

От фиксации CO₂ к равносудественным реакциям кислотно-основного и окислительно-восстановительного катализа

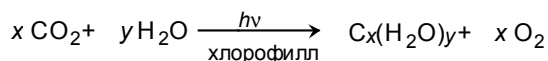
К. П. Бутин, Т. В. Магдесиева

КИМ ПЕТРОВИЧ БУТИН — доктор химических наук, профессор, заведующий лабораторией теории и механизма органических реакций кафедры органической химии Химического факультета МГУ им. М. В. Ломоносова. Область научных интересов: механизмы органических и неорганических реакций, электрохимия, металлоорганическая химия, металлоферменты.

ТАТЬЯНА ВЛАДИМИРОВНА МАГДЕСИЕВА — кандидат химических наук, доцент кафедры органической химии Химического факультета МГУ им. М. В. Ломоносова. Область научных интересов: электрохимически активируемые реакции с участием металлоорганических соединений.

119899 Москва, Ленинские горы, МГУ им. М. В. Ломоносова, тел. (095)939-30-65, факс (095)939-55-46,
E-mail butin@org.chem.msu.su, tvm@org.chem.msu.su

Углекислый газ продуцируется в результате жизнедеятельности живых организмов (животных и человека). Как известно, избыток этого газа в атмосфере крайне нежелателен, он может служить причиной “парникового эффекта” и глобального потепления климата на Земле. Природа создала эффективные механизмы связывания CO₂. Рядом с животными сосуществуют растения, которые способны поглощать углекислый газ в процессе фотосинтеза. Фотосинтез представляет собой сложный химический процесс, включающий большое число фотофизических и фотохимических превращений и начинающийся с поглощения солнечной энергии растительным пигментом хлорофиллом. В конечном счете из CO₂ и воды образуются углеводы и кислород:



Принцип симбиоза довольно широко используется Природой для поддержания постоянства химического состава окружающей среды. Например, молекулярный водород — важный интермедиат в процессах деградации органической материи (углеводов, липидов, нуклеиновых кислот, протеинов), осуществляемой при жизнедеятельности анаэробных бактерий в бескислородных ареалах (морских отложениях, влажных почвах, желудочно-кишечном тракте животных и др.), тут же потребляется рядом живущими ацетогенными, сульфатвосстанавливающими и нитрат-восстанавливающими бактериями. За один год глобально образуется и потребляется около 200 млн. тонн H₂, так что в большинстве анаэробных ареалов парциальное давление водорода очень низкое (1—10 Па, или (8—80)·10⁻³ мм рт. ст.) [1].

Для поддержания экологического равновесия необходимо, чтобы *лимитирующей стадией глобального процесса кругооборота углекислого газа было его образование, а не потребление*. Однако повседневная индустриальная и бытовая деятельность человека, особенно в последние несколько десятилетий, привела к тому, что медленной стадией стало потребление, а не

образование CO₂. Природа не справляется с поддержанием допустимых концентраций CO₂ в атмосфере и человечество само вынуждено заняться этой проблемой. Одним из способов решения задачи быстрой утилизации лишнего CO₂ является его использование в качестве “строительного блока” для синтеза различных органических соединений.

Молекула диоксида углерода термодинамически относительно стабильна и кинетически довольно инертна, поэтому для осуществления химических превращений необходима ее предварительная активация. К настоящему времени известно много способов активации молекулы диоксида углерода. К основным из них можно отнести электрокаталитическое [2—5] и фотохимическое [3, 4] восстановление и координацию с комплексами переходных металлов [6—13], которые осуществляют связывание CO₂ в мягких условиях (комнатная температура и атмосферное давление) с образованием различных органических соединений: карбоновых кислот [9], алкиленкарбонатов [11], некоторых гетероциклов [14—16] и т.д. Реакции в суперкритических условиях, в которых жидкий CO₂ является одновременно и средой, и одним из основных реагентов, — относительно новое направление, которое активно развивается в последние годы. Примеры таких реакций описаны в [17—20].

В природе катализируемые ферментами процессы связывания CO₂ протекают в мягких условиях и с высокой селективностью. Уже стало обычным заимствовать у Природы некоторые ее принципы и использовать их в химическом синтезе (так называемые биомиметические методы [21—24]).

В обзорах [25, 26] рассмотрен механизм действия ферментов, участвующих в биохимических процессах переноса или связывания молекулы CO₂ — рибулозы, уреазы, фосфотриэстеразы, а также кофермента биотина (витамина H). Обращает на себя внимание тот факт, что общим в механизме действия NH-содержащих ферментов является промежуточное образование карбаматной группы N—COO⁻, осуществляемое при содействии основания В и ионов металлов M²⁺ (M = Mg, Zn) как кислот Льюиса (схема 1).

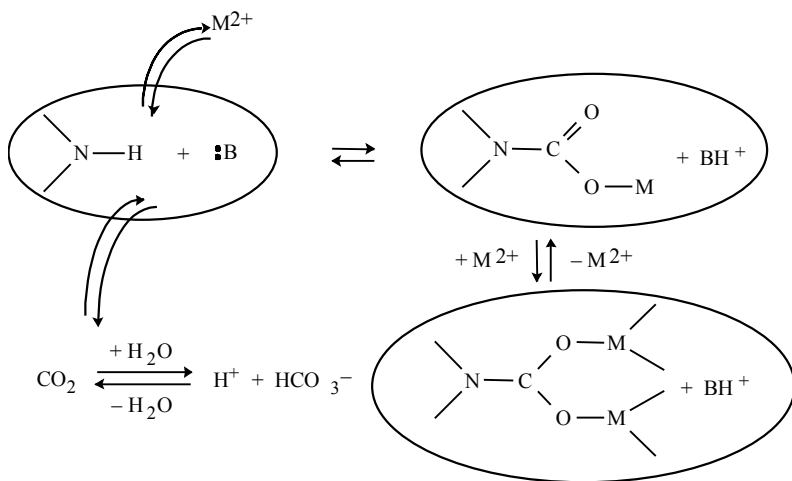


Схема 1

Отметим также, что при переносе CO_2 кровью часть его взаимодействует в эритроцитах с гемоглобином, образуя карбаминогемоглобин.

Образованию карбаматного фрагмента обычно предшествует или сопутствует отщепление протона от amino- или амидогруппы под действием основания, т.е. связывание CO_2 *in vivo* осуществляется нуклеофильными N^- -центрами. Например, аминогруппы биологически активных соединений, транспортирующие CO_2 , дают максимальную концентрацию карбаматов при высоких значениях pH (pH 7—8 для концевых аминогрупп протеинов, 9 и 10 для α - и ϵ -аминогрупп лизина, соответственно [27]).

Склонность CO_2 присоединяться к нуклеофильным центрам наблюдается также *in vitro*. Такими центрами могут быть свободные карбанионы, например, генерируемые электрохимически из восстановленных форм хелатных плоскокватратных комплексов переходных металлов (Ni, Pd, Co) [28—36]. На схеме 2 представлен каталитический цикл процесса образования эфиров карбоновых кислот для одного из биомиметиков — тетрафенилпорфиринового комплекса кобальта(II) [36].

Диоксид углерода легко присоединяется к металлоорганическим соединениям. Фиксации CO_2 карбанионами, входящими в состав реактивов Гриньяра, способствует электрофильное содействие ионами маг-

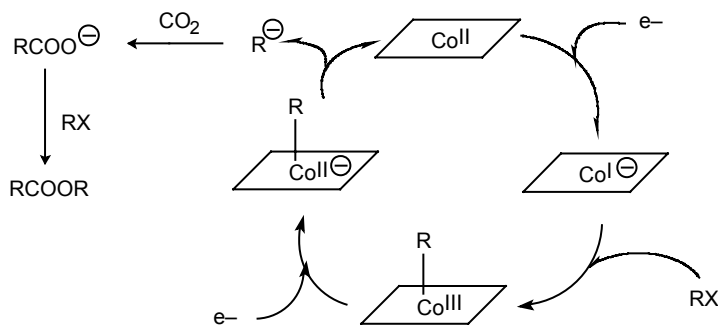
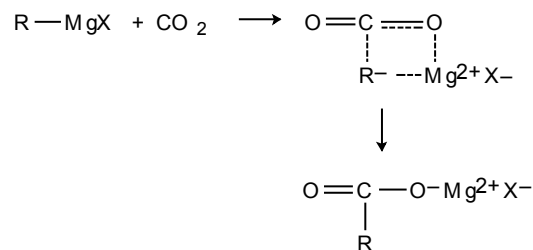
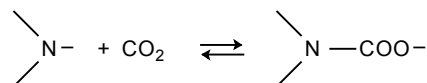
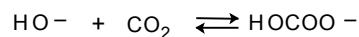


Схема 2

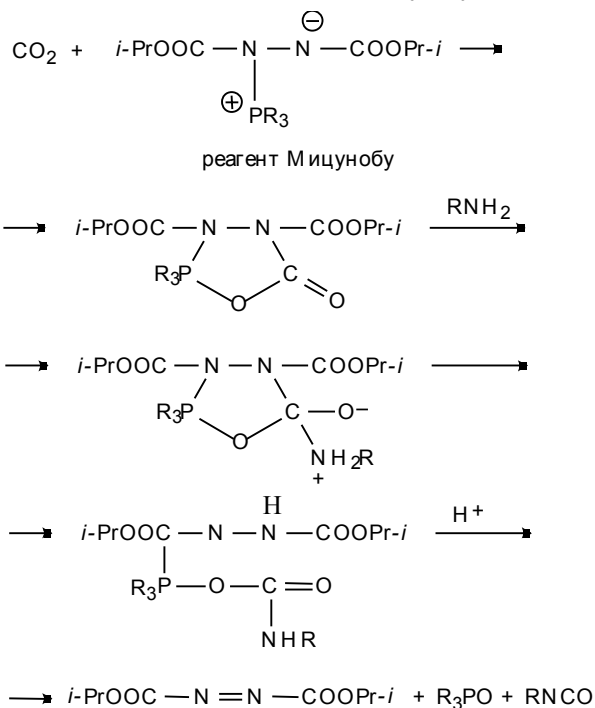
ния, координирующимися по атому кислорода (ср. со схемой 1):



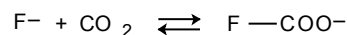
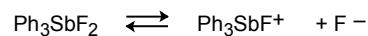
В основе ряда реакций диоксида углерода лежит взаимодействие CO_2 с O- и N-анионами [37].



Примером последней реакции, применяемой в синтетической органической химии, может служить образование изоцианатов с помощью реагентов Мицунобу [38]:



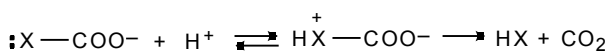
Вероятно, и фторид-ион способен связывать CO_2 [39]. В цитируемой работе была осуществлена каталитическая реакция образования циклических алкиленкарбонатов из CO_2 и эпоксидов при действии Ph_3SbF_2 в гексаметиламинотриамидофосфате как растворителе. Предполагается [39], что в начале реагент Ph_3SbF_2 диссоциирует с образованием фторид-иона, реагирующего затем с CO_2 :



Дальнейший перенос карбоксилатной группы от XCOO^- ($\text{X}=\text{C}, \text{N}, \text{O}, \text{F}$) к органическим субстратам может осуществляться лишь в том

случае, если связь X—C слабая, другими словами, если X — достаточно хороший нуклеофуг. При этом в случае простых алкильных карбанионов (X=C) диоксид углерода связывается необратимо и образуются стабильные карбоновые кислоты, поэтому алкильные карбанионы не могут быть эффективными переносчиками CO₂. Однако α- и β-кетокрбоновые кислоты (продукты связывания CO₂ карбонил-содержащими карбанионами) декарбоксилируются относительно легко. Так, в цикле лимонной кислоты легко происходит декарбоксилирование щавелевоуксусной кислоты до α-кетоглутаровой (самопроизвольно) и α-кетоглутаровой кислоты до сукцинил-КоА (при действии HSKoA) с выделением CO₂.

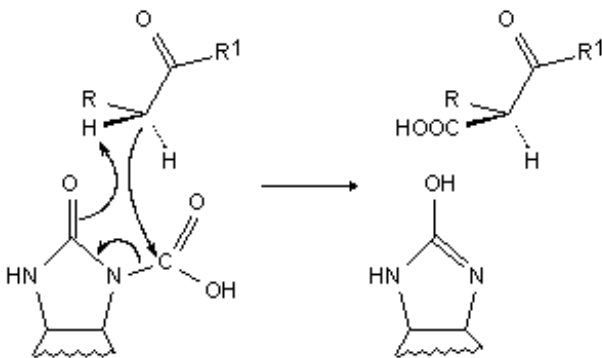
В случае N- и O- анионов образующиеся карбаматы или производные угольной кислоты XCOO⁻ имеют неподеленную пару электронов на атоме X, и перенос CO₂ сильно облегчается за счет координации этой пары с протоном (или с кислотами Льюиса, например с ионами Mg²⁺ или Zn²⁺), поскольку протонированные X⁻ (HX) становятся хорошими уходящими группами:



Связанная с X молекула CO₂ может быть перенесена или к электрофилам (например, эпоксидам), или к нуклеофилам (например, карбанионам карбонильных соединений). В первом случае CO₂ реагирует по кислородному центру, а во втором — по атому углерода. Так, карбоксибиотин обычно является переносчиком карбоксильной группы на частицы карбанионного характера [40] (схема 3).

Нами исследована реакция пропиленоксида и эпихлоргидрина с CO₂, которая катализируется электрохимически восстановленной формой дифталоцианиновых

Согласованный перенос карбоксила



Стадийный перенос карбоксила

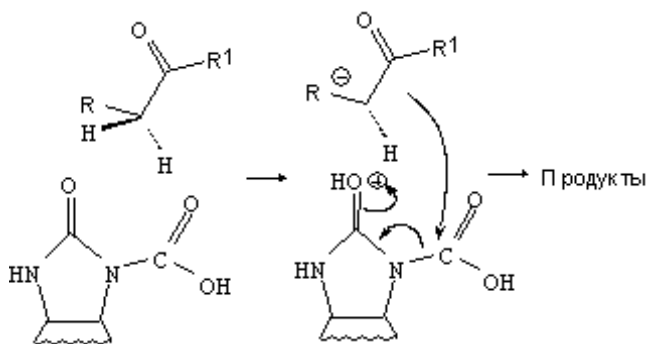
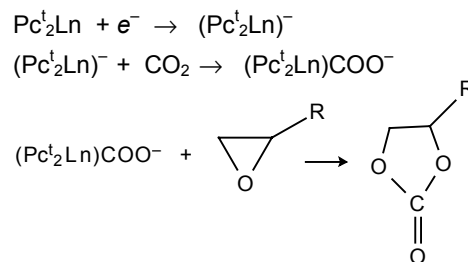


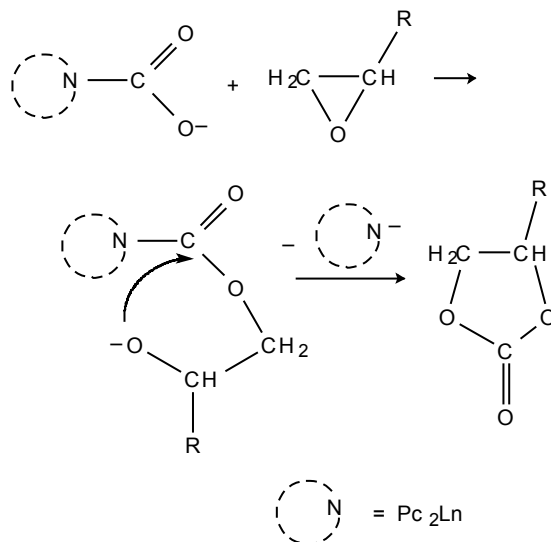
Схема 3

комплексов лантанидов, монофталоцианиновых комплексов переходных металлов, а также свободными фталоцианинами [41]. Реакция осуществляется при комнатной температуре и атмосферном давлении в ацетонитриле по следующей схеме:



Pc^t — фталоцианин с *трет*-бутильными заместителями

Было предположено, что в случае дифталоцианиновых комплексов координация CO₂ происходит по периферическому атому азота фталоцианинового кольца (координация по атому металла сильно затруднена по пространственным причинам) с образованием аниона А, аналогичного аниону карбаминной кислоты, который затем реагирует с эпоксидом как нуклеофил:



Аддукт А (Ln = Lu) достаточно устойчив, в ИК-спектре раствора восстановленного Pc₂Lu в ацетонитриле появляется полоса при 1640 см⁻¹, которая свидетельствует об образовании аниона, сходного с анионом карбаминной кислоты.

В условиях электрохимической активации для некоторых фталоцианинов удается достичь очень высокого каталитического эффекта — 10⁴—10⁵ моль продукта (алкиленкарбоната) на 1 моль катализатора.

В живых организмах переносчиком CO₂ на различные органические молекулы служит кофермент биотин. Можно заметить определенное сходство в присоединении CO₂ к фталоцианинам и к природному биотину. В обоих случаях образуется плоский N-анион, стабилизированный тетрапиррольным или амидным сопряжением. Образование относительно стабильных N-анионов очень важно: в этом случае анион может легко как связывать, так и отдавать CO₂. Кроме того, при ионизации геометрия молекулы как биотина, так и фталоцианина существенно не изменяется (все структуры плоские), поэтому процессы связывания и переноса CO₂ происходят кинетически быстро. Отличие между этими процессами со-

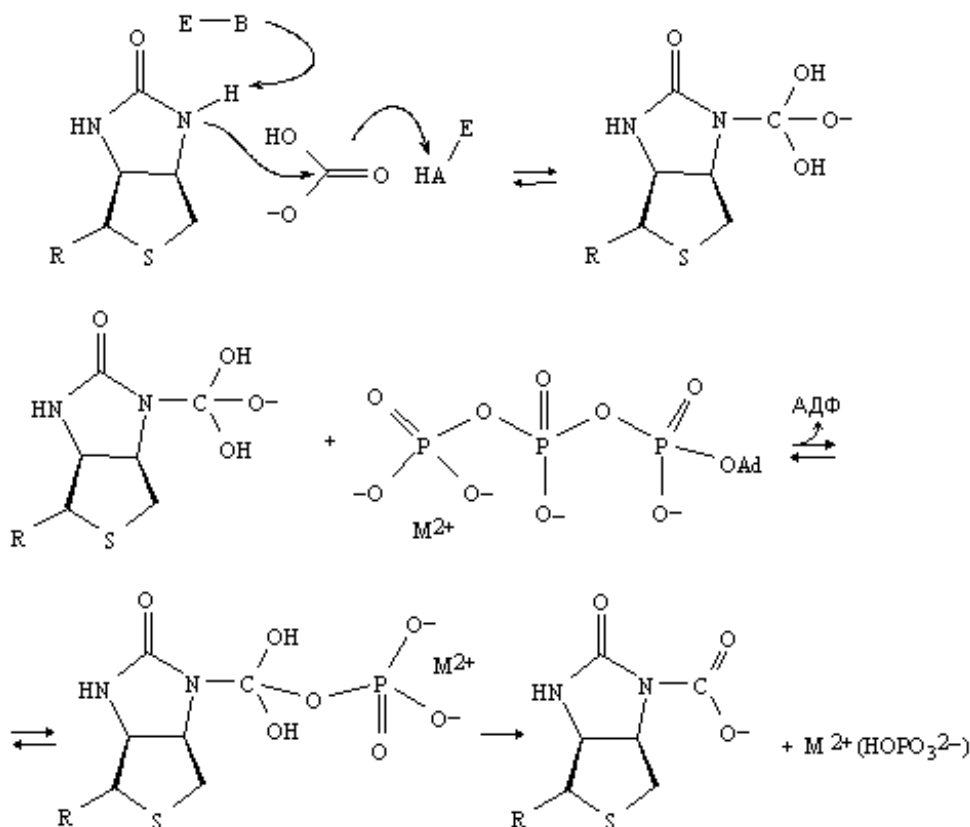


Схема 4

стоит в том, что анион фталоцианина образуется путем присоединения электрона, а в случае биотина — отщепления протона N—H-связи под действием основания E—B и с участием аденозинтрифосфата (схема 4) [26].

Интересно рассмотреть вопрос о том, может ли электрохимическое связывание CO₂ служить моделью связывания в биологических системах, где оно осуществляется путем переноса протона. При строгом подходе следует ответить “нет”. Тем не менее, на наш взгляд, имеется глубокая аналогия между этими двумя процессами. Аналогия состоит прежде всего в структурной общности интермедиатов, которые представляют собой стабилизированные за счет резонанса плоские N-анионы. Отличаются способы генерации этих анионов: кислотно-основной катализ в случае биотина и редокс-катализ в случае фталоцианина.

Надо сказать, что термин “биомиметический” часто применяется в довольно свободном смысле, чтобы обозначить “активность” той или иной исследовательской группы в области использования биологических идей и(или) биологических молекул для осуществления реакций, которые могут быть и небиологическими: или данная каталитическая система не реализуется в биологии, или вообще данный тип реакции не воспроизводится ни в каких живых организмах. Как отмечено в рецензии [42] на книгу по биомиметике в материаловедении, “...термин “биомиметический” в его строжайшем смысле неправильно передает характер исследования во многих публикациях. Многие работы, хотя и явно вдохновенные биологией (или, по крайней мере, завистью к биологии), непосредственно не подражают биологическим системам. Однако, несмотря на то, что биологическая связь может быть слабой, сильной движущей силой этих ис-

следований является именно биологическое вдохновение”.

Ключевые вопросы, которые необходимо поставить, в частности, в связи с проблемой фиксации CO₂, примерно следующие (ср. [42]):

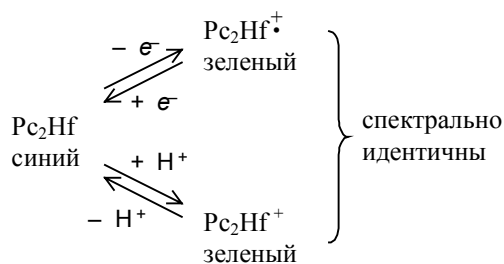
1. Какой механизм реализуется в биологических системах для связывания и переноса CO₂ на другие молекулы?
2. Каковы структуры небольших молекул (кофакторов), от которых зависит эффективность фиксации CO₂?
3. Насколько эти структуры похожи на структуры катализаторов, используемых для той же цели современной наукой?
4. Каковы основные физические и химические принципы, позволяющие Природе использовать именно данные катализаторы?
5. Может ли биология научить нас быстро и эффективно связывать CO₂?
6. Насколько приемлема и обоснована аналогия между кислотно-основным и окислительно-восстановительным катализом?

Некоторые из этих вопросов были рассмотрены выше в этой статье. Остановимся подробнее на последнем вопросе, который нам кажется достаточно важным, и приведем некоторые доводы в пользу аналогии между кислотно-основной и окислительно-восстановительной активацией молекул.

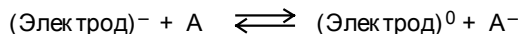
Согласно теории кислот и оснований М.И. Усановича, сформулированной еще в 1939 году [43], электрон яв-

* Цитируемая работа лишь вскользь касается отнесения редокс-реакций к разряду кислотно-основных взаимодействий и

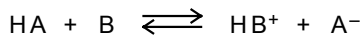
ляется простейшим *основанием*. Эта теория рассматривает переход электрона к молекуле (восстановление) или от молекулы (окисление), например с участием электрода, как кислотно-основное взаимодействие, т.е. как реакцию нейтрализации. В теории кислот и оснований Бренстеда нейтрализацией является переход протона (частицы с зарядом, противоположным заряду электрона) от кислоты к основанию. Такая точка зрения относительно электрохимических реакций отражена на схеме 5.



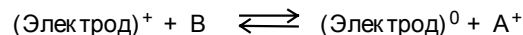
Нейтрализация акцептора электрона А по Усановичу



Нейтрализация основания В по Бренстеду



Нейтрализация донора электрона В по Усановичу



Нейтрализация кислоты HA⁺ по Бренстеду

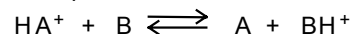
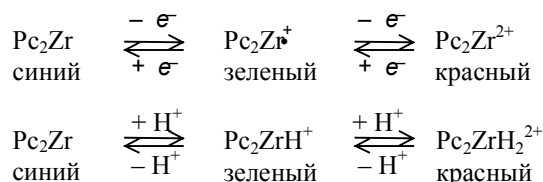


Схема 5

Существует множество экспериментальных результатов, подтверждающих такую аналогию, некоторые из них рассмотрены ниже.

Спектральная аналогия между окисленной и протонированной формами $\text{Pc}_2\text{Hf}^{\text{IV}}$ и $\text{Pc}_2\text{Zr}^{\text{IV}}$ наблюдалась в работе [46]. Эти комплексы имеют синюю окраску ($\lambda_{\text{макс}} \approx 640$ нм), которая при одноэлектронном их окислении переходит в зеленую ($\lambda_{\text{макс}} \approx 695$ нм). Толуольные растворы аддуктов, полученных при обработке Pc_2Hf неорганическими кислотами (H_2SO_4 , HClO_4 , HCl , HBr , H_3PO_4 , HBF_4), также имеют зеленую окраску и спектрально идентичны продуктам одноэлектронного окисления Pc_2Hf . Подобным образом Pc_2M ($\text{M} = \text{Hf}, \text{Zr}$) реагируют и с органическими кислотами. В растворах слабых кислот (CH_3COOH) или при низких концентрациях сильных кислот (CF_3COOH) исходная синяя форма переходит в зеленую, спектр которой полностью совпадает со спектром окисленной формы. Указанные спектральные изменения обратимы и при разбавлении полученных растворов водой или добавлении оснований (пиридина или триэтиламина) происходит обратное изменение спектра — количественная регенерация исходного комплекса:

При двухэлектронном окислении комплексов $\text{Pc}_2\text{Hf}^{\text{IV}}$ и $\text{Pc}_2\text{Zr}^{\text{IV}}$ образуются дикаатионы, имеющие красную окраску ($\lambda_{\text{макс}} \approx 500$ нм, наблюдаются также длинноволновые переходы). Красноокрашенные растворы также можно получить, например, при растворении $\text{Pc}_2\text{Hf}^{\text{IV}}$ или $\text{Pc}_2\text{Zr}^{\text{IV}}$ в чистой CF_3COOH (т.е. когда сильная кислота находится в избытке), но в чистой CH_3COOH всегда образуются только зеленые растворы. Таким образом, эти комплексы в CH_3COOH имеют спектр, соответствующий продуктам одноэлектронного окисления, а в CF_3COOH — продуктам двухэлектронного окисления. При постепенном добавлении CF_3COOH к раствору $\text{Pc}_2\text{Hf}^{\text{IV}}$ в ДМФА происходит последовательный обратимый переход синей формы через зеленую в красную:



Зарегистрирован спектр пленки Pc_2Lu после воздействия на нее газообразного HCl . Оказалось, что спектры пленок после протонирования Pc_2Lu под действием HCl и окисления иодом имеют вид спектра поглощения, характерного для монокатиона Pc_2Lu^+ , т.е. электронное строение монокатиона и протонированной формы сходны [47]. Авторы работы [48] обнаружили сходство спектров поглощения продуктов электрохимического окисления Pc_2Lu и продуктов взаимодействия Pc_2Lu с CF_3COOH .

В [49] было показано, что двухвалентный германий (GeI_2) в микромолярных концентрациях также может реагировать с метилиодидом MeI и метилкобаламином Me-CoV_{12} в водных растворах при различных pH, давая исключительно монометилированный иодид германия. Метилирование с помощью Me-CoV_{12} происходит при $\text{pH} = 1$ (выход 1,3%) и не идет при pH , равном 7. В отличие от этого, метилирование с помощью MeI лучше всего осуществляется при $\text{pH} = 7,6$ (искусственная морская вода; выход продукта 6%), а при понижении pH выход уменьшается (1,6% при $\text{pH} = 1$). Для метилирования метилиодидом предложен механизм окислительного присоединения, а для реакции Me-CoV_{12} с Ge^{II} — свободнорадикальный механизм (схема 7).

Тот факт, что реакция (1) происходит при низких значениях pH, указывает на важность стадий протонирования лиганда и декоординации кобальта с протонированным азотом, именно протонированная форма $\text{Me-Co}^{\text{III}+}\text{V}_{12}\text{N}$ является источником метильных радикалов. Ранее образование активного источника свободных радикалов путем протонирования-декоординации было уста-

посвящена в основном обоснованию того утверждения, что кислотами являются вещества, способные отдавать катионы и присоединять анионы, а основаниями — вещества, способные присоединять катионы и отдавать анионы. Эта точка зрения близка к определению кислот и оснований по Льюису [44]. Повидимому, М.И. Усанович в 1939 году не был знаком с теорией Льюиса. Это объясняется тем, что Льюис, изложив свое толкование кислот и оснований в работе в 1923 году, не иллюстрировал его в явной форме и далее публикаций Льюиса по этому поводу не было вплоть до 1938 года [45]. Начавшаяся вскоре Вторая мировая война оборвала научные связи. После войны, в 1951—1956 годах, М.И. Усанович опубликовал ряд статей, в которых теория Льюиса получила свое место и оценку. Удивительно, что и Льюис и Усанович упоминают о своих углублениях кислотно-основной концепции лишь "вскользь". Но они не могли не высказать свои воззрения, которые были логическим звеном в цепи их рассуждений.

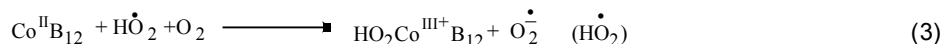
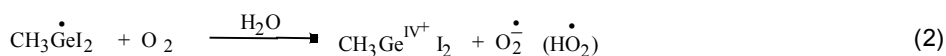
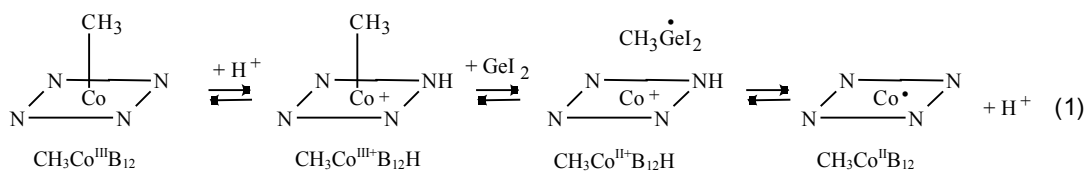
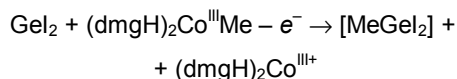


Схема 7

новлено для комплексов алкилкобальта(III), содержащих тридентатный лиганд [50].

Катализируемая анодным током реакция метилирования GeI_2 под действием диметилглиоксиматного комплекса метилкобальта может быть описана следующим уравнением [51]:



Мы полагаем, что при окислении молекул последующие реакции генерируемых катион-радикалов аналогичны реакциям, протекающим при первоначальном присоединении протона к этим молекулам, а при восстановлении молекул реакции образующихся анион-радикалов аналогичны реакциям депротонированных форм молекул. Реакции, инициируемые переносом протона и переносом электрона и приводящие к одним и тем же продуктам, можно назвать **равноследственными реакциями**.

Другим примером реализации равноследственных реакций является синтез эстрадиола из андроста-1,4-диен-3,17-диона A или его гидрированного аналога AH_2 (схема 8) [52]. Двойное O,C-депротонирование кольца A исходного соединения A по $\text{C}=\text{O}$ группе кольца A дает один и тот же дианион A^{2-} . В обоих случаях далее происходит отщепление 19-метильной группы и образование эстрадиола с высоким выходом. Этот пример иллю-

стрирует тот факт, что и при переносе электрона, и при переносе протона может возникать один и тот же ключевой интермедиат.

Из соединения A нельзя получить нужный дианион A^{2-} действием оснований просто по той причине, что в нем нет протонов, способных к кислотно-основному взаимодействию. Но можно применить равноследственный метод создания дианиона с помощью редокс-реакции. Рассмотренные выше молекулы фталоцианинов не содержат N-H связей, а в биотине они имеются. Следовательно, для генерации N-анионов, в обоих случаях плоских, стабилизированных за счет резонанса и обратимо связывающих CO_2 , фталоцианины можно ионизировать только с помощью редокс-реакции, а по отношению к биотину можно использовать как кислотно-основную, так и редокс-активацию. Последняя возможна благодаря тому, что амиды (в нашем случае биотин) способны восстанавливаться с выделением водорода и образованием амидного аниона [53]. Однако для этого требуется достаточно сильный восстановитель, поэтому в биологии предпочитается кислотно-основной катализ.

Таким образом, моделирование действия активных центров ферментов, работающих по механизму переноса протона, процессами, работающими по редокс-механизму, возможно, но только на уровне "один и тот же интермедиат — один и тот же продукт". У Природы заимствуется лишь идея интермедиата, а природный механизм точно не копируется. Такой подход не является полностью биомиметическим, но все же это есть частичное моделирование природных процессов связывания CO_2 .

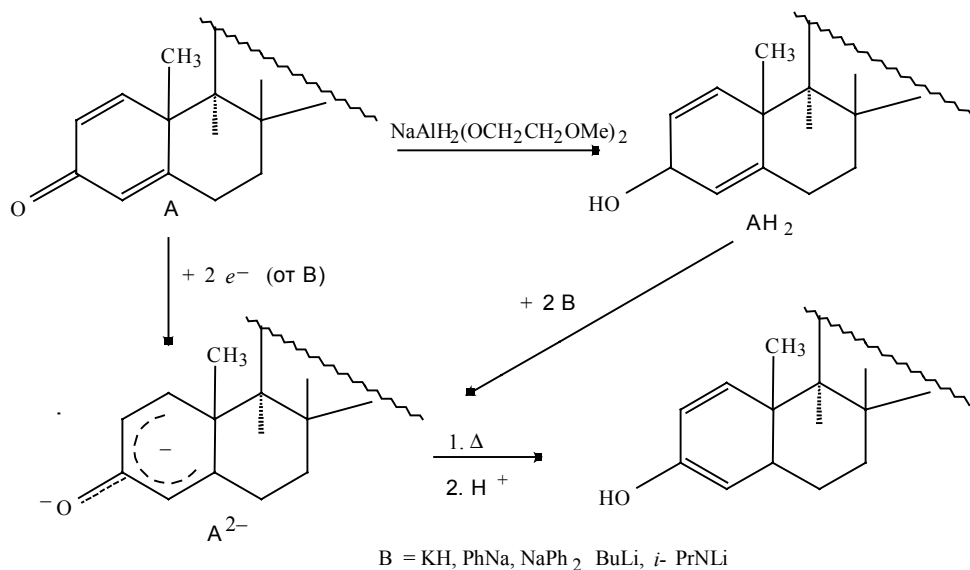


Схема 8

Авторы благодарят Российский фонд фундаментальных исследований за финансовую поддержку этой работы (грант 00-03-32888а).

ЛИТЕРАТУРА

1. *Thauer R.K., Klein A.K., Hartmann G.C.* Chem. Rev., 1996, v. 96, p. 3032.
2. Electrochemical and electrocatalytic Reactions of carbon Dioxide. Eds.: B.P.Sullivan, K.Krist, H.E.Guard. Amsterdam: Elsevier, 1993.
3. *Costamagna J., Ferraudi G., Canales J., Vargas J.* Coord. Chem. Revs., 1996, v. 148, p. 221.
4. *Sutin N., Creutz C., Fujita E.* Commun. Inorg. Chem., 1997, v. 19, p. 67.
5. *Casadei M.A., Cesa S., Feroci M. e.a.* Tetrahedron, v. 53, p. 167.
6. *Vol'pin M.E., Kolomnikov I.S.* Organomet. Reactions, 1975, v. 5, p. 313.
7. *Коломников И.С., Вольпин М.Е.* Успехи химии, 1978, т. 47, с. 334.
8. *Yin X., Moss J.R.* Coord. Chem. Revs., 1999, v. 181, p. 27—59.
9. *Saito S., Nakagawa S., Koizumi T. e.a.* J. Org. Chem., 1999, v. 64, p. 3975.
10. *McLoughlin M.A., Keder N.L., Harrison W.T.A. e.a.* Inorg. Chem., 1999, v. 38, p. 3223.
11. *Trost B.A., McEachern E.J.* J. Amer. Chem. Soc., 1999, v. 121, p. 8649.
12. *Miller J.D.* In: Reactions of Coordinated Ligands. Ed.: P.S. Braterman, New York: Plenum, 1989, v. 2, p. 1.
13. *Mascetti J., Galan F., Papai I.* Coord. Chem. Revs., 1999, v. 190—192, p. 557.
14. *Cazadey M.A., Moracci F.M., Zappia G. e.a.* J. Org. Chem., 1997, v. 62, p. 6754.
15. *Cazadey A., Cesa S., Moracci F.M.* J.Org.Chem., 1996, v. 61, p. 380.
16. *Feroci M., Inesi A., Mussiante V., Rossi L.* Tetrahedron Lett., 1999, v. 40, p. 6059.
17. *Dinjus E., Fornika R., Scholz M.* In: Chemistry under Extreme or Non-Classical Conditions. Eds.: R. van Eldick, C.D. Hubbler. New York: Wiley, 1996, p. 258.
18. *Darensbourg D.J., Stafford N.W., Katsurao T. J.* Mol. Catal. A. Chem., 1995, v. 104, L1.
19. *Jessop P.G., Ikaraya T., Noyori R.* Nature, 1994, v. 368, p. 231.
20. *Jessop P.G., Hsiao Y., Ikaraya T., Noyori R.* J. Amer. Chem. Soc., 1996, v. 118, p. 344.
21. Biomimetic and Bioorganic Chemistry. In: Topics Curr.Chem., 1985, v. 128; 1986, v. 132; 1986, v. 136.
22. Bioorganic Chemistry Frontiers, Springer, Heidelberg, 1990, v. 1; 1991, v. 2.
23. Molecular Design and Bioorganic Catalysis. Eds. C.S. Wilcox, A.D. Hamilton, NATO ASI Series, Series C, Dordrecht: Kluwer, 1996, v. 478.
24. *Shilov A.E.* Metal Complexes and Biomimetic Chemical Reactions. CRC Press, Boca Raton, 1997.
25. *Walter D., Rubin M., Rau S.* Coord. Chem. Rev., 1999, v. 182, p. 67.
26. *Kluger R.* Chem. Rev., 1990, v. 90, p. 1151.
27. *Lemieux R.U., Barton M.A.* Can. J. Chem., 1971, v. 49, p. 767.
28. *Silvestry G.* In: Carbon Dioxide as a Source of Carbon. Eds. M. Aresta, G. Forti, NATO ASI Series, Series C, Dordrecht, 1987, p. 339.
29. Electrochemical and Electrocatalytic Reactions of Carbon Dioxide. Eds. B.P. Sullivan, K. Krist, Amsterdam: Elsevier, 1993.
30. *Hammouche M., Lexa D., M.Momenteau M., Saveant J.-M.* J. Amer. Chem. Soc., 1991, v. 113, p. 8455.
31. *Bhugun I., Lexa D., Momenteau M., Saveant J.-M.* Ibid., 1996, v. 118, p. 1769.
32. *Amatore C., Jutand A.* Ibid., 1991, v. 113, p. 2819.
33. *Fauvarque J.F., Zelicourt Y.de, Amatore C., Jutand A.* J. Appl. Electrochem., 1990, v. 20, p. 338.
34. *Osaka K., Sato R., Yamamoto T.* Organometallics, 1994, v. 13, p. 4645.
35. *Amatore C., Jutand A. J.* Electroanal. Chem., 1991, v. 306, p. 141.
36. *Zheng G., Stradiotto M., Li L. J.* Electroanal. Chem., 1998, v. 453, p. 79.
37. *Schimming V., Hoegler C.C., Buntkowsky G. e.a.* J. Amer. Chem. Soc., 1999, v. 121, p. 4892.
38. *Saylik D., Horvath M.J., Elmes P.S., Jackson W.R.* J. Org. Chem., 1999, v. 64, p. 3940.
39. *Лермонтов С.А., Шкаров С.В., Лермонтов А.С., Заворин С.И.* Изв. РАН. Сер. хим., 1998, с. 1649.
40. *Kluger R.* Bioorg. Chem., 1989, v. 17, p. 287.
41. *Магдесиева Т.В., Милованов С.В., Локшин Б.В., Томилова Л.Г., Бутин К.П., Зефиоров Н.С.* Изв. РАН. Сер. хим., 1998, № 11, с. 2205.
42. *Stiefel E.I.* J. Amer. Chem. Soc., 1997, v. 119, p. 854.
43. *Усанович М.* Ж. общ. химии, 1939, т. 9, с. 182.
44. *Lewis G.N.* Valence and Structure of Atoms and Molecules. New York, Chemical Catalog Co., 1923.
45. *Lewis G.N.* J. Franklin Inst., 1938, v. 226, p. 293.
46. *Томилова Л.Г.* Дисс. ... докт. хим. наук, МГУ, Москва, 1995, с. 91.
47. *Виноградский А.Г., Москалев П.Н., Сидоров А.Н.* Коорд. химия, 1990, т. 16, с. 1421.
48. *Corbeau P., Riou M.T., Clarisse C. e.a.* J. Electroanal. Chem., 1989, v. 274, p. 107.
49. *Mayer H.P., Rapsomaniris S.* Appl. Organometal. Chem., 1992, v. 6, p. 173.
50. *Levitin I.Ya., Vol'pin M.E.* J. Molec. Catal., 1984, v. 23, p. 315.
51. *Рахимов Р.Д., Бутин К.П.* Изв. АН. Сер. хим., 1997, с. 2157.
52. *Васильева Л.Л., Демин П.М., Кочев Д.М. и др.* Изв. АН. Сер. хим., 1999, с. 599.
53. *Бухтиаров А.В., Михеев В.В., Лебедев А.В. и др.* Ж. общей химии, 1989, т. 59, с. 421.