

Бионеорганическая химия и катализ. Фиксация азота

А. Е. Шилов

АЛЕКСАНДР ЕВГЕНЬЕВИЧ ШИЛОВ — доктор химических наук, академик РАН, член Европейской Академии наук, с 2004 года научный руководитель, до этого директор Института биохимической физики им. Н.М. Эмануэля РАН. Награжден Золотой медалью имени Н.Н. Семенова (2001 г.). Область научных интересов: химическая кинетика и катализ, биомиметика.

142432, Черноголовка, ИПХФ РАН, E-mail shilov@icp.ac.ru

Введение

Современные каталитические исследования встречаются все более сложные проблемы. Каталитические процессы должны быть селективными, экологически чистыми и потреблять минимум энергии. Ферменты, катализаторы живой природы, демонстрируют возможности катализа, который высоко эффективен и селективен, экологически чист и потребляет минимум энергии, т.е. обладает свойствами, которые требуются во всех каталитических процессах.

Используя принцип биокатализа, мы можем попытаться разработать новый каталитический процесс и его усовершенствовать. Этот подход позволяет не только разработать новый катализатор, но также лучше понять механизм ферментативного катализа и эволюцию ферментов в природе: по-видимому, в предбиологических системах действовали простые соли и комплексы, которые были значительно примитивнее и менее активны, чем современные ферменты, но позднее сформировались в процессе эволюции и превратились в высокоразвитые системы. Мы можем попытаться следовать этой эволюции, хотя ее механизм далек от его полного понимания.

В литературе описаны два подхода, которые можно представить следующим образом. Первый подход — это синтез структурного аналога в надежде, что катализатор будет во всех отношениях близок, в том числе катализировать тот же процесс, что и фермент. В настоящее время структура многих ферментов известна и, таким образом, мы имеем модель для синтеза. К сожалению, активный центр фермента связан с белком, который мы пока не можем синтезировать, и если структурный аналог не проявляет каталитических свойств, то не ясно, действительно ли мы получили хорошую модель, либо отсутствует какая-нибудь функция окружения. Несмотря на многочисленные комплексы с замечательными структурами, которые химики-синтетики получили в последние годы, существует немного примеров активных катализаторов, синтезированных таким путем.

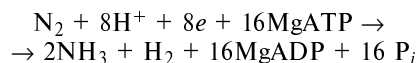
Второй подход — создание функциональной модели фермента, исходя из знания термодинамики и возможного механизма процесса. Мы выбрали второй путь, принимая во внимание что (как уже указывалось) первоначальные системы, по-видимому, были много проще, чем сейчас. Получив первые положительные результаты, мы можем улучшить каталитические системы на основе понимания общих принципов

биокатализа вместе с химическими принципами развития катализатора.

Особенности молекулярного азота

Одной из самых загадочных (до недавнего времени) каталитических систем была фиксация азота. Его химическая инертность хорошо известна, и трудно было вообразить каталитический процесс фиксации N_2 , идущий при атмосферном давлении и комнатной температуре, в присутствии воды и кислорода.

Биологическая фиксация азота известна более 100 лет, ее стехиометрия в настоящее время может быть записана следующим образом:



(P_i — неорганический фосфат).

Именно участие $MgATP$ (магниевого комплекса аденозинтрифосфата), долгое время неизвестное, мешало изучению биологической фиксации азота вне клеток. Только в середине XX века (точнее в 1960 г. [1]) удалось наблюдать ферментативную азотфиксацию сначала в надклеточной жидкости, затем удалось выделить два белка, ответственные за фиксацию азота при добавлении дитионита: Fe-белок и MoFe-белок.

Инертность молекулы азота отражается и в его свойствах. Молекула азота имеет высокую энергию связи $N \equiv N$ (225 ккал/моль), большой потенциал ионизации (15,58 эВ), отрицательное (и довольно высокое) значение сродства к электрону (–1,8 эВ). Сродство к протону, хотя и положительно (5,12 эВ), но меньше чем, например, у метана (5,3 эВ). Необходимо отметить, однако, что энергия связи сама по себе не объясняет инертности азота. Энергия тройной связи в ацетилене примерно равна энергии тройной связи в азоте, а в окиси углерода она даже выше (250 ккал/моль), но и C_2H_2 и CO химически значительно более активны, чем азот.

Электронная конфигурация азота может быть представлена как $(1\sigma_g)^2(1\sigma_u)^2(2\sigma_g)^2(1\pi_u)^4(3\sigma_g)^2$. Обе занятые орбитали N_2 $3\sigma_g$ и $1\pi_u$ сильно связывающие: уровень энергии $3\sigma_g$ орбитали –15,6 эВ, $1\pi_u$ орбитали –17,1 эВ. Низшая незанятая орбиталь $1\pi_g^*$ сильно антисвязывающая: +7,3 эВ [2].

Важное заключение о причинах инертности азота может быть сделано при рассмотрении энергии последовательного разрыва тройной связи молекулы N_2 [3]. Диссоциация первой из трех связей требует более

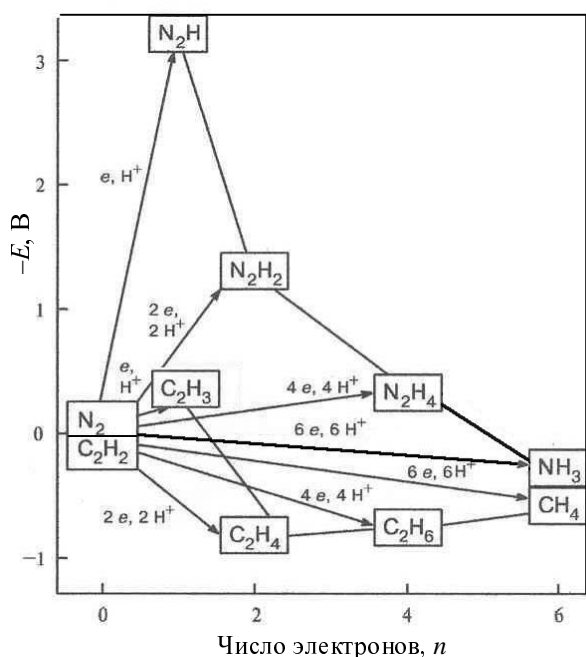


Рис. 1. Редокс потенциалы одно-, двух-, четырех- и шестиэлектронного переноса для азота и ацетилена

100 ккал/моль — почти половину энергии тройной связи. Для ацетилена первая разрываемая связь, наоборот, слабейшая (53 ккал/моль). Это отличие в распределении энергии приводит к отличиям в одно- и двухэлектронных реакциях ацетилена и азота: часто эти реакции термодинамически разрешены для ацетилена и запрещены для азота. Например, гидрирование ацетилена (как и этилена) одной молекулой H_2 сильно экзотермично (ΔH^0 для реакции $C_2H_2 + H_2 = C_2H_4$ равно -42 ккал/моль), в то время как соответствующая реакция азота, наоборот, эндотермична (для реакции $N_2 + H_2 = N_2H_2$ ΔH^0 равно 51 и 56 ккал/моль для *цис*- и *транс*-диазена соответственно). Даже присоединение атома H, которое для ацетилена на 41 ккал/моль экзотермично, для азота (реакция $N_2 + H \rightarrow N_2H$) на 9 ккал/моль эндотермично.

Поэтому радикально-цепная реакция, инициированная присоединением атома H, практически невозможна, также как каталитическое гидрирование через диазен как промежуточное соединение. И это, по-видимому, главная причина отсутствия активности типичных катализаторов гидрирования по отношению к азоту.

Последовательный перенос электрона к молекуле азота с одновременным присоединением протона отражает эти особенности (рис. 1). Одно- и двухэлектронный перенос электрона соответствует отрицательному редокс-потенциалу и требует значительно более сильных восстановителей, чем те, которые восстанавливают H^+ .

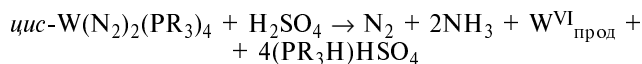
Вторая и третья разрываемые связи в молекуле, наоборот, очень слабые. Это приводит к тому, что четырех- и шестиэлектронный редокс-потенциалы

равны $-0,36$ и $+0,55$ В. Таким образом, если существует кластер, способный принять по очереди 4 или 6 электронов, а затем в один акт перенести их на молекулу азота, то такой кластер будет играть роль катализатора, способного в водной среде катализировать восстановление азота до гидразина или аммиака.

Если в системе, содержащий кластер, существуют 2 атома, образующих комплекс $M-N \equiv N-M$, то можно показать, что оптимальная электронная конфигурация металлов M должна быть d^3 , хотя d^2 и d^4 также могут подойти [3].

Промежуточные комплексы молекулярного азота

Впервые Вольпину и Шуру удалось наблюдать восстановление азота в апротонных средах под действием соединений переходных металлов, таких как $CrCl_3$, $MoCl_5$, WCl_6 , $FeCl_3$, $TiCl_4$ в присутствии сильных восстановителей: $LiAlH_4$, C_2H_5MgBr , $(iso-C_4H_9)_3Al$ [4]. В дальнейшем оказалось, что в качестве продуктов реакции образуются сложные нитриды. Позднее список систем, реагирующих с азотом, был значительно расширен: наряду с упомянутыми соединениями были вовлечены Cr_2TiCl_2 , $Ti(OR)_4$, $VO(acac)_2$, $ZrCl_4$, Cr_2Yb , Cr_2Sm , а среди восстановителей появились $MgI_2 + Mg$, LiR , $NaC_{10}H_8$ [5]. Первым комплексом азота был комплекс $[RuN_2(NH_3)_5]I_2$. Он был получен не из азота, а при восстановлении гидразина $RuCl_3$. Аллен и Зеноф, синтезировавшие этот комплекс [6], полагают, что под действием $NaNH_4$ азот в комплексе восстанавливается до аммиака полностью или частично. Нам впервые удалось получить моноядерные комплексы $RuN_2Cl_2L_3$ и $[RuN_2(NH_3)_5]I_2$ используя молекулярный азот [7]. При этом было однозначно показано, что азот в комплексе не способен восстанавливаться ни под действием $NaNH_4$, ни под действием других восстановителей: $CrCl_2$, $EtMgBr$, $Na_2S_2O_4$, $Zn + HCl$. Лишь много позднее Чаггу с сотрудниками удалось наблюдать восстановление азота в моноядерных комплексах типа *цис*- $W(N_2)_2(PR_3)_4$ под действием кислоты [8]:



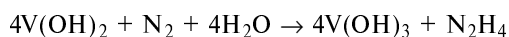
Это было существенным достижением, но маловероятно, что эти комплексы могут быть промежуточными соединениями в системах, восстанавливающих азот.

Впервые нам удалось наблюдать промежуточные комплексы в одной из систем Вольпина—Шура в реакции $Cr_2TiCl_2 + EtMgBr$ в эфире [9]. При температуре до -100 °C раствор принимал ярко-синюю окраску, и из него были выделены кристаллы $[Cr_2TiR]_2N_2$. При повышении температуры до -60 °C комплекс превращался в производное гидразина: $Cr_2Ti=N-N(MgCl)-TiCr_2$. При разложении серной кислотой количественно выделялся гидразин. Позднее несколько авторов наблюдали восстановление азота в других комплексах. Так в работах Беркоу [10], Гамбаротта [11], Шрока [12], Фрижука [13], Хендерсона [14], Флориани [15] авторы наблюдали восстановление N_2 в специально приготовленных комплексах.

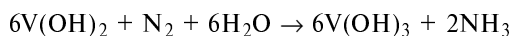
Восстановление азота в протонных средах

Биологическая фиксация азота происходит с участием протонов. Первые воспроизводимые результаты, демонстрирующие эффективное восстановление азота в протонных средах были опубликованы нами в 1970 г. [16]. В таблице приведены системы, восстанавливающие в воде или метаноле. Они в основном базируются на V^{II} и Mo^{III}, хотя позднее в этот список были добавлены Nb^{III}, Ta^{III} и Ti^{II}. Ясно, что все системы включают *d*² и *d*³ электронную конфигурацию. Они активны в щелочных средах и представляют главным образом гидроксиды, т.е., в основном, системы гетерогенны. Кроме того, существует уникальное семейство гомогенных систем на основе комплексов V^{II} с пирокатехинами, восстанавливающие азот в мягких условиях [17].

Одна из простейших и наиболее эффективных гетерогенных систем включает смешанный V^{II}-Mg^{II} гидроксид. При высоких концентрациях щелочи (рН 13–14) и высоких давлениях азота образуется в основном гидразин в соответствии со стехиометрией:



При низких концентрациях щелочи (рН 8–12) аммиак образуется прямо из азота без промежуточного образования свободного гидразина:



Свежеприготовленный смешанный гидроксид содержит кластеры ванадия(II), реакционноспособные по отношению к азоту. Некоторые косвенные данные показывают, что число атомов V в кластерах, активизирующих азот, равно четырем или шести. Кинетический анализ показывает, что реакция может рассматриваться как псевдогомогенная и по отношению к давлению азота выполняется соотношение Михаэлиса–Ментен [18]. Это позволяет определить энтальпию образования комплекса с азотом: $\Delta H = -4$ ккал/моль и $E = 8,4$ ккал/моль. Эти данные показывают, что промежуточные комплексы очень нестабильны и вы-

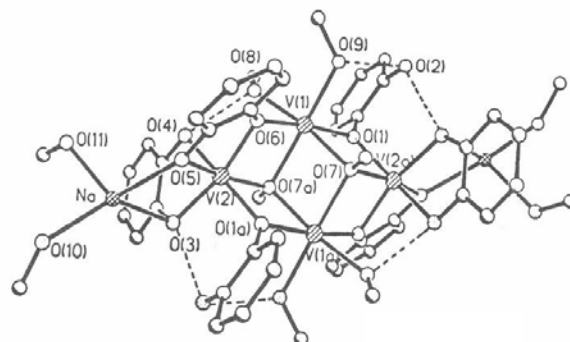
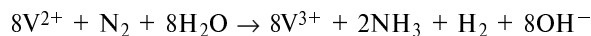


Рис. 2. Молекулярная структура комплекса $[V_4(\eta^3\text{-OCH}_3)_2L_4(LH)_2 \cdot 2CH_3OH]Na_2 \cdot 4CH_3OH$

соко реакционноспособны [18]. Восстановление азота гидроксидами находится в соответствии с представлениями о необходимости полиядерной структуры в его мягком восстановлении.

Растворимые комплексы ванадия(II)

Комплексы ванадия(II) с пирокатехинами оказались способными восстанавливать азот гомогенно [17]. Стехиометрия этой реакции может быть записана как:



Таким образом, также как биологическая фиксация азота, эта реакция включает сопряженное с восстановлением азота выделение водорода. Это отражает полиядерный характер реагирующего с азотом комплекса.

Кинетика восстановления азота пирокатехиновым комплексом ванадия записывается как:

Таблица

Системы, восстанавливающие азот в протонных средах ($pN_2 = 100$ атм)

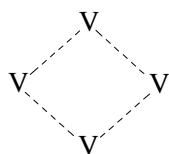
М	Восстановитель	T(°C)	Продукты реакции	Выход, моль/моль М
Ti ^{II} (<i>d</i> ²)	Na (Hg)	20	N ₂ H ₄	0,01
V ^{II} (<i>d</i> ³)	V(OH) ₂ + Mg(OH) ₂			
	рН 14,3	20	N ₂ H ₄ , NH ₃	0,65
	рН 12	20	NH ₃	0,35
	V ^{II} + пирокатехин, рН 10,5	20	NH ₃	0,75
Mo ^{III} (<i>d</i> ³)	Ti(OH) ₃	60	N ₂ H ₄ , NH ₃	1
	Ti(OH) ₃ + Mg(OH) ₃	110	N ₂ H ₄ , NH ₃	170
	Cr(OH) ₂	90	N ₂ H ₄ , NH ₃	0,80
	то же, без Мо	90		0,015
	Na (Hg) (<i>p</i> = 1 атм)	20	N ₂ H ₄ , NH ₃	1700
	Eu (Hg) (<i>p</i> = 1 атм)	20	N ₂ H ₄ , NH ₃	26
Nb ^{III} (<i>d</i> ²)	Nb(OH) ₃	35	N ₂ H ₄ , NH ₃	0,09
Ta ^{III} (<i>d</i> ²)	Ta(OH) ₃	35	N ₂ H ₄ , NH ₃	0,02

$$-\frac{d[V^{II}]}{dt} = k_1[V^{II}]^2[N_2] + k_2[V^{II}]^{1/2}$$

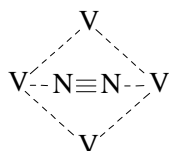
причем первый член уравнения соответствует восстановлению азота до NH₃, а второй — выделению H₂.

Важная информация была получена из рентгеновской структуры комплекса, синтезированного с помощью дитрет-бутилпирокатехина [19]. Этот комплекс представляет собой тетрамер (рис. 2), причем два иона ванадия имеют степень окисления II, а два других — III, так что комплекс представляет собой полувосстановленное состояние. Очевидно, комплекс

обладает тетраэдрным остовом:



и азот может образовывать комплекс с тетраэдрной структурой:



Взаимодействуя с другим, не содержащим азот комплексом, он образует комплекс с восьмиядерной структурой, за чем следует перегруппировка и образование димера (который дает H_2) и шестиядерный комплекс, образующий структуру N_2H_4 , а затем 6V^{3+} и 2NH_3 .

Каталитическое восстановление азота

Каталитическое восстановление азота может быть осуществлено с помощью Mo(III) как катализатора, если он связан с восстанавливающим ионом, таким как Ti^{3+} или Cr^{2+} .

Первая каталитическая система была получена на основе Ti(OH)_3 и Mg(OH)_2 . При определенном соотношении образуется соединение MgTi_2O_4 , и при нанесении на него соединения Mo(III) оно становится катализатором, особенно при повышенных температурах. При 110°C достигается 170 каталитических циклов на 2 Мо. При введении амальгамы натрия выход продуктов (гидразина и аммиака) увеличивается. Можно думать, что амальгама вводит дополнительно электроны и увеличивает выход за счет дополнитель-

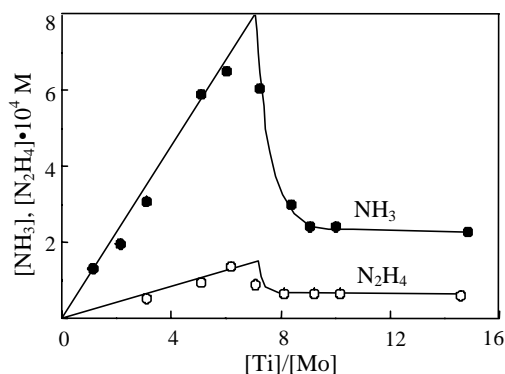


Рис. 4. Соотношение Ti : Мо и выход гидразина и аммиака.

Точки экспериментальные, кривые теоретические

ной подпитки MgTi_2O_4 . Ясно, что можно найти условия, при которых MgTi_2O_4 становится ненужным, и электроны амальгамы будут непосредственно передаваться на Мо комплекс.

Мы нашли эти условия с помощью введения поверхностно-активного соединения: фосфолипид (фосфатидилхолина) или поливинилового спирта и синтеза комплекса, содержащего 8 атомов молибдена и два атома Mg в анионной части (рис. 3), и одного атома Mg как катиона. Этот комплекс (в анионной части которого находится 4 атома шестивалентного и 4 атома пятивалентного молибдена) становится активным катализатором, когда весь молибден восстановлен до трехвалентного состояния, комплекс находится в соприкосновении с поверхностью амальгамы, и в раствор введен фосфин (триметил- или трибутилфосфин). Получается более тысячи каталитических циклов на один комплекс с образованием продуктов реакции (гидразина и аммиака) при комнатной температуре и атмосферном давлении азота [20, 21]. Наличие восстановителя в непосредственной близости от катализатора принципиально важно: при координации азота становится возможным дальнейший перенос электрона и восстановление молекулы субстрата.

Изучение этого каталитического комплекса заставило нас пересмотреть результаты, полученные ранее с титан-пирокатахиновым комплексом и молибденом [22]. Выходы продуктов реакции представлены на рис. 4. Видно, что при отношении содержания титана к молибдену равному 7, скорость реакции достигает максимума. Это может указывать на образование гетерополиядерного комплекса с содержанием семи атомов титана и одного молибдена в активном центре.

FeMo кофактор нитрогеназы

FeMo кофактор нитрогеназы (рис. 5) представляет собой полиядерный комплекс $\text{Fe}_7\text{MoS}_9\text{N} \cdot \text{гомоцитрат}$ [23] и, в соответствии со всеми данными, является центром, на котором активируется и реагирует азот и остальные субстраты нитрогеназы. Он был выделен в 1977 г. [24], но его каталитическая активность в отсутствие белка была установлена только в 1997 г. [25]. Причина этого заключается в том факте, что в нативной нитрогеназе кофактор находится в белке на расстоянии 14 \AA (т.е. на расстоянии переноса электрона)

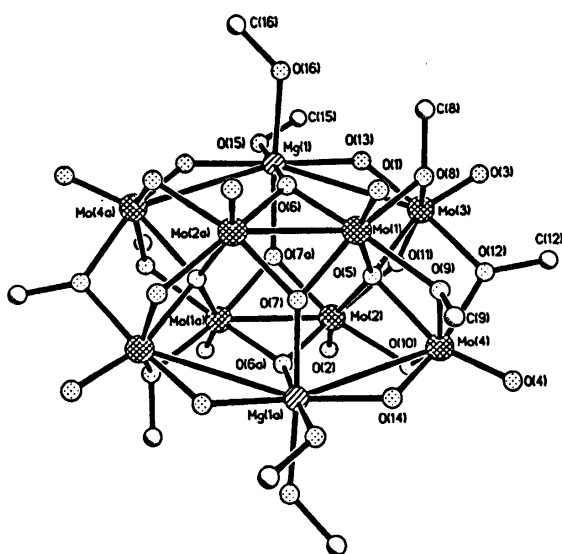


Рис. 3. Молекулярная структура аниона $[\text{Mg}_2\text{Mo}_8\text{O}_{22}(\text{OMe})_6(\text{MeOH})_4]^{2-}$

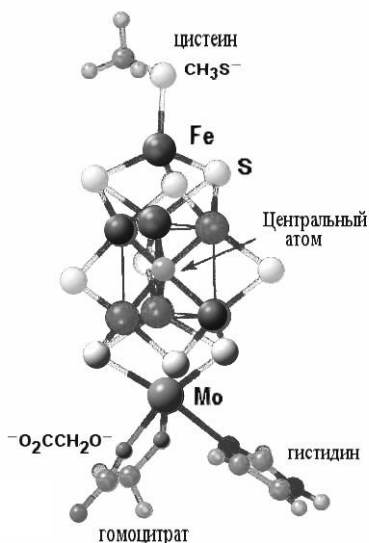


Рис. 5. Молекулярная структура FeMo кофактора нитрогеназы [23]

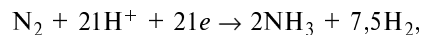
от Р-кластера, являющегося естественным донором электрона для кофактора, а восстановление кофактора вне белка производилось гомогенно NaBH_4 .

Мы нашли, что FeMo кофактор в растворе диметилформамида (ДФМ) — активный катализатор восстановления ацетилена амальгами натрия, европия и цинка [26]. Реакция происходит на поверхности амальгамы с использованием тиофенола как донора протона. Что касается азота, то он ингибирует восстановление ацетилена, причем этот эффект количественно идентичен наблюдаемому при действии кофактора в окружении белка [27, 28].

Таким образом, в реакциях гомогенного комплекса ванадия, каталитического комплекса молибдена, молибдена с титаном (в пирокатехиновом комплексе), а также кофактора (1Mo + 7Fe) реакция восстановления азота в протонных средах идет легко, когда комплекс находится на расстоянии электронного переноса от донора электрона (Р-кластера в нитрогеназе либо амальгамы натрия в модельных системах). Более того, так называемые альтернативные нитрогеназы содержат V (вместо Mo) или содержат только Fe [29], так что в настоящее время существуют 6 систем (3 модельных и 3 биологических), которые обеспечивают необходимый редокс-потенциал, а также полиядерность для восстановления азота в протонных средах. Однако этот вывод был бы неправильным, если бы мы считали, что он полностью ограничивает возможности мягкого восстановления азота. В нашей работе мы установили, что полиядерный комплекс с большим числом атомов металлов восстанавливает молекулярный азот еще лучше, чем восьмиядерный [21].

Вторая альтернативная нитрогеназа содержит в качестве пере-

ходного металла одно железо и восстанавливает N_2 менее эффективно [30]:

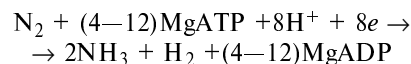


тем не менее восстанавливает его достаточно быстро, так что электронная конфигурация также не является критерием. Вспомним, кроме того, процесс Габера—Боша, который с железом (и щелочными металлами) идет достаточно быстро при 150 °С.

Однако в последнее время появился принципиально отличный биологический процесс, прежде всего аэробный, который будет кратко рассмотрен далее.

Аэробное восстановление азота и первые попытки его моделирования

В 1992 г. появилось сообщение Мейера и сотрудников [31] о том, что аэробные бактерии *Streptomyces thermoautotrophicus*, растущие лучше всего при 65 °С, способны превращать азот в аммиак. Эти хемолитоавтотрофные бактерии, о которых сообщалось еще в 1971 г. [32], используют CO , H_2 и воздух, т.е. они не только не боятся кислорода, но даже нуждаются в нем. Они не восстанавливают ацетилен [33], не боятся перекиси водорода и нуждаются в кислороде, так как O_2^- является переносчиком электрона. Стехиометрия реакции записывается как



Таким образом, потребность в АТФ значительно меньше, чем в обычной нитрогеназе. В дальнейшем, изучая рентгено-структурные данные, авторы обнаружили, что на один атом Mo приходится один атом Cu.

Авторы [33] приводят схему (см. рис. 6), где St1 (динитрогеназа) ответственна за фиксацию азота.

Механизм превращения азота в аммиак требует введения кислорода на одной из стадий. Это можно представить себе как первоначальное окисление [34]:



вслед за чем происходит восстановление N_2O до NH_3 . Энергия связи $\text{N}\equiv\text{NO}$ (114 ккал/моль) примерно вдвое меньше, чем в N_2 . В настоящее время еще рано предлагать детальный механизм этой реакции, тем более, что авторы, к сожалению, прекратили свои публикации. Однако в работе [35] было показано, что азот

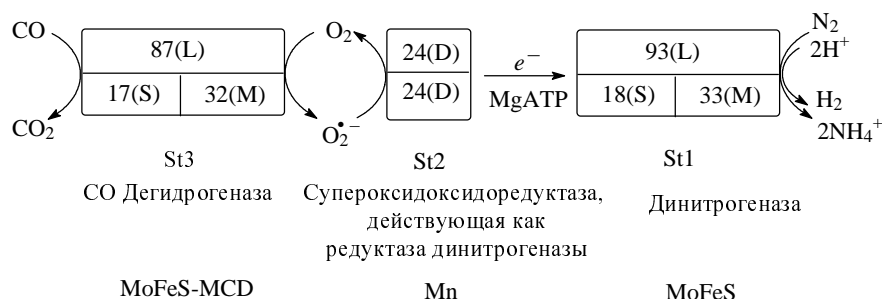


Рис. 6. Схема фиксации азота аэробными бактериями *Str. thermoautotrophicus*:

St1, St2, St3 — белки, участвующие в процессе фиксации N_2 ;
L, S, M, D — субъединицы и соответственно их молекулярный вес в кДа;
MCD — молибдоптерин-цитозин-динуклеотид

способен присоединять кислород из H_2O_2 в присутствии комплексов ванадия, и теоретически расчет методом функционала плотности показывает, что N_2O реально может восстановиться до аммиака [36].

Заключение

За прошедшие 40 лет химия молекулярного азота претерпела значительные изменения. Фактически была создана низкотемпературная химия N_2 , которой ранее не существовало. Этому способствовало изучение биологической фиксации азота, которая стала понятной. Мы имеем теперь комплексы (довольно часто восьмиядерные), способные восстанавливать азот до гидразина и аммиака. Живая природа пошла по этому же пути: в анаэробном процессе она тоже использует уникальный восьмиядерный кластер: железо — более слабый восстановитель, но сера обеспечивает ему более сильные восстановительные свойства.

В настоящее время остается задача понять аэробное восстановление азота и предложить его химические модели. Также необходимо применить полученные знания на практике.

ЛИТЕРАТУРА

1. Carnahan J.E., Mortenson L.E., Mower H.F., Castle J.E. *Biochim. Biophys. Acta*, 1960, v. 44, p. 520.
2. A Treatise on Dinitrogen Fixation. Eds. R.W.F. Hardy, J. Wiley, New York, 1979.
3. Shilov A.E. *Metal Complexes in Biomimetic Chemical Reactions*, CRC, Boca Raton, 1997.
4. Вольпин М.Е., Шур В.В. Докл. Акад. Наук СССР, 1964, т. 156, с. 1102.
5. Vol'pin M.E., Shur V.B. *J. Organomet. Chem.*, 1980, v. 200, p. 319.
6. Allen A.D., Senoff C.V. *Chem. Commun.*, 1965, p. 621.
7. Шилов А.Е., Шилова А.К., Бородько Ю.Г. Кинетика и катализ, 1966, т. 7, с. 768.
8. Chatt J. *J. Organomet. Chem.*, 1975, v. 100, p. 17.
9. Шилов А.Е., Шилова А.К., Квашина Е.Ф. Кинетика и катализ, 1969, т. 10, с. 1402.
10. Sanner R.D., Duggan D.M., McKenzie T.C., Marsh T.C., Bercau J.E. *J. Amer. Chem. Soc.*, 1976, v. 98, p. 8358.
11. Edema J.H., Meetsma A., Gambarotta S. *Ibid.*, 1990, v. 112, p. 8185.
12. Schrock R.R., Kolodziej R.M., Liu A.H. *e. a. Ibid.*, 1990, v. 112, p. 4338.
13. Fryzuk M.D., Haddad T.S., Rattig S.I. *Ibid.*, 1990, v. 112, p. 8185.
14. Henderson R.A., Morgan S.H., Stephens A.N. *J. Chem. Soc., Dalton Trans*, 1990, p. 1101.
15. Ferguson R., Solari E., Floriani C. *e. a. Angew. Chem. Int. Ed.*, 1993, v. 32, p. 396.
16. Денисов Н.Т., Шувалов В.Ф., Шувалова Н.И., Шилова А.К., Шилов А.Е. Кинетика и катализ, 1970, т. 11, с. 813; Shilov A.E., Denisov N.T., Efimov O.N., Shuvalov V.F., Shuvalova N.I., Shilova A.K. *Nature*, 1971, v. 231, p. 460.
17. Isaeva S.A., Nikonova L.A., Shilov A.E. *Nouv. J. Chim.*, 1981, v. 5, p. 21.
18. Денисов Н.Т., Шувалова Н.И., Шилов А.Е. Кинетика и катализ, 1993, т. 7, с. 768.
19. Luneva N.P., Mironova S.A., Shilov A.E., Antipin M.Yu., Struchkov Yu.T. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 1993, v. 32, p. 1178.
20. Шилова А.К., Махаев В.Д., Шилов А.Е. Докл. АН СССР, 1984, т. 277, с. 1414; Didenko L.P., Gavrilov A.P., Shilova A.K., Strelets V.V., Tsarev V.N., Shilov A.E., Makhaev V.D., Banerjee A.K., Pospisil L. *Nouv. J. Chim.*, 1986, v. 10, p. 584.
21. Antipin M.Yu., Struchkov Yu.T., Shilov A.E., Shilova A.K. *Gazz. Chim. Ital.*, 1993, v. 123, p. 265; Шилова А.К., Ефимов О.Н., Махаев В.Д., Шилов А.Е. Кинетика и катализ, 1995, т. 36, с. 249.
22. Петрова Г.П., Ефимов О.Н., Денисов Н.Т. Изв. АН СССР, сер. хим., 1986, т. 12, с. 2670.
23. Einsle O., Tezcan F.A., Andrade S.I.A., Schmid B., Yoshida M., Howard J.B., Rees D.C. *Science*, 2002, v. 297, p. 1696.
24. Shah V.K., Brill W.J. *Proc. Natl. Akad. Sci. USA*, 1977, v. 74, p. 3249.
25. Баженова Т.А., Баженова М.А., Петрова Г.Н., Шилов А.Е. Кинетика и катализ, 1997, т. 38, с. 319.
26. Vazhenova T.A., Vazhenova M.A., Mironova S.A., Petrova G.N., Shilova A.K., Shuvalova N.I., Shilov A.E. *Inorg. Chim. Acta*, 1998, v. 270, p. 221.
27. Баженова Т.А., Баженова М.А., Петрова Г.Н., Шилов А.Е. Кинетика и катализ, 1999, т. 40, с. 942.
28. Баженова М.А., Баженова Т.А., Петрова Г.Н., Миронова С.А. Там же, 2002, т. 43, с. 219.
29. Eady R.R. *Chem. Rev.*, 1996, v. 96, p. 3013.
30. Bell J., Dunford A.J., Hollis E., Henderson R.A. *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2003, v. 42, p. 1149.
31. Gadkari D., Morsdorf G., Meyer O. *J. Bacteriol.*, 1992, v. 174, p. 6840.
32. Ooyama J., Shinohara T. *Rep. Ferment. Res. Inst. Chiba*, 1971, v. 40, p. 1.
33. Ribbe M., Gadkari D., Meyer O. *J. Biol. Chem.*, 1997, v. 272, p. 26627.
34. Шестаков А.Ф., Шилов А.Е. Изв. АН, сер. хим., 2001, с. 1963.
35. Гехман А.Е., Столяров И.П., Шестаков А.Ф., Шилов А.Е., Моисеев И.И. Изв. АН, сер. хим., 2003, с. 733.
36. Шестаков А.Ф., Емельянова Н.С. Хим. физика, в печати.