форма). Восстановление в цитозоле катализируется ксантинооксидазой [212—214] или ДТ-диафразой [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- H_2 -цитохром-*c*-редуктазой, выделенной из микросомов, в присутствии флавинадениндинуклеотида [213, 218]. Восстанавливающей способностью обладает и цитохром Р-450 [219—220] или цитохром *b*, в присутствии НАДФ-цитохром-*b*₅-редуктазы [221]. В более поздних работах установлено, что для восстановления нитробензола в анилин необходимы оба микросомальных компонента — НАДФ- H_2 -цитохром-Р-450-редуктаза и цитохром Р-450 [222]. Редуктаза катализирует первую стадию восстановления нитрогруппы, а для восстановления промежуточного арилгидроксиламина необходимы оба компонента. Те же закономерно-

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

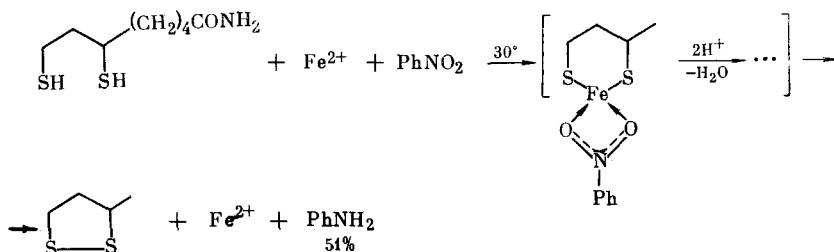
Отмечена высокая активность ферментной системы из трех протеиновых компонентов — цитохрома *b*₅, НАДФ-цитохром-*b*₅-редуктазы и неизвестного протеинового фактора [221]. Необходимость присутствия нескольких ферментов подчеркивается и в [223—225]. При работе с микросомальными ферментами из гомогената печени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

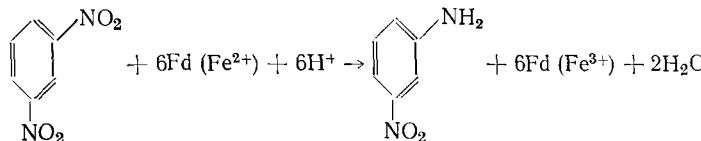
CH_3	OCH_3	NH_2	CN	COCH_3	OCOCH_3	Cl
35	73	77	94	90	66	58

б) для *o*-замещенных ароматических нитросоединений:

COCH_3	CHO	OCH_3	NH_2	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]:



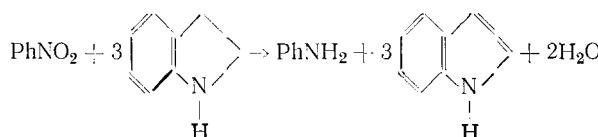
где Fd(Fe²⁺) — восстановленная форма ферредоксина, который в этой

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

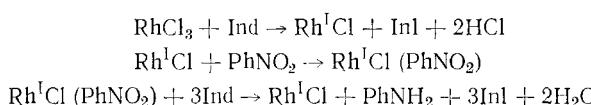
Из приведенных в этой главе данных видно, что ферментативное восстановление ароматических нитросоединений проходит так же, как и восстановление комплексными соединениями переходных металлов. Особенностью является то, что ферментные системы — это, в основном, кластеры железа и молибдена, связанные с серой.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

V. 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, тетрагидроиндолин, 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, Inl — индол.

Осуществить прямой синтез анилидов $\text{RCO}(\text{Ph})\text{NH}_2$ из ароматического нитросоединения и органических кислот 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, OH , $\text{C}=\text{O}$, OCH_3 , COOH , NH_2 , 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 CO [235]:



Здесь 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. Клоев М. В., Хидекель М. Л.//Успехи химии. 1980. Т. 49. С. 28.
2. Манов-Ювенский В. И., Нефедов Б. К.//Там же. 1981. Т. 59. С. 889.
3. Юффа А. Я., Лисичкин Г. В.//Там же. 1978. Т. 47. С. 1414.
4. Чепайкин Е. Г., Хидекель М. Л.//Координат. 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. Tyrlík 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., Janic D., Sucz P. B.//Helv. chim. acta. 1958. V. 41. P. 1023.
12. Меншуткин 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.//Координат. 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. неорган. 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., Путнин 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. Commununs. 1967. P. 1243.
38. Effa J., Djibbaili B., Lieto J., Aune J. P.//Chem. Commununs. 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. Commununs. 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. Tyrlík S., Kwiecinski M.//I Int. Summer School on Metal Complexes Catalysis. Vroclaw, 1979. P. 102.
48. Das P. K., Das D., De A. K.//J. Indian Chem. Soc. 1979. V. 56. P. 651.
49. Шнурин 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. Chandrashekhar T. K., Krishnan V.//Bull. Soc. chim. France. 1984. V. 1. P. 42.
53. Chandrashekhar T. K., Krishnan V.//Canad. J. Chem. 1984. V. 62. P. 475.
54. Chandrashekhar 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., Китайгородский 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., Hatwin 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. *Захареев А. И., Иванова В. И., Хидекель М. Л. и др.*//Сообщ. по кинетике и катализу. 1978. Т. 8. С. 195.
97. *Stepovska H., Tyrlík S., Hauke M.*//Inorg. chim. acta. 1980. V. 44. № 1. P. L69.
98. *Ivanova V., Stepovska H., Tyrlík S.*//React. Kinet. Catal. Lett. 1982. V. 20. P. 403.
99. *Tyrlík S., Kwieciński A. L., Kawczyński 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. Technol. Biotechnol. 1979. V. 29. P. 88.
102. *Назарова Н. М., Коньтицев Ю. А., Щербакова С. И., Фрейдлин Л. Х.* Изв. АН СССР. Сер. хим. 1981. С. 1500.
103. *Куц С. Д., Изакович Э. Н., Рощупкина 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. *Куц 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. *Абзялева 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. 11Б982.
118. *McQuillin F. J., Jardine J.*//Chem. Commun. 1970. P. 626.

119. Love J. C., McQuillin F. J./J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1973. P. 2509.
120. Лиламани И. Г., Шашикала Н., Гайятри Г., Редди Г. К. Н./Тез. докл. IV Междунар. 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., Кореняко 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. Беренблюм 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. 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., Крутый А. Н. и др./Изв. АН СССР. Сер. хим. 1979. С. 2533.
131. Holy N. L./Chem. Communns. 1978. P. 1074.
132. Baralt E., Holy N./J. Org. Chem. 1984. V. 49. P. 2627.
133. Holy N. L./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. Сичкар Е. В., Телешов А. Т., Мардашев Ю. С., Нифантьев Э. Е./Тезисы докл. IV Междунар. 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. И 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. Тодоржокова 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 Междунар. симп. по гомогенному катализу. 1984. Т. 4. С. 62.
149. А. с. 29186 НРБ//Б. И. НРБ. 1980. № 10.
150. Шебалдова А. Д., Сафонова Л. А., Хидекель М. Л./Изв. АН СССР. Сер. хим. 1980. С. 464.
151. Сафонова Л. А., Шебалдова А. Д., Хидекель М. Л./Журн. общ. химии. 1984. Т. 54. С. 385.
152. Булатов А. В., Изакович Э. Н., Карклинь 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., Раковский С. К., Георгиева В. В. и др./Тез. докл. IV Междунар. симп. по гомогенному катализу. Л., 1984. Т. 4. С. 46.
155. А. с. 772039 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. Communns. 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., Cho Y. I./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., Canbère 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., Meltin 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., Oshumi T., Takeuchi R.//Ibid. 1983. V. 24. P. 4121.
193. Watanabe Y., Tsuji J., Oshumi 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., Takanaka 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., Nunozawa T. et al.//Chem. Pharm. Bull. 1985. V. 33. P. 327.
206. Венделет Ж., Ван-Эттен В.//Химия интровер- 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. Даевиденко Т. И., Котляр И. И., Беленъкая Н. 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., Rasmussen M. E.//Arch. Biochem. Biophys. 1968. V. 103. P. 582.
212. Nambaru S., Yamada 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. Молер Г., Кордес Ю.//Основы биологической химии. М.: Мир, 1970. С. 326, 379.
217. Лихтенштейн 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.//Biochim. 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.