

УДК 541.127

АКТИВАЦИЯ И КАТАЛИТИЧЕСКИЕ РЕАКЦИИ АЛКАНОВ  
В РАСТВОРАХ КОМПЛЕКСОВ МЕТАЛЛОВ

Шилов А. Е., Шульпин Г. Б.

Рассмотрены реакции насыщенных углеводородов и моделирующих их соединений с комплексами металлов, приводящие к расщеплению связей С—Н и С—С. Описываются, в частности, процессы, в результате которых образуются металлогорганические производные, обсуждается механизм окисления алканов ферментами и их химическими моделями.

Библиография — 355 ссылок.

## ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	754
II. Реакции алканов с комплексами Pt(II) и Pt(IV)	755
III. Реакции с соединениями других металлов	761
IV. Химические модели биологического окисления алканов	767
V. Механизмы расщепления связи С—Н	773
VI. Заключение	783

## I. ВВЕДЕНИЕ

Относительно низкая реакционная способность насыщенных углеводородов обусловлена отсутствием в молекулах этих соединений  $\pi$ - или  $n$ -электронов и малой полярностью  $\sigma$ -связей С—Н и С—С. Вместе с тем, поскольку парафиновые углеводороды (запасы которых, особенно метана, в природе еще велики) являются одним из видов химического органического сырья, весьма актуальной представляется проблема их переработки в функциональные производные (спирты, кетоны, кислоты), а также получения из алканов олефинов и ароматических углеводородов. Большое практическое значение имеют также процессы гидрокрекинга и изомеризации парафинов, позволяющие получать ценные виды моторного топлива. Основные промышленные процессы, в которых в качестве сырья используются алканы, протекают при высоких температурах (выше 150—200°), часто в присутствии гетерогенных катализаторов (например, дегидрогенизация, ароматизация, реакция метана с водой, дающая смесь  $\text{CO} + \text{H}_2$ , крекинг метана до ацетилена и водорода, крекинг высших алканов с образованием олефинов, нитрование, фторирование действием  $\text{CoF}_3$  и т. д.). Особую область образуют радикально-цепные процессы (фотохимическое хлорирование под действием  $\text{Cl}_2$ , инициируемое светом или радикалами окисление молекулярным кислородом, сульфохлорирование и др.), проводимые при низких температурах. Однако селективность этих реакций невелика, и обычно образуются сложные смеси продуктов. Наконец, давно известна способность некоторых микроорганизмов и клеток высших животных окислять алканы кислородом при обычной температуре. Биологическое окисление обычно селективно. Например, некоторые микроорганизмы окисляют только концевую метильную группу углеводорода, превращая его первично в спирт ( $\omega$ -гидроксилирование).

В последнее время были найдены новые гомогенные реакции алканов, протекающие в растворе или газовой фазе (см. [1]). Так, были открыты реакции насыщенных углеводородов с электрофилами в растворах сильных кислот или суперкислот [1, 2]. В качестве электрофильной частицы в растворах кислот  $\text{FSO}_3\text{H}$ — $\text{SbF}_5$  или  $\text{HF}$ — $\text{SbF}_5$  выступает протон, при атаке которого на алкан образуется алкониевый ион  $\text{C}_n\text{H}_{2n+3}^+$ , распадающийся далее с расщеплением связи С—Н или С—С.

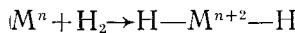
Электрофильное замещение водорода в алканах на нитрогруппу происходит под действием  $\text{NO}_2^+\text{PF}_6^-$  в дихлорметане при комнатной температуре, а реакция алкана с  $\text{Cl}_2$  в  $\text{SbF}_5-\text{SO}_2\text{ClF}$  протекает даже при  $-78^\circ$ . Растворы флуоранила в  $\text{HF}-\text{SbF}_5$  окисляют метан, пропан,  $\text{n}$ -пентан [3]. При растворении  $\text{H}_2\text{O}_2$  или  $\text{O}_3$  в  $\text{FSO}_3\text{H}-\text{SbF}_5-\text{SO}_2\text{ClF}$  возникают соответственно частицы  $\text{H}_3\text{O}_2^+$  и  $\text{HO}_3^+$ , которые электрофильно атакуют молекулы алканов, в результате чего образуются различные кислородсодержащие производные. Подобно озону иодобензол  $\text{PhIO}_2$  окисляет алкилароматические углеводороды [4]. В реакциях с электрофилами реакционная способность связей разветвленных алканов обычно убывает в ряду  $3^\circ > \text{C}-\text{C} > 2^\circ > 1^\circ$  (где  $1^\circ$ ,  $2^\circ$  и  $3^\circ$  обозначают соответственно первичную, вторичную и третичную связи  $\text{C}-\text{H}$ ). При взаимодействии с  $\text{H}_3\text{O}_2^+$  реакционная способность изменяется в ряду [2]:  $3^\circ > 2^\circ > 1^\circ > \text{C}-\text{C}$ . Аналогичная закономерность наблюдается и при взаимодействии разветвленных алканов с радикальными и карбеновыми частицами [1]. Так, гидроксилирование алканов ионами кислотами (например, трифториодуксусной) [1, 5] также происходит с «нормальной» селективностью  $3^\circ > 2^\circ > 1^\circ$ , а реакция с *цис*- или *транс*-1,2-диметилциклогексаном идет с полным сохранением конфигурации. Реакция протекает по «оксеноидному» механизму — с внедрением атома кислорода по связи  $\text{C}-\text{H}$  без образования промежуточных свободнорадикальных или ионных частиц. Таким образом, во всех перечисленных реакциях реагенты, взаимодействующие с алканами, имеют в той или иной мере электрофильный характер. Недавно описана [6] протекающая в газовой фазе реакция алкана (метана, этана, пропана) с фенилиевым ионом  $\text{C}_6\text{H}_5^+$ . В качестве промежуточного соединения образуется продукт внедрения фенилиевого катиона по связи  $\text{R}-\text{H}$  алкана, подобный известному комплексу Уэлланда, который после передачи  $\text{H}^+$  основанию превращается в  $\text{C}_6\text{H}_5\text{R}$ . При взаимодействии  $1,10\text{-B}_{10}\text{H}_8(\text{N}_2)$  со смесью  $\text{CO}$  и  $\text{CH}_4$  образуются  $\text{MeB}_{10}\text{H}_7(\text{CO})_2$  и  $\text{Me}_2\text{B}_{10}\text{H}_6(\text{CO})_2$ , однако механизм реакции не установлен [7].

В 1969 г. открыта [8] первая реакция алкана с металлокомплексом, в которой промежуточно образуется металлорганическое соединение, т. е. производное, содержащее связь металл — углерод [9]. Эта реакция ответственна за  $\text{H}-\text{D}$ -обмен в метане, этане и высших алканах в системе  $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}-\text{D}_2\text{O}-\text{PtCl}_4^{2-}$ . Несколько позже была обнаружена [10] способность алканов окисляться в системе  $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}-\text{H}_2\text{O}-\text{PtCl}_4^{2-}-\text{PtCl}_6^{2-}$ , также с промежуточным образованием металлорганических  $\sigma$ -комплексов платины. Особенности и механизм этих реакций были подробно изучены. В обзоре таким реакциям посвящена гл. II. Затем были открыты новые реакции, в которых молекула алкана активируется в растворе комплекса переходного металла. Число таких реакций продолжает увеличиваться, причем в исследование этой быстро развивающейся области включается все большее число лабораторий в разных странах мира. В гл. III приведен обзор работ, выполненных в этой области в последнее десятилетие. Большие успехи в последнее время достигнуты в понимании механизма биологического окисления алканов. Активно развиваются исследования химических моделей ферментов, катализирующих окисление алканов. Становится ясно, что активные центры, взаимодействующие со связью  $\text{C}-\text{H}$  алкана, включают высоковалентные производные металла (чаще всего железа). Реакции прямого окисления алканов высоковалентными соединениями металлов известны уже много лет [11, 12]. В гл. IV рассматривается ферментативное окисление и связанное с ним окисление алканов высоковалентными комплексами металлов. В обзоре использованы работы, опубликованные в основном в 80-х гг.; более ранние исследования подробно описаны в обзорах [13—18].

## II. РЕАКЦИИ АЛКАНОВ С КОМПЛЕКСАМИ Pt(II) И Pt(IV)

Наиболее близкой аналогией активации алканов, происходящей с разрывом малополярных прочных связей  $\text{C}-\text{H}$  или  $\text{C}-\text{C}$ , является активация молекулы  $\text{H}_2$ . Действительно, молекулы  $\text{H}_2$  и  $\text{CH}_4$  обладают опре-

деленным сходством, поскольку они содержат лишь  $\sigma$ -связи (H—H или C—H), имеющие практически одинаковую энергию гомолитической диссоциации  $D(R—H) = 103—104$  ккал/моль, и характеризуются высоким потенциалом ионизации и низким сродством к электрону. К концу 60-х гг. в решении проблемы активации H<sub>2</sub> комплексами металлов были достигнуты значительные успехи (см., например, [19]). Ключевой стадией в такой активации является окислительное присоединение водорода по схеме:

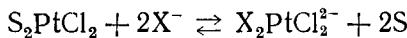


Исходя из сходства в свойствах H<sub>2</sub> и алканов, можно было предполагать, что последние также способны активироваться металлокомплексами, вступая с ними в реакцию окислительного присоединения. Как уже отмечалось, первая такая система представляла собой хлоридный комплекс Pt(II) [8]. Впоследствии оказалось, что хлоридный комплекс Pt(IV) способен окислять алканы. Аналогичные реакции известны и для ароматических соединений.

## 1. Особенности и кинетика реакций

### а) Дейтерообмен в присутствии комплексов Pt(II)

При нагревании до  $\sim 100^\circ$  метана или другого алкана в запаянной ампуле, содержащей раствор PtCl<sub>4</sub><sup>2-</sup> в смеси D<sub>2</sub>O—CD<sub>3</sub>COOD, происходит замена атомов водорода в алкане на дейтерий [1, 8, 13—17]. Процесс протекает и в воде, однако в присутствии уксусной кислоты скорость реакции увеличивается в 30 раз (с учетом увеличения растворимости алканов в CH<sub>3</sub>COOH). Реакция имеет первый порядок по углеводороду. Константа скорости дейтерообмена циклогексана  $k$  в присутствии различных комплексов Pt(II) падает в ряду ([C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>]=0,15, [HClO<sub>4</sub>]=0,1, [Pt(II)]=0,02 моль/л, 100°С, в скобках приведены величины  $10^3 k$ , л/(моль·с)): K<sub>2</sub>PtCl<sub>4</sub> (2,78), K<sub>2</sub>Pt(NO<sub>2</sub>)Cl<sub>3</sub> (0,366), KPt(NH<sub>3</sub>)Cl<sub>3</sub> (0,777), KPt(ДМСО)Cl<sub>3</sub> (0,056), KPt(py)Cl<sub>3</sub> (0,025). При добавлении в систему анионов X<sup>-</sup> по реакции



образуются новые комплексы, которые катализируют H—D-обмен в циклогексане. Получены следующие значения констант скорости этой реакции ( $10^3 k$ , л/(моль·с)) [13]: 6,30 (в отсутствие X<sup>-</sup>); 6,28 (в присутствии CF<sub>3</sub>COO<sup>-</sup>); 6,26 (F<sup>-</sup>); 6,06 (SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>); 4,10 (Cl<sup>-</sup>); 2,47 (Br<sup>-</sup>); 0,394 (I<sup>-</sup>); 0,115 (NO<sub>2</sub><sup>-</sup>); 0,106 (CN<sup>-</sup>). В итоге был составлен такой ряд влияния лигандов в комплексе Pt(II) на скорость H—D-обмена [13]:



Этот ряд противоположен ряду *транс*-эффекта соответствующих лигандов. Константы скорости реакции H—D-обмена, катализируемого Pt(II), удовлетворительно описываются двухпараметрическим уравнением

$$\lg(k/k_0) = \rho^* \sigma^* + n\psi \quad (2)$$

где  $\sigma^*$  — константа Тафта, учитывающая полярное влияние;  $\psi$  — параметр, характеризующий сопряжение заместителя в  $\alpha$ -положении к атому H с радикальным реакционным центром;  $n$  — число таких заместителей. Значение  $\rho^* = -1,4$  указывает на слабые акцепторные свойства комплекса Pt(II), а наличие резонансного члена может свидетельствовать о том, что разрыв связи C—H происходит гомолитически. Обнаружена также линейная корреляция логарифмов скорости H—D-обмена в углеводородах с потенциалами ионизации этих углеводородов [13].

В реакции H—D-обмена наиболее активны неразветвленные алканы. При обмене же разветвленных углеводородов наблюдается «обращенный» порядок реакционной способности, т. е.  $1^\circ > 2^\circ > 3^\circ$ . Очевидно, это связано с сильным влиянием пространственных факторов. Этим же

можно объяснить низкую скорость обмена в метильной и метиленовой группах, соседних с *трет*-бутильной группировкой в 2,2-диметилпропане и 2,2-диметилбутане. Характерной особенностью реакции является множественный обмен — молекула алкана может обменять несколько атомов H на D, не покидая координационной сферы металлокомплекса. Для различных алканов параметр множественного обмена *M* изменяется в пределах 1,4—1,7 и лишь немногого возрастает при уменьшении температуры реакции.

### 6) Окисление комплексами Pt(IV)

При нагревании раствора  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$  и  $\text{Na}_2\text{PtCl}_4$  в  $\text{H}_2\text{O}$  (или в водной  $\text{CF}_3\text{COOH}$ ) в присутствии алканов (100—120°, 0,25—5 ч) образуется смесь изомерных алкилхлоридов, спиртов, трифторацетатов и кетонов, а Pt(IV) восстанавливается до Pt(II) [1, 10, 13—17]. Кинетика реакции с участием метана подробно описана в [20]. При окислении циклических алканов (циклогексана, декалина) получаются ароматические углеводороды (бензол, нафталин). Из смеси продуктов, образующихся в реакции  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$  с гексаном в  $\text{CF}_3\text{COOH}$ — $\text{H}_2\text{O}$ , выделен [21] с выходом 1% π-комплекс гексена-1 с Pt(II). Уксусная кислота окисляется смесью хлоридных комплексов  $\text{Pt(IV)} + \text{Pt(II)}$  до хлоруксусной кислоты. Реакция  $\text{PtCl}_6^{2-}$  с насыщенными углеводородами катализируется добавками  $\text{PtCl}_4^{2-}$ , в отсутствие последних наблюдается индукционный период, длительность которого уменьшается по мере увеличения количества добавленного  $\text{PtCl}_4^{2-}$ . В присутствии гетерополикислот образующаяся в реакции Pt(II) может реокисляться воздухом и процесс окисления  $\text{CH}_4$  до  $\text{CH}_3\text{Cl}$  ( $\text{CH}_3\text{OH}$  при этом также окисляется) становится каталитическим [22]. Другая каталитическая система для хлорирования алканов содержит закрепленные на силикагеле  $\text{K}_2\text{PtCl}_4$ ,  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$  и  $\text{HgSO}_4$  [23].

Как и при дейтерообмене, зависимость скорости окисления алканов (константа  $k_n$ ) в системе  $\text{PtCl}_6^{2-} + [\text{PtCl}_{4-n}(\text{H}_2\text{O})_n]^{n-2}$  по мере увеличения *n* проходит через максимум (при *n*=2), однако в случае изобутана  $k_2$  (3,8 л/(моль·с)) незначительно отличается от  $k_3$  и особенно от  $k_4$  (1,9 и 3,7 л/(моль·с) соответственно). Комплексы с *n*=0 и 4 практически не активны в реакции (см. [1]). При сравнении реакций H—D-обмена и окисления циклогексана в  $\text{CF}_3\text{COOH}$  под действием Pt(II) + Pt(IV) выявлены следующие особенности [24]: сумма скоростей реакций окисления и H—D-обмена не зависит от концентрации  $\text{CF}_3\text{COOH}$  и Pt(IV), однако при увеличении  $[\text{Pt(IV)}]$  и  $[\text{CF}_3\text{COOH}] = \text{const}$  возрастает скорость окисления, а при увеличении  $[\text{CF}_3\text{COOH}]$  и  $[\text{Pt(IV)}] = \text{const}$  — скорость H—D-обмена. Эти данные свидетельствуют о том, что оба процесса имеют общую начальную стадию.

Реакция окисления алканов с числом углеродных атомов от 1 до 4 в водной среде имеет первый порядок по углеводороду и дробный (0,77) по Pt(II) [14]. Энергия активации ( $\sim 20$  ккал/моль) реакций окисления этана, пропана или бутана примерно равна энергии активации H—D-обмена в этане (18,6 ккал/моль). Наиболее удобной для кинетического исследования оказалась реакция хлорирования уксусной кислоты. Порядок этой реакции равен 1 как по Pt(II), так и по  $\text{CH}_3\text{COOH}$ . При малых концентрациях добавленных ионов  $\text{Cl}^-$  скорость реакции пропорциональна  $[\text{Cl}^-]^{-1}_{\text{добав}}$ , а при больших концентрациях  $[\text{Cl}^-]^{-2}_{\text{добав}}$ . Порядок реакции по Pt(IV) меняется от 0 до 1. В реакции окисления алканов системой  $\text{PtCl}_6^{2-} + \text{PtCl}_4^{2-}$  ярко проявляется роль пространственных факторов [1, 25]. Так, для системы с  $[\text{H}_2\text{PtCl}_6] = 0,02$  и  $[\text{K}_2\text{PtCl}_4] = 0,05$  моль/л в воде при 98°С константы скорости окисления уменьшаются при переходе от нормальных углеводородов к разветвленным: для *n*-бутана и 2-метилпропана они составляют соответственно 11,5 и 8,2 с<sup>-1</sup>; для *n*-пентана, 2-метилбутана и 2,2-диметилпропана — 15,3, 11,2 и 1,0 с<sup>-1</sup>; для *n*-октана и 2,2,4-триметилпентана — 15,4 и 3,6 с<sup>-1</sup>. В ряду нормальных алканов константа скорости окисления возрастает по мере увеличения числа атомов углерода: метан (1,6) < этан (6,6) < пропан (9,9). Для *n*-углеводородов  $\text{C}_5$ — $\text{C}_8$  величина *k* примерно одинакова

( $\sim 16$  с $^{-1}$ ). Последнее обстоятельство можно объяснить, если принять, что атом хлора при окислении системой Pt(IV) + Pt(II) замещает в основном атомы водорода в положениях 1 и 2 цепи. В общем, число активных (способных замещать на Cl свои водородные атомы) атомов  $n_a$  в алкане  $C_nH_{2n+2}$  определяется формулой [25]:  $n_a = n - n_{\text{трет}} - 5n_{\text{четв}}$ , где  $n_{\text{трет}}$  и  $n_{\text{четв}}$  — число третичных и четвертичных атомов углерода в молекуле соответственно.

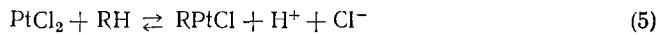
Недавно найдено, что при облучении светом ( $\lambda > 300$  нм) или  $\gamma$ -квантами раствора  $H_2PtCl_6$  и *n*-гексана в  $CH_3COOH$  образуется  $\pi$ -комплекс гексена-1 с Pt(II), выделенный в виде пиридинового аддукта  $[CH_3(CH_2)_3CH=CH_2]PtCl_2$  [26—29]. Выход  $\pi$ -комплекса в  $\gamma$ -индуцируемой реакции достигает 17%. Фотохимическая реакция имеет первый порядок по гексану.

## 2. Промежуточные металлорганические соединения

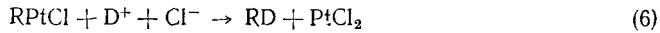
Еще в ранних работах (см. [1, 13—17]) на основании изучения кинетики реакций алканов с комплексами Pt и некоторых косвенных свидетельств было высказано предположение, что взаимодействие алканов как с Pt(II), так и с Pt(IV) приводит к промежуточному образованию  $\sigma$ -алкильных комплексов Pt. В последние годы получены новые косвенные и прямые доказательства участия таких комплексов в процессе.

### а) Стадии реакций H—D-обмена и окисления

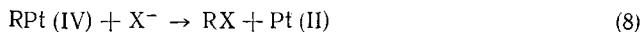
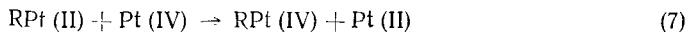
Реакции H—D-обмена и окисления начинаются, по-видимому, с атаки реакционноспособной формы комплекса Pt(II) на RH, в результате чего образуется  $\sigma$ -алкильный комплекс Pt(II):



В отсутствие Pt(IV)  $\sigma$ -алкильное производное электрофильно атакуется ионом D $^+$  (о расщеплении связи M—C электрофилами, см. например, [30]):



Если же в системе присутствует производное Pt(IV), оно взаимодействует с  $\sigma$ -комплексом Pt(II), переводя его в  $\sigma$ -алкильный комплекс Pt(IV). Последний, реагируя с нуклеофилом X $^-$  (H $_2$ O или Cl $^-$ ), дает ROH или RCl.



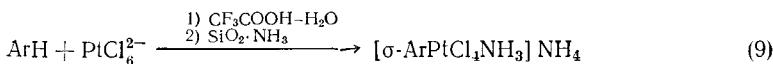
При температуре выше 100° и низкой концентрации Pt(IV) скорость реакции зависит от [Pt(IV)] и от кислотности среды, а лимитирующей является, по-видимому, стадия (7). Энергия активации этой стадии невелика ( $\sim 9$  ккал/моль). При температуре ниже 100° и высокой концентрации Pt(IV) скорость всей реакции определяется скоростью стадии (5). Величина энергии активации реакции в указанных условиях, ( $\sim 20$  ккал/моль для алканов C $_2$ —C $_4$ ), естественно, близка к таковой для H—D-обмена (18,6 ккал/моль для этана) [14]. Поскольку на стадии (7) комплекс Pt(II), использовавшийся для первоначальной активации RH, возвращается в систему, реакция окисления алкана является катализической относительно Pt(II), а комплекс Pt(IV) выступает в качестве окислителя.

Ниже приведены доказательства образования промежуточных металлорганических соединений в этом процессе.

## б) Выделение $\sigma$ -арильных комплексов и их свойства

Хорошо известно, что комплексы переходных металлов, в частности платины, способны расщеплять связь C—H внутримолекулярно с образованием циклометаллированных соединений [31, 32]. В реакции циклометаллирования способны вступать соединения, содержащие как  $sp^2$ -гибридизованные атомы углерода (ароматические кольца), так и группы с  $sp^3$ -атомами углерода ( $CH_2$  и  $CH_3$ ) [33—37]. Расчет показывает [14], что реакция внутримолекулярного металлирования связи C—H должна протекать в  $10^3$ — $10^6$  раз быстрее, чем межмолекулярная реакция.

Для подтверждения возможности образования комплексов с  $\sigma$ -связью C—Pt(IV) в межмолекулярных реакциях с  $PtCl_6^{2-}$  были использованы ароматические соединения, поскольку было известно, что реакция с бензолом и другими аренами дает продукты окисления (в частности хлорбензол), аналогичные продуктам окисления алканов и что  $\sigma$ -арильные комплексы должны быть гораздо более устойчивы, чем  $\sigma$ -алкильные. Оказалось, что нагревание раствора  $H_2PtCl_6$  и ароматического соединения  $ArH$  в смеси  $CF_3COOH$ — $H_2O$  или в  $CH_3COOH$  приводит к образованию с выходом до 95% достаточно стабильных  $\sigma$ -арильных комплексов Pt(IV), которые после хроматографирования на силикагеле, содержащем  $NH_3$ , могут быть выделены в форме анионных аддуктов с аммиаком [38—42]:



Комpleксы нафталина и *o*-нитротолуола охарактеризованы данными рентгеноструктурного анализа [38, 43], для ряда комплексов получены спектры ЯМР  $^{195}Pt$  [44]. Была исследована [42, 45—48] кинетика процессов накопления комплексов и их распада, приводящего к образованию  $ArAr$ ,  $ArCl$  и Pt(II). Процесс накопления  $\sigma$ -арильного комплекса сопровождается его *пара*—*мета*-изомеризацией: если в начальный момент замещение идет в основном ( $\sim 90\%$ ) в *пара*-положение толуола, то затем постепенно достигается статистическое распределение  $m:n=2:1$ . В *орто*-положение заместитель не вступает по пространственным причинам. Методом конкурирующих реакций было установлено [42, 49], что относительные скорости реакции с участием  $C_6H_5X$  убывают в следующем ряду X: OH (16),  $OC_2H_5$  (8,5),  $CH_3$  (3),  $C_2H_5$  (2,7),  $OC_6H_5$  (2,0),  $CH(CH_3)_2$  (1,9), H (1,0),  $C_6H_5$  (0,9), F (0,3),  $COCH_3$  (0,1),  $COOH$  (0,09), Cl (0,08),  $NO_2$  (0,04). Логарифмы этих величин коррелируют с константами Гамметта  $\sigma$  и Брауна  $\sigma^+$  (параметры  $\rho=-3,0$  и  $\rho^+=-1,5$ ). На основании полученных данных предложен [42] механизм реакции — электрофильное замещение в ароматическом ядре [48]. По своему поведению в реакции металлирования аренов, а также по отношению образующихся  $\sigma$ -арильных комплексов к пулкофильным реагентам (аренам, олефинам) [50—53] Pt(IV) напоминает Pd(II) [54]. Также по механизму электрофильного замещения металлируют арены, по-видимому, и хлоридный комплекс Au(III) [55]. Арене взаимодействуют с  $Na_2PtCl_4$  при нагревании раствора в  $CF_3COOH$ — $H_2O$  или  $CH_3COOH$  [56]. При этом, по-видимому, образуются  $\sigma$ -арильные комплексы Pt(II), которые сравнительно нестабильны, но действием  $H_2PtCl_6$  могут быть переведены в  $\sigma$ -арильные комплексы Pt(IV). Таким образом, хлоридный комплекс Pt(II) в реакции с аренами выступает, видимо, как электрофил. Реакция же  $\sigma$ -арильных комплексов Pt(II) с  $PtCl_6^{2-}$  может рассматриваться как модель стадии (7) в окислении алканов.

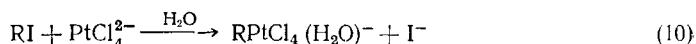
Реакция (9) может быть индуцирована не только нагреванием, но и светом [26, 28, 48, 57] или  $\gamma$ -излучением [27]. Арене  $C_6H_5X$  образуют следующий ряд X по изменению относительной скорости фотохимической реакции с  $PtCl_6^{2-}$  [26]: OH (8),  $OC_2H_5$  (4,1),  $OC_3H_7$  (4,0),  $OC_6H_5$  (1,9),  $CH_3$  (1,0). Логарифмы этих величин коррелируют с константами  $\sigma_n^+$  ( $\rho^+=-1,5$ ). Высказано предположение [48], что индуцируемые излуче-

нием реакции начинаются с переноса электрона от арена к Pt(IV), а затем, как и в случае термической реакции, образуется комплекс Уэланда.

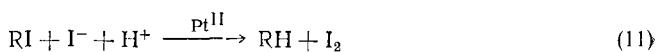
Все рассмотренные реакции с аренами протекают, по-видимому, по механизму электрофильного замещения, предполагающего делокализацию в промежуточно образующемся комплексе Уэланда положительного заряда по кольцу арена. Поскольку подобная делокализация невозможна в случае полностью насыщенных углеводородов, реакцию с аренами следует рассматривать лишь как подтверждение возможности образования соединений со связью M—C при активации алканов; сами же механизмы взаимодействия комплекса металла со связью C—H в алканах и аренах должны различаться.

### в) $\sigma$ -Алкильные комплексы

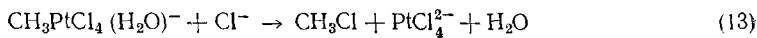
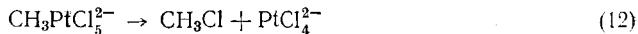
Реакции окислительного присоединения алкилгалогенидов к комплексам переходных металлов, содержащих фосфиновые или аминные лиганды, в результате которых образуются соединения со связью M—C, хорошо известны [9, 58]. Однако лишь недавно было найдено [59], что хлоридный комплекс  $\text{PtCl}_4^{2-}$ , не содержащий «стабилизирующих» лигандов, присоединяет при комнатной температуре в водном растворе  $\text{CH}_3\text{I}$  с образованием  $\sigma$ -метильного комплекса Pt(IV). Интересной особенностью реакции является то, что шестое координационное место в октаэдрической молекуле продукта занимает вода, а ион  $\text{I}^-$  связывается другой молекулой комплекса Pt(II) (образуется  $\text{PtI}_2$ , выпадающая в осадок). Аналогичным образом протекает реакция и с  $\text{C}_2\text{H}_5\text{I}$  [60, 61] и  $\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{I}$  [62].



При избытке ионов  $\text{I}^-$  и  $80^\circ$  происходит быстрое и количественное превращение RI в алкан, причем комплекс Pt(II) является катализатором [63]:

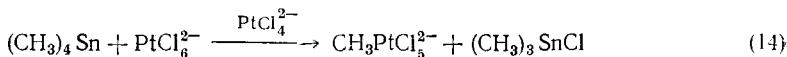


Образующийся в реакции (10) ( $\text{R}=\text{CH}_3$ )  $\sigma$ -метильный комплекс восстановительно элиминирует  $\text{CH}_3\text{Cl}$  с выделением комплекса Pt(II):



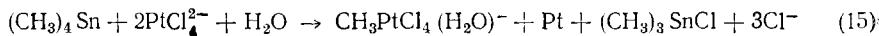
В [64] на основании данных о кинетических параметрах разложения  $\sigma$ -метильного комплекса Pt(IV) сделан вывод, что стационарная концентрация этого комплекса, образующегося в реакции  $\text{CH}_4$  с системой Pt(II)+Pt(IV) при давлении метана  $1,01 \cdot 10^7$  Па,  $[\text{Pt}(\text{II})]=0,1$  моль/л и  $120^\circ$ , не должна в водном растворе превышать  $10^{-6}$  моль/л. Однако в растворе  $\text{CF}_3\text{COOH}-\text{H}_2\text{O}$  из-за увеличения концентрации  $\text{CH}_4$  и более высокой скорости его реакции с Pt(II) это значение может быть выше на 1—2 порядка.

Подобные  $\sigma$ -алкильные комплексы Pt(IV) могут быть получены в реакции  $\text{PtCl}_6^{2-}$  с некоторыми алкильными производными непереходных металлов. Так,  $\text{PtCl}_6^{2-}$  медленно реагирует [65] с  $(\text{CH}_3)_4\text{Sn}$  в  $\text{CD}_3\text{COOD}$  при комнатной температуре с образованием  $\text{CH}_3\text{PtCl}_5^{2-}$ . Реакция ускоряется добавками  $\text{PtCl}_4^{2-}$  и имеет первый порядок по Pt(II).



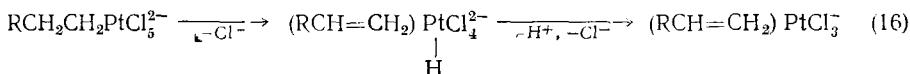
В отсутствие  $\text{PtCl}_6^{2-}$  тетраметилолово реагирует с  $\text{Na}_2\text{PtCl}_4$  в водном ацетоне также с образованием  $\sigma$ -метильного комплекса Pt(IV). При этом наблюдается выделение металлической платины. По-видимому, реакция протекает как окислительное присоединение компонентов связи  $\text{Me}_3\text{Sn}-\text{Me}$  к Pt(II). Как и в случае RI (10), один компонент присоединяется к атому Pt(II), а второй связывается другой частицей Pt(II).

(восстанавливая ее):



Реакция переноса метильной группы с метилкобаламина на Pt(IV) также катализируется комплексом Pt(II) [66]. Следует отметить, что реакция (14) в известной степени моделирует взаимодействие системы Pt(IV) + Pt(II) с насыщенными углеводородами. По-видимому, процесс (15) также имеет общие черты с реакцией алканов с комплексом Pt(II). Расщепление связи Sn—CH<sub>3</sub> комплексом PtCl<sub>6</sub><sup>2-</sup> ускоряется светом [65]. В фотохимической реакции PtCl<sub>6</sub><sup>2-</sup> с (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Sn(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub> в CD<sub>3</sub>COOD методом ПМР обнаружено образование (помимо CH<sub>3</sub>PtCl<sub>5</sub><sup>2-</sup>) комплекса C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>PtCl<sub>5</sub><sup>2-</sup>, переходящего постепенно в  $\pi$ -этиленовое производное Pt(II). Свет, по-видимому, ускоряет превращение  $\sigma$ -этильного комплекса в  $\pi$ -этиленовый.

Таким образом, реакции, в которых возможно образование производных Pt(IV) и алкильных фрагментов, содержащих в  $\beta$ -положении атом H — фотоиндуцируемые реакции этильных производных Sn и Ge с PtCl<sub>6</sub><sup>2-</sup>, окислительное присоединение этилиодида или  $\kappa$ -гексилиодида к PtCl<sub>4</sub><sup>2-</sup>, термическая или фотохимическая реакции гексана с PtCl<sub>6</sub><sup>2-</sup> — приводят к  $\pi$ -олефиновым комплексам Pt(II). Наиболее вероятным механизмом превращения  $\sigma$ -алкильных комплексов в  $\pi$ -олефиновые является  $\beta$ -элиминирование водорода с восстановлением Pt(IV) до Pt(II).



Прямое доказательство образования  $\sigma$ -метильного комплекса Pt(IV) в реакции CH<sub>4</sub> с системой Pt(II) + Pt(IV) в H<sub>2</sub>O получено в [20]. Найдено, что обработка реакционной смеси после удаления из нее метана боргидридом натрия приводит к выделению CH<sub>4</sub>, образующегося при восстановлении комплекса CH<sub>3</sub>PtCl<sub>5</sub><sup>2-</sup>. Кинетическая кривая, соответствующая определяемой таким образом концентрации  $\sigma$ -метильного комплекса, имеет максимум, приходящийся на тот же период времени реакции, что и точки перегиба на кинетических кривых расходования PtCl<sub>6</sub><sup>2-</sup> или накопления конечных продуктов CH<sub>3</sub>OH и CH<sub>3</sub>Cl. Энергия активации разложения  $\sigma$ -метильного комплекса равна 26  $\pm$  2 ккал/моль, константа скорости разложения при 120° составляет 0,14 с<sup>-1</sup>, максимальная концентрация комплекса 7,7  $\cdot$  10<sup>-5</sup> моль/л. Отсюда можно вычислить скорость разложения комплекса при максимальной концентрации (1,1  $\cdot$  10<sup>-5</sup> моль/(л  $\cdot$  с)), которая близка к максимальной скорости расхода Pt(IV) или накопления продуктов (1,0  $\cdot$  10<sup>-5</sup> моль/(л  $\cdot$  с)). Наконец, образующийся в реакции с метаном  $\sigma$ -комплекс был охарактеризован спектром ПМР, который совпал со спектром комплекса, полученного в реакции (10).

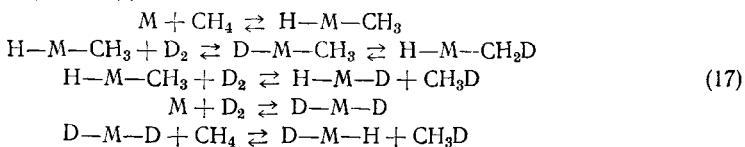
### III. РЕАКЦИИ С СОЕДИНЕНИЯМИ ДРУГИХ МЕТАЛЛОВ

Еще в 1969 г. сообщалось, что комплекс H<sub>3</sub>Co(PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub> катализирует H—D-обмен между метаном и D<sub>2</sub> в бензольном растворе [8]. В последние годы стали известны и другие гидридные или низковалентные комплексы металлов, индуцирующие H—D-обмен в ароматических и алифатических углеводородах. Например, описаны такие процессы для систем нафталин—C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>—ReH<sub>5</sub>(PMe<sub>2</sub>Ph)<sub>2</sub> [67] и H<sub>2</sub>—C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>—ReH<sub>7</sub>[P(C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>)<sub>3</sub>]<sub>2</sub> [68]. В растворе C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> изопропильные или циклогексильные группы R в комплексах RuH<sub>4</sub>(PR<sub>3</sub>)<sub>3</sub> вступают в H—D-обмен [69], фотолиз раствора толуола или этилбензола в C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> в присутствии CrMoH<sub>3</sub>  $\cdot$  (Me<sub>2</sub>PCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>PM<sub>2</sub>) (Cr — цикlopентадиенил) приводит к замене атомов H на D как в ароматическом кольце, так и в алкильной цепи [70]. Под действием света наблюдался H—D-обмен между IrH<sub>3</sub>(CO)  $\cdot$  (Ph<sub>2</sub>PCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>PPh<sub>2</sub>) и C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> [71]. Обмен между алканами и D<sub>2</sub> катализируется закрепленными на силикагеле аллилгидридными комплексами родия [72, 73]. Все перечисленные реакции включают, по-видимому,

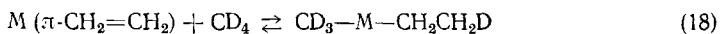
стадию окислительного присоединения к металлокомплексу и в некоторых случаях могут начинаться с отщепления  $H_2$  от гидридного производного.

В присутствии  $TiCl_4$ ,  $Cp_2TiCl_2$  или  $VCl_4$  диметилалюминийхлорид обменивает атомы  $H$  метильных групп на атомы  $D$  из  $CD_4$  [74, 75]. Преимущественно образуется  $CH_2D_2$ , а кроме того  $CH_3D$  и  $CD_3H$ . Предложенная схема реакции включает обратимое диспропорционирование метильных групп, связанных с атомом переходного металла  $M$ , приводящее к образованию карбенового комплекса, который, в свою очередь, присоединяет дейтерометан. Методом ССП МО ЛКАО рассчитано электронное строение комплексов  $H_nMCH_3$  и  $H_nMCH_2$  ( $M=Ti, V, Cr$ ) [76]. Оказалось, что способность этих соединений к образованию карбенового комплекса ( $MCH_3 \rightarrow MCH_2 + H_2$ ) изменяется в ряду  $Ti < V < Cr$ .

Под действием  $Cp_2V$  метан обменивает атомы  $H$  на  $D$  из  $D_2$  (общий выход  $CH_3D$ ,  $CH_2D_2$ ,  $CHD_3$  и  $CD_4$  составляет 2–6% за 24 ч при содержании метана 35% и давлении 250 мм; соотношение продуктов 1,0 : 0,2 : 0,3 : 0,12) [74, 77, 78]. Бензол, использующийся в качестве растворителя, также вступает в реакцию  $H$ – $D$ -обмена. Схема процесса включает следующие стадии:



Интересно, что  $H$ – $D$ -обмен между  $CD_4$  и  $C_6H_6$  под действием  $Cp_2V$  сильно ускоряется в присутствии этилена. Это может быть связано с тем, что присоединение метана к этиленовому комплексу по схеме



термодинамически более выгодно, чем присоединение с образованием алкилгидридного комплекса. В системе  $CD_4$ – $C_2H_4$ – $C_6H_6$  молекула этилена выступает в роли переносчика  $D$  от метана к бензолу.

Хлориды  $Ir(III)$  и  $Rh(III)$  катализируют  $H$ – $D$ -обмен с растворителем ( $CH_3COOD$ – $D_2O$ ) в аренах и алканах (см. [1, 13–15, 79]). Как и в случае комплексов  $Pt(II)$ , наблюдается множественный обмен, арены реагируют быстрее алканов, обмен не происходит в орто-положении замещенных аренов. Отметим, наконец, что взаимодействие алканов с атомами или ионами металлов  $M$  (см., например [80–87]) приводит к расщеплению связей  $C-H$  и  $C-C$  и образованию связей  $M-H$  и  $M-C$ .

### а) Выделение алкилгидридных комплексов

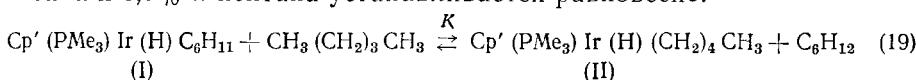
В некоторых случаях алкилгидридные комплексы, образующиеся при окислительном присоединении с разрывом  $C-H$ -связи аренов, алкильных групп, связанных с ароматическими кольцами, и даже алканов, оказываются достаточно устойчивыми и могут быть выделены. Так, при нагревании или фотолизе комплексы  $Cp_2WH_2$ ,  $Cp_2WCO$  и  $Cp_2WHCH_3$  дают координационно ненасыщенную частицу вольфрамоцена  $Cp_2W$ , которая легко присоединяет ароматические или алкилароматические углеводороды [88]. В случае толуола, например, образуются  $Cp_2W(H)C_6H_4CH_3$  и  $Cp_2W(CH_2Ph)C_6H_4CH_3$ , т. е. вольфрам внедряется как по  $C-H$ -связи ароматического ядра, так и по связи при  $sp^3$ -атоме углерода. Термическая реакция  $Cp_2W$  с мезитиленом дает  $Cp_2W(H)CH_2C_6H_3(CH_3)_2$ . Однако циклогексан и неопентан в этом случае не образуют продуктов внедрения. Впервые окислительное присоединение алканов с образованием алкилгидридных комплексов было непосредственно продемонстрировано в работах с использованием комплексов иридия. Так, дигидридное производное иридия  $Cp'Ir(H)_2PMe_3$  ( $Cp'$  – пентаметилцикlopентадиенил) при облучении в растворе циклогексана или неопентана дает с хорошим выходом комплексы  $Cp'(PMe_3)Ir(H) \cdot (C_6H_{11})$  и  $Cp'(PMe_3)Ir(H)CH_2C(CH_3)_3$  [89–91]. Другие насыщенные

Таблица 1

Относительные скорости реакции комплекса  $\text{Cp}'\text{M}(\text{H})_2\text{PMe}_3$  с углеводородами по С—Н-связи (облучение при  $-60^\circ\text{C}$ ) [89, 92]

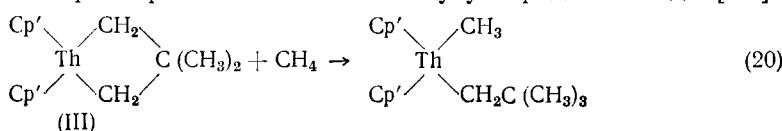
Углеводород	Относительная скорость		Углеводород	Относительная скорость	
	$\text{M}=\text{Rh}$	$\text{M}=\text{Ir}$		$\text{M}=\text{Rh}$	$\text{M}=\text{Ir}$
Бензол	19,5	3,9	Этан	2,0	—
Циклопропан	10,4	2,1	Цикlopентан	1,8	1,4
Гексан ( $1^\circ$ )	5,9	2,7	Неопентан	—	1,14
Гексан ( $2^\circ$ )	0,1	0,2	Циклогексан	1,0	1,0
2-Метилпропан	3,6	—	Циклодекан	—	0,23
Пропан ( $1^\circ$ )	2,6	1,5	Циклогептан	0,14	—
Пропан ( $2^\circ$ )	0,4	0,3	Циклооктан	0,06	0,09
Этилен	2,4	—			

углеводороды и бензол также легко присоединяются к комплексу иридия. Получающиеся алкилгидридные комплексы охарактеризованы спектрами ЯМР  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$  и ИК. Эти комплексы действием  $\text{CHBr}_3$  при  $-60^\circ$  были переведены в более стабильные производные  $\text{Cp}'(\text{PMe}_3)\text{Ir}(\text{Br})\text{R}$ . Облучение  $\text{Cp}'\text{Ir}(\text{H})_2\text{PMe}_3$  в смеси  $\text{C}(\text{CH}_3)_4 + \text{C}_6\text{D}_{12}$  привело к образованию  $\text{Cp}'(\text{PMe}_3)\text{Ir}(\text{H})\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_3$  и  $\text{Cp}'(\text{PMe}_3)\text{Ir}(\text{D}) \cdot \text{C}_6\text{D}_{11}$  с очень небольшими примесями продуктов перекрестного присоединения. Таким образом, оба компонента связи  $\text{R—H}$  присоединяются к одному атому металла. Реакция алканов с комплексом  $\text{Cp}'\text{Rh}(\text{H})_2\text{PMe}_3$  протекает аналогично в условиях облучения при температуре ниже  $-30^\circ$  [89, 92, 93]. Интересно, что циклопропилгидридный комплекс претерпевает перегруппировку в родациклогутановое производное [94]. Методом конкурирующих реакций определены относительные скорости реакций с различными углеводородами [89, 92] (табл. 1). Селективность (как субстратная, так и позиционная) в случае комплекса Rh оказалась гораздо выше, чем при использовании соединения Ir. При нагревании в течение 50 ч при  $140^\circ$  циклогексилгидридного комплекса (I) или  $\text{n}$ -пентилгидридного производного (II) в смеси 91,5% циклогексана и 8,5%  $\text{n}$ -пентана устанавливается равновесие:

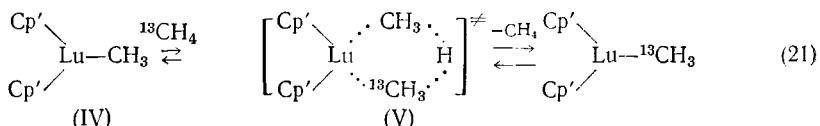


причем соотношение (II) : (I) равно  $1,0 \pm 0,1$ . Отсюда константа  $K = [(II)][\text{C}_6\text{H}_{12}] / [(I)][\text{n-C}_5\text{H}_{12}] = 10,6$ , что соответствует  $\Delta G^\circ = -2,0$  ккал/моль. Предполагая, что энтропийные изменения в реакции невелики и принимая энергию связей  $\text{CH}_2$  и  $\text{CH}_3$  в циклогексане и  $\text{n}$ -пентане равными 94,5 и 98 ккал/моль соответственно, получаем, что энергия связи  $\text{M—C}$  в комплексе (II) на 5,5 ккал/моль больше, чем в (I) [95]. Из этих оценок вытекает, что метилгидридный комплекс  $\text{Cp}'(\text{PMe}_3)\text{Ir}(\text{H})\text{CH}_3$  также должен быть термодинамически очень устойчивым. Его удалось получить с выходом 58% при нагревании (140—150°) раствора комплекса (I) в циклооктане в присутствии метана (20 атм) [89, 95].

Облучение раствора карбонильного комплекса  $\text{Cp}'\text{Ir}(\text{CO})_2$  в перфторгексане при комнатной температуре в атмосфере  $\text{CH}_4$  (10 атм) привело к образованию  $\text{Cp}'\text{Ir}(\text{CO})(\text{H})\text{CH}_3$  с выходом 20% [96]. Изучение кинетики реакции комплекса  $\text{Cp}'\text{Rh}(\text{H})_2\text{PMe}_3$  с аренами и алканами позволило сделать вывод, что в случае аренов окислительному присоединению предшествует координация ароматического углеводорода одной из двойных связей, а связь  $\text{Rh—C}_6\text{H}_5$  примерно на 13 ккал/моль прочнее связи  $\text{Rh—CH}_3$  [97]. В реакции (20) циклического производного тория (III) с метаном ( $60^\circ$ , в циклогексане) метильная группа связывается с металлом, а водород присоединяется к атому углерода лиганда [98]:



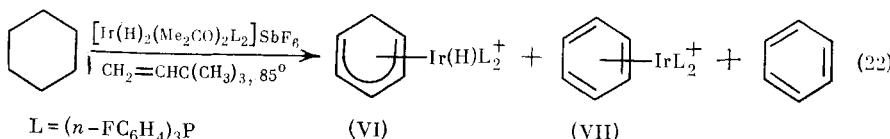
Это подтверждается тем, что реакция с  $\text{CD}_4$  (протекающая в 6 раз медленнее, чем с  $\text{CH}_4$ ) приводит к образованию дейтерированного комплекса, выделяющего после гидролиза неопентан- $d_1$ . Обменная реакция (21) метана с комплексом лютения [99, 100], по-видимому, протекает по сходному механизму. Предполагается, что процесс (21) идет через переходное состояние (V).



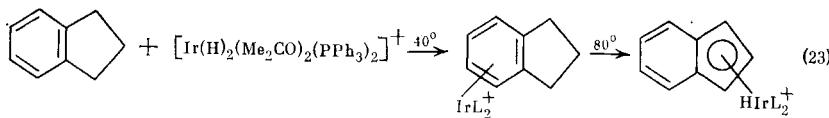
Поскольку в комплексе (IV) лютений имеет степень окисления +3, маловероятно, что обмен с  $^{13}\text{CH}_4$  проходит путем обычного окислительно-присоединения, так как в результате него должен образовываться алкилгидридный комплекс  $\text{Lu}(\text{V})$ . В схеме с переходным состоянием (V) атом металла имеет свойства электрофила. Так же электрофилом является закрепленный на силикагеле комплекс  $\text{Rh}$ , реагирующий с метаном [101]. Реакция идет по двум направлениям, одно из которых приводит к метилгидридному производному  $\text{Rh}(\text{III})$ . При действии на метилгидридный комплекс хлора образуется  $\text{CH}_3\text{Cl}$ .

### б) Дегидрирование алканов

Как уже отмечалось, хлоридные комплексы платины дегидрируют алканы. Комплексы некоторых металлов в низкой степени окисления также могут отщеплять водород от алифатических заместителей в фосфиновых лигандах или алканах. Например, реакция  $[(\text{циклооктен})_2\text{MCl}]_2$  ( $\text{M}=\text{Rh}$  или  $\text{Ir}$ ) с трициклогексилфосфином в кипящем толуоле приводит к образованию производного  $[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_{11})_3]\text{M}[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_9) \cdots (\text{C}_6\text{H}_{11})_2]\text{Cl}$ , в котором атом  $\text{M}$  π-координирован с двойной связью циклогексеновой группы  $\text{C}_6\text{H}_9$  [102]. Циклоалканы дегидрируются в присутствии 3,3-диметилбутена катионными комплексами иридия  $[\text{Ir}(\text{H})_2(\text{Me}_2\text{CO})_2\text{L}_2]\text{SbF}_6$ , где  $\text{L}=\text{PPh}_3$  или  $(n\text{-FC}_6\text{H}_4)_3\text{P}$  [103, 104]. Из циклопентана образуется комплекс  $[\text{CpIr}(\text{H})\text{L}_2]\text{SbF}_6$  с выходом 82%. Циклогексан дает смесь продуктов (VI), (VII) и бензола с выходами 5, 45 и 32% соответственно:



Реакция с циклооктаном приводит к образованию  $[\text{Ir}(\text{COD})\text{L}_2]\text{SbF}_6$  [ $\text{COD} = 1,5\text{-циклооктадиен}$ ,  $\text{L} = (n\text{-FC}_6\text{H}_4)_3\text{P}$ ] с выходом 75%. Однако в присутствии основания 1,8-ди(диметиламино)нафтилина этот процесс становится катализитическим (8 циклов) и его продуктом является циклооктен. Иридиевые соединения с аренами  $\text{ArH}$  дают комплексы, которые дегидрируют циклопентан с образованием Ср-производного иридия и выделением свободного арена [105]. Процесс дегидрирования индана сопровождается внутримолекулярной перегруппировкой [105]:



Все реакции с катионными комплексами  $\text{Ir}$  протекают в гомогенных условиях. Для доказательства этого был разработан специальный тест с использованием дibenzo[*a, e*]циклооктатетраена, позволяющий обнаруживать возникновение гетерогенного катализатора из растворимого

комплекса [106]. Высказано предположение, что реакция дегидрирования катионным комплексом включает окислительное присоединение алкана по связи C—H к атому иридия с последующим дегидрированием [103].

Дегидрирование алканов подробно изучено на примерах реакций с полигидридными комплексами рения. Так, нагревание раствора  $L_2\text{ReH}_7$  ( $L=\text{PAr}_3$ , где  $\text{Ar}=n\text{-FC}_6\text{H}_4$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5$  или  $n\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$ ) в циклоалкане в присутствии 3,3-диметилбутена приводит к образованию комплекса  $\text{CpRe}(\text{H})_2\text{L}_2$  в случае циклопентана [107] или циклоалканов в случаях циклогексана, циклогептана и циклооктана [108]. При использовании малых концентраций гептагидрида и 3,3-диметилбутена реакция дегидрирования алканов  $C_n\text{H}_{2n}$  ( $n=6, 7, 8$ ) становится катализитической по отношению к гидриду рения (до 9 циклов) [109]. В этих условиях метилциклогексан образует смесь трех олефинов (никаких других продуктов, например, бензола, не обнаружено):

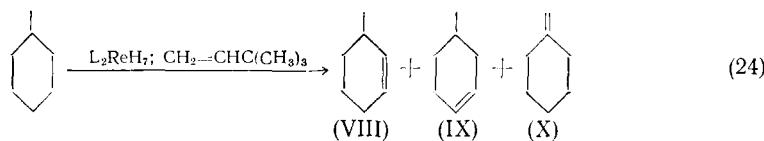
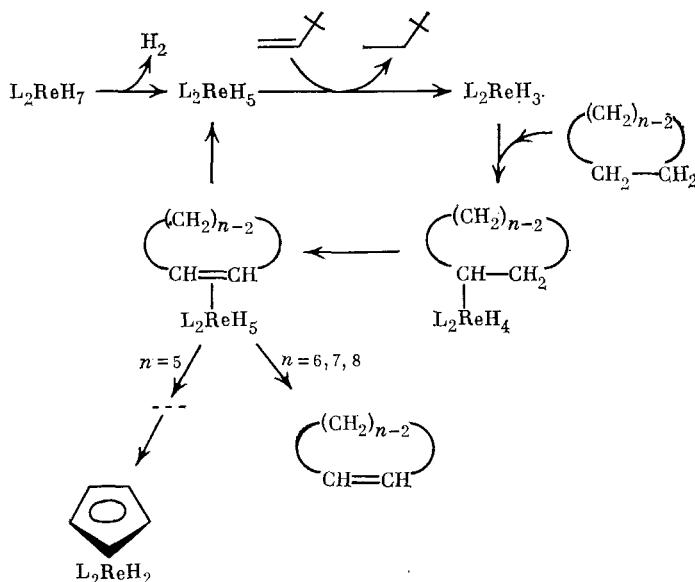


Таблица 2  
Соотношение изомеров (в %),  
образующихся в реакции (24),  
в зависимости от природы  
лиганда L [109]

L	(VIII)	(IX)	(X)
$(n\text{-FC}_6\text{H}_4)_3\text{P}$	29	65	6
$\text{Ph}_3\text{P}$	28	63	9
$\text{Et}_3\text{P}$	27	45	28

Соотношение изомеров (VIII), (IX) и (X) зависит от природы лиганда L (табл. 2) [109]. В реакции наблюдается ряд селективности  $\text{CH}_3 > \text{CH}_2 > \text{CH}$ , однако по пространственным причинам реагент не атакует наиболее экранированные атомы H (в  $\text{CH}_3$ , 2- и 6- $\text{CH}_2$ ). В случае менее объемистого лиганда  $\text{Et}_3\text{P}$  увеличивается содержание (X) за счет (IX). Предложенная схема процесса (схема 1) включает первую стадию отщепления  $\text{H}_2$ , затем окислительное присоединение RH к  $\text{L}_2\text{ReH}_3$  и  $\beta$ -элиминирование атома H с образованием  $\pi$ -олефинового комплекса.

Схема 1



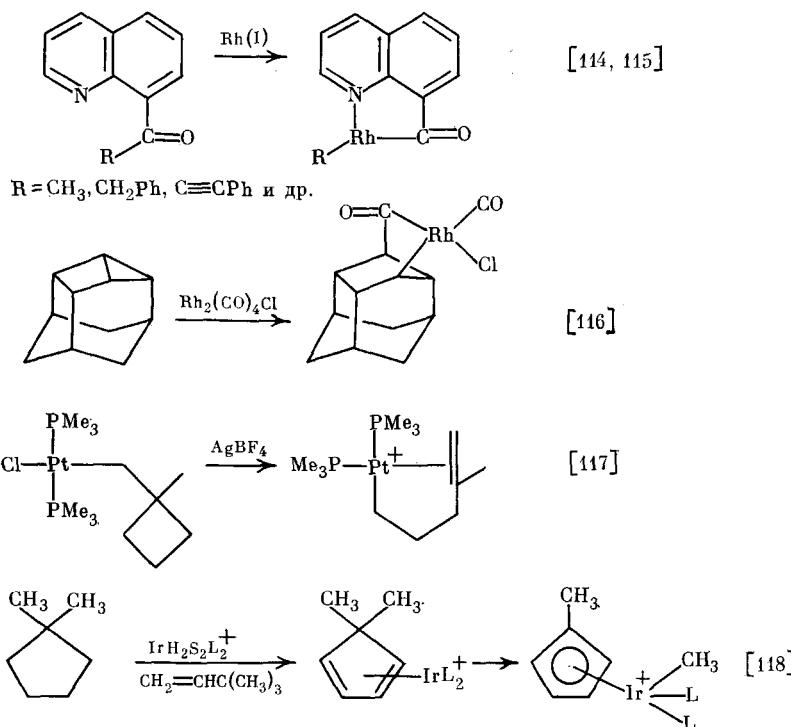
Реакция  $(\text{PPh}_3)_3\text{ReH}_7$  с  $n$ -алканами приводит к образованию диеновых комплексов  $(\text{RCH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2)\text{Re}(\text{PPh}_3)\text{H}_3$ , которые под действи-

ем  $(MeO)_3P$  дают алкены-1 с выходом более 95% и селективностью выше 98% [110]. Полигидриды других металлов, в частности  $(iso-Pr_3P)_2IrH_5$ ,  $[(n-FC_6H_4)_3P]_2IrH_5$  и  $[(n-FC_6H_4)_3P]_2RuH_4$  при  $150^\circ$  в присутствии 3,3-диметилбутена катализически (45—70 циклов) дегидрируют циклооктан до циклооктена [111]. Реакции дегидрирования могут проходить и под действием атомов металлов. Например, конденсация вольфрама с циклопентаном и  $PM_3$  дает с выходом 10%  $CpW(PMe_3)_5H_5$  [112], а взаимодействие атомов W с циклогексаном и  $PM_3$  приводит к комплексу  $C_6H_6W(H)_2(PMe_3)_2$  [113].

### в) Расщепление связи C—C

По сравнению со связью C—H связь между углеродными атомами в насыщенных фрагментах молекул и в алканах гораздо устойчивее к действию металлокомплексов. Хорошо известны лишь реакции с раскрытием циклопропанового цикла, внедрением Rh по связи C—CO или по связям в насыщенных, но напряженных циклических углеводородах (см. [9]). Некоторые примеры таких реакций приведены на схеме 2.

Схема 2



Известен случай расщепления связи C—C в алкане под действием металлокомплекса: нагревание октана при  $180^\circ$  в течение 15 ч в атмосфере  $H_2$  (50 атм) в присутствии  $Re_2(CO)_{10} + Al(C_2H_5)_3$  привело к гидрогенолизу углеводорода с конверсией 48% [119]. Имеются сведения, что в присутствии  $Co_2(CO)_8$  замедляется процесс фрагментации алканов под действием  $\gamma$ -излучения и одновременно образуются комплексы  $Co_2(CO)_9CR$ , где  $R=CH_3, C_2H_5, CH(CH_3)_2$  [120].

### г) Гидроалкилирование алканами кратных связей

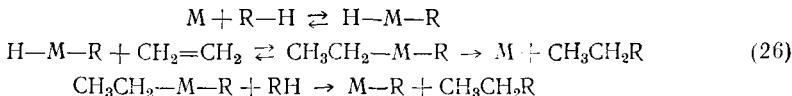
Подобно водороду (гидрогенолиз), метан может разрывать связь металл—алкил (алканолиз):



Первым примером таких реакций было образование этана при взаимо-

действии метана с алюминийорганическими соединениями в присутствии  $TiCl_4$ ,  $Cp_2TiCl_2$ ,  $VCl_4$  и других комплексов [74, 75, 121].

Как уже указывалось, возможность протекания подобных процессов была затем продемонстрирована при взаимодействии метана с комплексами лютеция и тория (20), (21). Учитывая существование реакции (25), с одной стороны, и зная механизм реакции гидрирования кратных связей — с другой, разумно предположить [74, 121, 122] возможность присоединения  $R-H$  по кратной связи (гидроалкилирование):

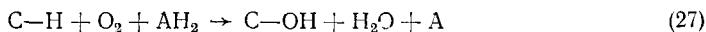


Действительно, при взаимодействии метана с этиленом (соотношение  $CH_4/C_2H_4 > 10$ ,  $20^\circ$ , 10 ч) под действием катализатора  $Ti(OCH_3)_4 + Al(C_2H_5)_3$  в бензole образуется пропан с выходом около 20% в расчете на этилен [122]. Присоединение метана к ацетилену с образованием пропилена происходит под действием  $Al(C_2H_5)_3$  и  $Fe(acac)_3$  [74, 121] или стеарата, нафтената и нафтенгидроксамата никеля, нанесенных на поверхность гидроксида никеля [123].

#### IV. ХИМИЧЕСКИЕ МОДЕЛИ БИОЛОГИЧЕСКОГО ОКИСЛЕНИЯ АЛКАНОВ

##### 1. Ферментативное окисление

Хорошо известно, что разнообразные органические соединения, в том числе алканы, могут окисляться кислородом в клетках бактерий, насекомых, рыб, теплокровных животных и человека, а также высших растений. Группа ферментов, катализирующих гидроксилирование кислородом СН-содержащих соединений — оксигеназы — могут индуцировать внедрение по связи С—Н лишь одного атома кислорода из  $O_2$ , в то время как второй кислородный атом восстанавливается с образованием воды

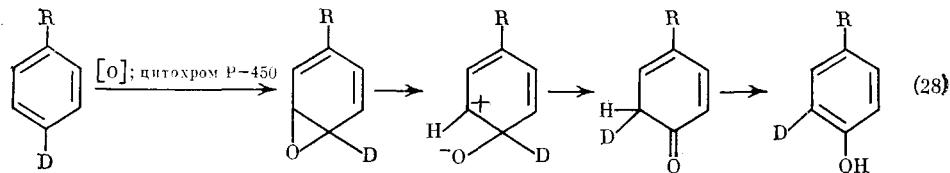


В этом случае ферменты называются монооксигеназами [124—129]. В качестве доноров водорода  $AH_2$  служат НАДН, НАДФН, аскорбат-аион и другие биологические восстановители. Некоторые монооксигеназы содержат цитохром Р-450 — белок, несущий в качестве простетической группы гем [124—134].

###### а) Окисление с участием цитохрома Р-450

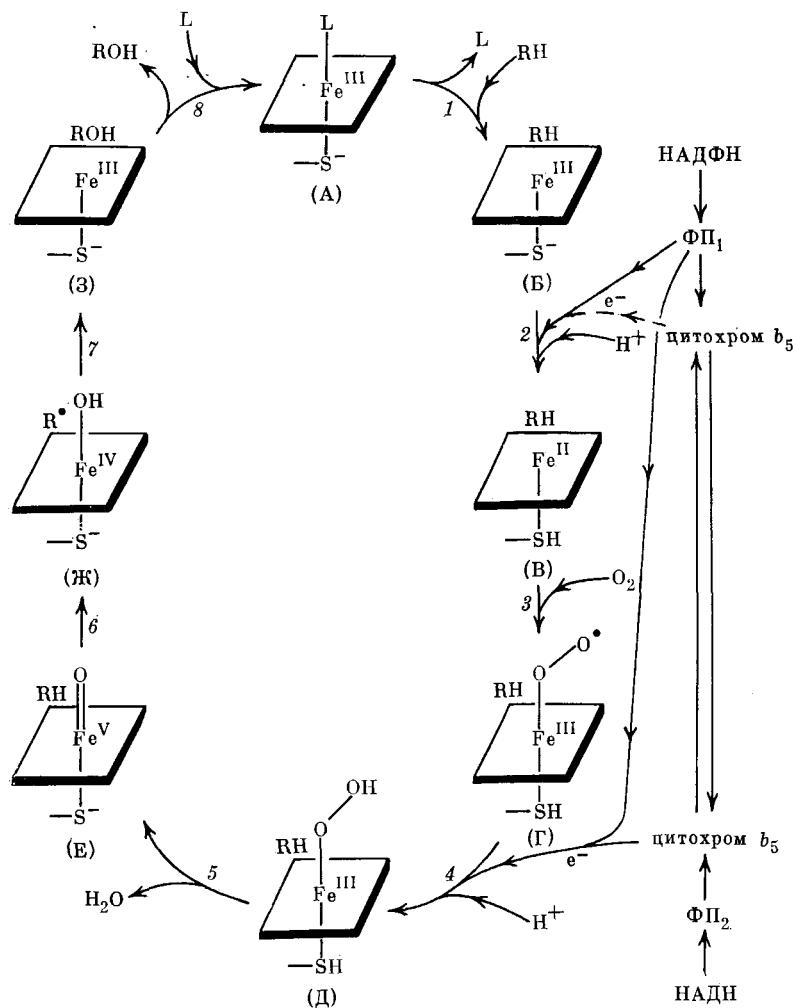
Наиболее детально исследовано окисление органических субстратов кислородом в микросомах клеток печени теплокровных животных, а также бактериальными монооксигеназами, содержащими цитохром Р-450. Так, например, монооксигеназы бактерий *Pseudomonas putida* гидроксилируют камфору, монооксигеназы митохондрий и микросом коры надпочечников отщепляют боковую цепь холестерина с последующим гидроксилированием насыщенных С—Н-связей. Важно, что в присутствии микросом печени алканы и жирные кислоты гидроксилируются преимущественно по терминальному ( $\omega$ ) атому углерода. Гораздо менее реакционноспособны С—Н-связи при соседнем ( $\omega-1$ ) атome углерода алифатической цепи. Так, при окислении декановой кислоты образуется 92% 10-гидроксидеановой и 8% 9-гидроксидеановой кислот. Поскольку окисление в положении  $\omega$  и ( $\omega-1$ ) ингибируется окисью углерода в разной степени, можно сделать предположение, что процессы активации С—Н-связей в этих положениях катализируются разными монооксигеназами. Изотопный эффект, выявленный при гидроксилировании 11-*d*<sub>2</sub>-лауриновой кислоты, составляет 3,6. В то же время известны монооксигеназы (например, выделенные из микросом печени крыс), которые осуществляют гидроксилирование алканов с «обычной»

селективностью (так, для изопентана  $1^{\circ}:2^{\circ}:3^{\circ}=1:15,4:113$ ). Характерным для окисления в присутствии монооксигеназ является сохранение конфигурации субстрата. Гидроксилирование ароматических соединений проходит как электрофильное замещение (для толуола соотношение  $o:m:n=59:13:28$ ) и сопровождается так называемым NIH-сдвигом. Это явление, заключающееся в переходе атома водорода (действия) в соседнее положение по отношению к тому, в которое происходит гидроксилирование, может быть объяснено следующей схемой:

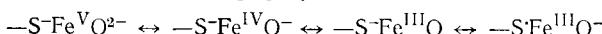


Процесс окисления органических соединений RH кислородом в присутствии цитохрома P-450 включает по меньшей мере 8 стадий (схема 3) [124]. В схеме приняты следующие обозначения:  $\Phi\text{П}_1$  — НАДФН-цитохром P-450-редуктаза,  $\Phi\text{П}_2$  — НАДН-цитохром  $b_5$ -редуктаза, S — остаток цистеина.

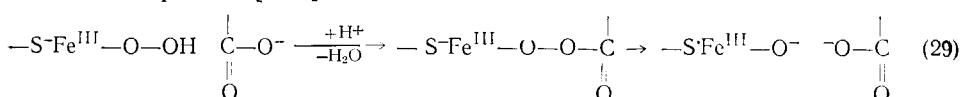
Схема 3



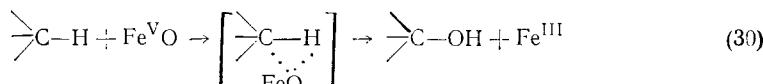
Образование на первой стадии комплекса (Б) приводит к тому, что цитохром Р-450 переходит из низкоспиновой формы в высокоспиновую. На второй стадии процесса происходит восстановление, после чего молекула  $O_2$  координируется по атому Fe(II). Рентгеноструктурный анализ комплекса миоглобина с  $O_2$  свидетельствует о том, что кислород координируется так, что ось молекулы  $O_2$  образует угол  $120^\circ$  с плоскостью порфиринового цикла (структура Полинга(Г)). Четвертая и пятая стадии заключаются в восстановлении комплекса и отщеплении молекулы воды. В результате образуется оксеноид (Е), структура которого может быть изображена несколькими формулами:



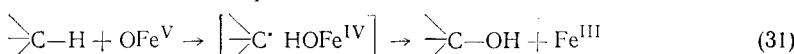
Тиоловый лиганд  $-S^-$  в этом случае выступает в качестве донора электронов. В процессе расщепления связи  $O-O$  участвует карбоксильная группа одной из аминокислот цитохрома Р-450 и промежуточно образуется ацилперекись [124]:



Шестая стадия заключается в разрыве связи  $C-H$  в молекуле субстрата. Предполагаются [124, 125, 134] два альтернативных механизма — оксеноидный:



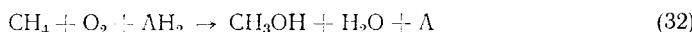
или радикальный с дальнейшей рекомбинацией в клетке:



Возможно, что реальный механизм элементарного процесса включает две стадии, первая из которых близка к механизму отрыва атома  $H$ , но протекает без образования радикалов, и реакция заканчивается образованием спирта.

## 6) Метанмонооксигеназы

Ферменты, выделенные из метаноокисляющих бактерий, известны под общим названием метанмонооксигеназ [1, 135—137]. Окисление происходит по схеме:



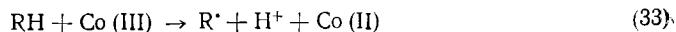
где  $AH_2$  — НАДН или НАДФН. Метанмонооксигеназы, выделенные из *Methylococcus capsulatus* и *Methylosinus trichosporum*, содержат белки, включающие негемовое железо и, возможно, медь [1]. В состав ферментов входит также цитохром  $c$ , однако его присутствие не влияет на активность метанмонооксигеназ. Фермент из *M. capsulatus* окисляет алканы от метана до бутана, причем по мере удлинения цепи скорость окисления падает. Пентан, циклогексан и ароматические углеводороды не окисляются [137]. Отметим, что для цитохрома Р-450 максимум активности приходится на алканы, содержащие от 8 до 12 углеродных атомов. По-видимому, различие в активности связано не с изменением механизма реакции, а с размерами гидрофобного кармана фермента, в котором протекает окисление.

## 2. Химические модели

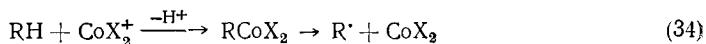
### а) «Прямое» окисление соединениями высоковалентных металлов

Ароматические, алкилароматические и насыщенные углеводороды окисляются соединениями Co(III) [1, 11, 14, 15, 138, 139]. Так, трифторацетат Co(III) окисляет циклогексан в растворе  $CF_3COOH$  при  $30^\circ$  за 23 ч до циклогексилтрифторацетата с выходом 35 %. Предполагает

мый механизм включает образование из углеводорода RH радикала R<sup>·</sup> при синхронном с восстановлением кобальта(III) отщеплении протона:

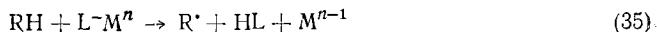


или при распаде  $\sigma$ -алкильного комплекса Co(III):



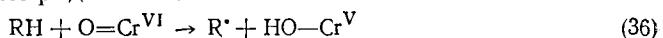
Радикалы вступают в дальнейшие превращения, приводящие к образованию конечных продуктов. Известны немногочисленные работы, посвященные прямому окислению алканов и алкилароматических углеводородов соединениями других высоковалентных металлов. Так, адамантан при взаимодействии с ацетатами Mn(III) или Pb(IV) в CF<sub>3</sub>COOH дает 1-адамантилтрифторацетат [140]. Ацетат Pb(IV) при комнатной температуре окисляет *n*-гептан и другие алканы [12, 141], комплексы Cu(III) в водном растворе при комнатной температуре превращают циклогексан в циклогексанол, циклогексанон и бензол [142].

В сильнокислых средах, в частности, в концентрированной H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, некоторые комплексы, например, Pd(II), Pt(III), Hg(II), окисляют алканы; в качестве продуктов образуются олефины, ароматические соединения, карбокатионы [143, 144]. По-видимому, реакции со всеми окислителями в кислых средах имеют сходный механизм лимитирующей стадии — гомолитическое расщепление связи C—H с участием лиганда L [143]:



#### б) Окисление оксосоединениями высоковалентных металлов

Имеется некоторое сходство между окислением алканов и других соединений монооксигеназами, с одной стороны, и кислородными производными высоковалентных металлов, с другой. Например, при гидроксилировании аренов производным Cr(VI) CrO<sub>2</sub>(OAc)<sub>2</sub> наблюдается миграция заместителя, аналогичная NIH-сдвигу (см. [124]). Реакция алканов с оксосоединениями Cr(VI), по-видимому, протекает с промежуточным образованием радикалов:



Однако не все образующиеся радикалы выходят в раствор, поскольку при окислении хромовой кислотой (+)-3-метилгептана образуется (+)-3-метилгептанол-3 с сохранением конфигурации на 70—85 %. В гидроксилировании разветвленных алканов наблюдается нормальная селективность. Добавление хлоридных комплексов Ru(IV) или Ir(IV) увеличивает скорость реакции, приводящей к образованию хлоралканов [145—147]. Селективность окисления в присутствии Ru(IV) (1<sup>0</sup>:2<sup>0</sup>:3<sup>0</sup> = 1:100:1000) иная, чем при окислении, катализируемом Ir(IV) (1:30:250); во втором случае первичная C—H-связь оказывается относительно более реакционноспособной. Одной из возможных причин усиления окислительной способности соединений Cr(VI) является образование смешанного комплекса [Cl<sub>4</sub>RuOCrO<sub>3</sub>]<sup>3-</sup> [147]. Сходным образом сильные кислоты ускоряют реакцию (скорость окисления пропорциональна кислотности среды), образуя протонированные частицы, например O=Cr(OH)<sub>3</sub><sup>+</sup> и HCrO<sub>3</sub><sup>+</sup>. Перманганат в растворе CF<sub>3</sub>COOH окисляет алканы при комнатной температуре [148]. Активной частицей, по-видимому, является катион MnO<sub>3</sub><sup>+</sup>. Селективность реакции 1<sup>0</sup>:2<sup>0</sup>:3<sup>0</sup> = 1:60:2100. Наконец, отметим, что комплекс Ru(IV) [Ru(трипиридинил)(дипиридинил)(O)]<sup>2+</sup> катализирует электрохимическое окисление алкилароматических углеводородов до спиртов, кетонов и кислот [149].

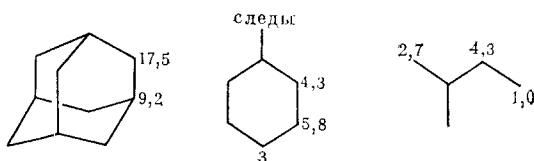
#### в) Окисление алканов, сопряженное с окислением соединений металлов

Целый ряд систем, гидроксилирующих органические субстраты в процессе, который сопряжен с окислением кислородом производного низковалентного металла, рассматривают как химические модели моно-

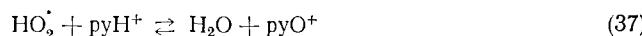
оксигеназ. Для этой цели использовали соединения Cu(I), Ti(III), Mo(O), Mo(III), Fe(II) и др. [1]. Наиболее подробно изучено гидроксилирование алканов кислородом в присутствии  $\text{SnCl}_2$  в  $\text{CH}_3\text{CN}$  при комнатной температуре [1, 150]. Селективность реакции  $1^\circ : 2^\circ : 3^\circ = 1 : 5,1 : 12,5$ . Установлено, что взаимодействие  $\text{O}_2$  с  $\text{SnCl}_2$  протекает по цепному разветвленному механизму с образованием гидроксильных радикалов, которые реагируют с алканом.

### г) Gif-система

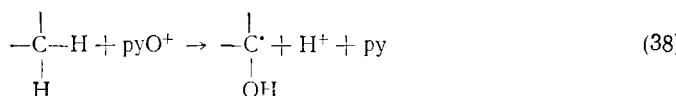
Молекулярный кислород эффективно окисляет алканы в присутствии порошка железа, карбоновой кислоты, пиридина и воды (так называемая Gif-система) [151]. В первых работах отмечалось, что следы  $\text{H}_2\text{S}$  инициируют реакцию [152, 153]. В системе активны растворимые комплексы железа, в качестве источника электронов может быть использована цинковая пыль [151, 154]. Окисление в течение 15—20 ч при  $30^\circ$  приводит к образованию кетонов и альдегидов (или спирта в случае третичной связи C—H) со следующими выходами в % (указанны числа рядом с соответствующими положениями молекулы):



Предполагалось, что необычная селективность окисления (малая активность слабой третичной связи по сравнению с первичной и вторичной) связана с участием в процессе в качестве промежуточной частицы карбенового комплекса железа, однако, как показано в работах [155, 156], селективность не зависит от природы металла. При использовании вместо железа меди, олова, кобальта (и вообще в отсутствие металла при инициированном окислении) получены сходные результаты. Необычная селективность, по-видимому, определяется образованием радикалов  $\text{HO}_2^\cdot$  или  $\text{RO}_2^\cdot$  в присутствии пиридина и кислоты (часть пиридина должна быть протонирована). Высказано предположение [155, 156], что активным в окислении алканов является «сольватированный кation кислорода»  $\text{ruO}^+$  (или  $\text{ruO}^+$ ), образующийся из  $\text{HO}_2^\cdot$  или  $\text{RO}_2^\cdot$  в присутствии протонированного пиридина:



Частица  $\text{ruO}^+$  может реагировать с углеводородами как трехэлектронный окислитель с отщеплением  $\text{H}^+$  от атома углерода, подвергающегося гидроксилированию:



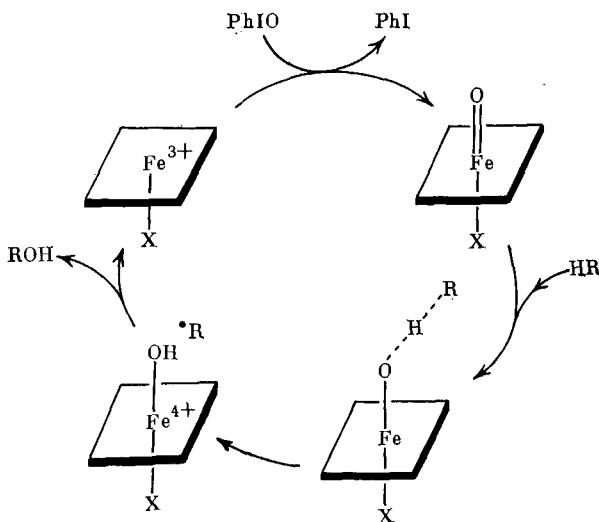
Образовавшийся радикал превращается в кетон или альдегид при дальнейшем окислении или в спирт при восстановлении. Естественно, такой механизм не проходит в случае третичной связи C—H, что может объяснить необычную селективность окисления.

### д) Окисление металлопорфириновыми комплексами кислорода

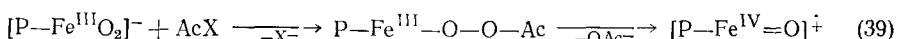
Наиболее близкими моделями гидроксилирующих систем на основе цитохрома P-450 являются кислородные производные металлопорфиринов. Исследовалось в основном окисление с участием комплексов железа и марганца, в качестве поставщиков кислородного атома использо-

вали  $O_2$ , иодобензол  $PhIO$ ,  $KO_2$  [157—170]. Механизм окисления алканов, катализируемого порфиринаами железа, включает первоначальное окисление  $Fe(III)$  с одновременным переносом атома кислорода на железо и образованием оксоферрильного комплекса  $[P—Fe^{IV}=O]^+$  ( $P$  — порфирины), который, реагируя с  $RH$ , дает спирт (схема 4).

Схема 4



Окисление циклогексана системой  $PhIO + TPPFeCl$  ( $TPP$  — тетрафенилпорфирины) приводит к образованию смеси циклогексанола и циклогексанона в соотношении  $15:1$  с выходом  $8\%$ . Соотношение  $3^o:2^o=25:48:1$ . Оксоферрильный комплекс может быть также получен при взаимодействии кислородного комплекса  $Fe(III)$  с ацилирующим агентом  $AcX$  ( $X=OAc, Cl, OH$ ) [161, 165]:



Интересно, что использование тетрамезитилпорфиринового (TMP) комплекса, в котором подход к атому железа пространственно затруднен, позволяет изменить селективность [165]. Так, если для гидроксилирования изопентана в присутствии TPP-комплекса  $1^o:2^o:3^o=1:12:40$ , а для гексана  $C(1):C(2):C(3)=1:10:10$ , то в присутствии TMP-комплекса получены соответственно отношения  $1:6:16$  и  $1:7:3$ . Увеличивая пространственное экранирование активного центра, удается добиться еще большего изменения селективности. В качестве модели активного центра цитохрома P-450 были использованы частицы системы *терракис-(*n*-гексадецилоксифенил)порфиринахлорид железа* —  $PhIO$  — циклодекстрин, диспергированные в водном растворе. Порфирины железа встраиваются при этом в липосомы, образованные димиристоилфосфатидилхолином. При гидроксилировании гексана соотношение  $C(3):C(2):C(1)=1:1.8:0.59$ , если используют  $\beta$ -циклодекстрин, и  $1:2.1:0.77$  в случае перметилированного  $\beta$ -циклодекстрина [166]. Эти результаты подтверждают предположение о причине необычной селективности, наблюдающейся в ряде случаев биологического окисления алканов, согласно которому наибольшая активность  $\omega$  и  $(\omega-1)$  связей С—Н обусловлена пространственными затруднениями, создаваемыми вокруг активного центра цитохрома P-450.

К металлопорфириновым моделям примыкает гидроксилирующая арена система на основе комплекса  $Ni(II)$  с макроциклическим азотсодержащим лигандом [171]. В водном растворе комплекс образует аддукт с  $O_2$ , который затем окисляет бензол.

## V. МЕХАНИЗМЫ РАСЩЕПЛЕНИЯ СВЯЗИ С—Н

### 1. Насыщенные углеводороды и фрагменты как лиганды в комплексах

С точки зрения привычных представлений образование каких-либо комплексов насыщенными углеводородами невозможно из-за отсутствия в их молекулах  $\pi$ - или  $n$ -электронов. Однако хорошо известны соединения, содержащие водородные и другие трехцентровые связи [172], например,  $\text{B}\cdots\text{H}\cdots\text{B}$ ,  $\text{Al}\cdots\text{CH}_3\cdots\text{Al}$ , а недавно были охарактеризованы достаточно устойчивые комплексы молекулярного водорода (*изо*- $\text{Pr}_3\text{P}$ )<sub>2</sub>··(CO)<sub>3</sub>W(H<sub>2</sub>) [173] и Cr(CO)<sub>5</sub>(H<sub>2</sub>) [174, 175]. Если принять во внимание эти данные, можно себе представить возможность существования комплексов алканов. С другой стороны, учитывая, что насыщенные углеводороды являются весьма слабыми донорами и плохими акцепторами электронов [176], можно предположить, что комплексы алканов должны быть чрезвычайно неустойчивы. Так, при растворении иода или кислорода в насыщенных углеводородах образуются контактные донорно-акцепторные комплексы [177], константа равновесия образования которых близка к нулю. Энергия связи в таких комплексах очень мала и оба компонента ориентированы один по отношению к другому произвольно. Квантовохимический расчет системы  $\text{CH}_4+\text{O}_2$  показал (см. [178]), что если  $\sigma$ -связь C—H расположена вдоль оси  $\pi$ -орбитали кислорода так, что расстояние O...H равно 2,05 Å, на потенциальной кривой появляется минимум, соответствующий энергии связи между компонентами  $\sim 0,5$  ккал/моль. Парамагнитные сдвиги сигналов ЯМР <sup>13</sup>C, индуцированные растворенным в насыщенном углеводороде азотокислым (ди-*трет*-бутилнитроксильным) радикалом, свидетельствуют о комплексообразовании радикала с алканом [178, 179]. Парамагнитный сдвиг  $\Delta\delta$  уменьшается при переходе от концевого атома *n*-пентана к атому в положениях 2 и 3. Так, при концентрации радикала 1 моль/л  $\Delta\delta$  составляет 3,8; 2,4; 2,3 м. д. соответственно. В случае 2,2-диметилбутана парамагнитные сдвиги сигналов групп  $\text{CH}_3$  *трет*-бутильных и этильного фрагментов равны соответственно 3,1 и 3,4 м. д., сдвиг для  $\text{CH}_2$  составляет 2,3 м. д., а для четвертичного углеродного атома он равен всего 0,13 м. д. Все сдвиги направлены в слабое поле, что свидетельствует о переносе от радикала на углеродные атомы алканов положительной спиновой плотности. На основании приведенных данных был сделан вывод, что алкан образует комплекс, взаимодействуя атомом водорода с  $\pi$ -орбиталью радикала, занятой неспаренным электроном и расположенной приблизительно поровну между атомами N и O. В соответствии с расчетом модельной системы  $\text{CH}_3\text{H}\cdots\text{ONH}_2$  методом INDO<sup>1</sup>, энергия стабилизации комплекса при расстоянии O...H  $\sim 2,0$  Å не превышает 1 ккал/моль (см. [181]).

#### а) Дифракционные и спектральные исследования

В последние годы стало известно довольно большое количество комплексов, в которых по данным рентгеноструктурного анализа, подтвержденным спектрами ИК и ЯМР, имеется внутримолекулярная связь между атомом металла и одной из групп СН лиганда [182]. Особый интерес представляют связи, образованные насыщенными углеводородными фрагментами, в частности, метильными группами. Предложено [182] называть такую связь «агостической» и обозначать половинной стрелкой: C—H→M. Таким образом, термин «агостическая связь» относится к случаю, когда атом водорода одновременно ковалентно связан трехцентровой двухэлектронной связью с атомами углерода и переходного металла. На схеме 5 приведены примеры комплексов, содержащих агостические связи C—H→M. Присутствие агостической связи в комплекс-

<sup>1</sup> Описание различных квантовохимических методов расчета молекул, строения молекул координационных соединений, классификации орбиталей по симметрии и т. п., см. например [180].

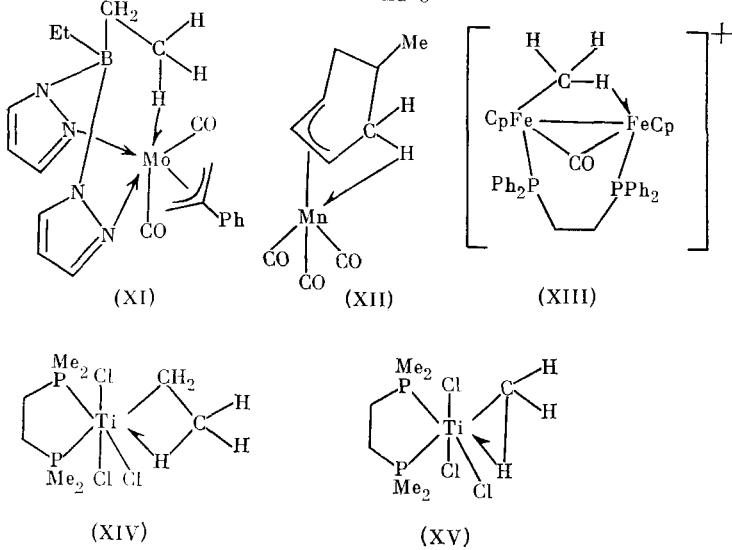
Таблица 3

Некоторые межатомные расстояния в комплексах, содержащих агостическую связь  $C-H \rightarrow M$  [182, 183]

Комплекс	Метод	Расстояние, Å		
		C—H	M—H	M—C
(XI)	PCA	0,97(8)	2,27(8)	3,06
(XII)	ДН	1,19(1)	1,84(1)	2,34(1)
(XIII)	PCA	1,06(4)	1,64(4)	2,101(3)
(XIV)	PCA	1,02	2,29	2,516(10)
(XV)	PCA	1,00(2)	2,03(4)	2,149(5)
(XV)	ДН		2,45	

сах доказано рентгеноструктурным анализом (PCA) и методом дифракции нейтронов (ДН).

Схема 5



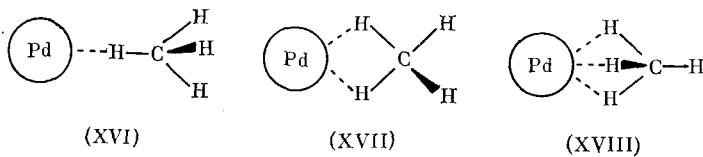
Некоторые расстояния в кристалле, определенные этими методами, приведены в табл. 3. При образовании агостической связи связь  $C-H$  обычно удлиняется на 5–10%, однако в случае ее образования фрагментом  $C(sp^3)-H$  удлинения практически не наблюдается. Связь  $M-H$  оказывается также несколько (на 15–20%) более длинной, чем в обычных гидридах. Длина связи  $M-C$  всегда заметно меньше, чем сумма ван-дер-ваальсовых радиусов  $M$  и  $C$ . Возникновение агостической связи находит отражение в спектрах ЯМР (сдвиг сигналов  $^1H$  и  $^{13}C$  в сильное поле) и ИК (понижение частоты валентных колебаний связи  $C-H$  до 2700–2350  $\text{cm}^{-1}$ ). Таким образом, система с агостической связью  $C-H \rightarrow M$  находится как бы на пути реакции от системы  $C-H+M$  к алкилгидридному производному  $C-M-H$ .

Растворение в 1-хлорбутане *tris*-ацетилацетоната хрома приводит к парамагнитному сдвигу сигналов  $^{13}C$  растворителя в спектрах ЯМР [184]. Интересно, что величина сдвига  $\Delta\delta$  вдоль цепи сначала уменьшается, а затем для концевой группы  $CH_3$ , вновь возрастает; величины  $\Delta\delta$  находятся в соотношении  $C(1) : C(2) : C(3) : C(4) = 1,00 : 0,30 : 0,14 : 0,62$ . Эти результаты свидетельствуют о переносе электронной спиновой плотности с комплекса на координированную с ним метильную группу хлорбутана, причем, поскольку комплекс координационно насыщен, взаимодействие, по-видимому, осуществляется через ацетилацетонатный лиганд комплекса (внешнесферная координация). Методом ЯМР  $^1H$  обнаружено [185] образование аддуктов циклогексана с парамагнитным комплексом *bis*[гидро-*tris*-(1-пиразолил)борат]кобальта(II).

Наконец, зафиксировано образование комплексов метана, гексана или метилциклогексана с частицей  $\text{Cr}(\text{CO})_5$  в матрице [186—188].

### б) Квантовохимические расчеты комплексообразования

Проблема координации насыщенных углеводородов или фрагментов молекул с комплексами металлов привлекла в последнее время внимание химиков-теоретиков. Было высказано предположение, что взаимодействие насыщенных связей  $\text{C}-\text{H}$  с переходными металлами обусловлено перекрыванием диффузных внешних орбиталей переходного металла с локализованными орбиталами насыщенной связи (см. [189, 190]). Простейшей системой, моделирующей взаимодействие связи  $\text{C}-\text{H}$  с вакантной диффузной орбиталью металла, является координированная атомом палладия молекула  $\text{CH}_4$ . Проведен расчет этой системы неэмпирическим методом ССП МО [191]. Рассмотрены три возможные симметричные структуры, различающиеся числом атомов водорода, которые непосредственно координируются с атомом Pd: две структуры с симметрией  $C_{3v}$  (XVI) и (XVIII) и одна с симметрией  $C_{2v}$  (XVII):



Рассчитанные энергии связи  $\text{CH}_4 \cdots \text{Pd}$  убывают в ряду (XVI) > (XVII) > (XVIII), хотя для всех трех структур они близки (8,4 и 7,3 ккал/моль для (XVI) и (XVIII) соответственно). Координация приводит к небольшому переносу электронной плотности от метана (в основном от атомов H) на  $5s$ - и  $5p$ -орбитали Pd по донорно-акцепторному механизму; при этом происходит некоторое перераспределение электронной плотности на отдельных АО обоих компонентов. Так, плотность на АО  $4d$ , атома Pd понижается в случае всех трех структур. Одновременно с этим происходит увеличение электронной плотности на АО атома палладия  $5s$ ,  $5p_x$  и  $5p_y$ , в сумме же отрицательный эффективный заряд на Pd увеличивается. Изменения заселенности АО метана (значительно меньшие) свидетельствуют о том, что электронная плотность в некоторой степени переносится и по дативному механизму. Поскольку в структуре (XVIII), в которой молекула метана ориентирована к атому Pd тремя атомами H, основную роль во взаимодействии с металлом играет атом C, а не H (равновесное расстояние  $\text{Pd} \cdots \text{H}$  в (XVIII) составляет  $2,2 \text{ \AA}$  против  $1,7 \text{ \AA}$  в (XVI)), дативный перенос электронной плотности от Pd в основном на атом C наиболее четко выражен именно в этой структуре.

Интересно, что энергия связи в системе  $\text{Pd} \cdots \text{H}_2$ , рассчитанная тем же методом, почти в два раза больше энергии связи в комплексе метана. Донорно-акцепторный перенос в комплексе алкана гораздо меньше, чем в комплексе с  $\text{H}_2$ . Вообще же, поскольку энергия ВЗМО в  $\text{CH}_4$  выше, чем в  $\text{H}_2$  (потенциалы ионизации 12,7 и 15,4 эВ соответственно), метан должен быть лучшим донором электронов. Однако согласно расчету имеет место обратная картина. Поэтому можно сделать вывод, что взаимодействие в данном случае определяется не разностью энергетических уровней, а перекрыванием соответствующих орбиталей [189, 191].

Полуэмпирическим методом ССП МО ЛКАО в приближении CNDO было исследовано [192] электронное строение комплексов, активирующих алканы — плоских квадратных и псевдоквадратных хлоридных и аквахлоридных производных Pt(II), а также взаимодействие этих комплексов с  $\text{CH}_4$ . Расчет комплексов  $[\text{PtCl}_{4-n}(\text{H}_2\text{O})_n]^{n-2}$  при  $n=0, 1, 2, 3, 4$  и транс- $[\text{PtCl}_2(\text{H}_2\text{O})(\text{OH})]^-$  показал, что изменения их квантовохимических характеристик имеют монотонный характер и не зависят от симметрии (так, с ростом  $n$  положительный заряд на Pt монотонно возрастает). Сделан вывод, что если взаимодействие таких комплексов с

аксиальным лигандом контролируется НВМО, то это будет взаимодействие с *s*-АО и в меньшей степени с  $d_{z^2}$ -АО Pt. В качестве лиганда рассматривали молекулу метана и проводили расчет для систем  $\text{CH}_4 \cdots \text{PtCl}_4^{2-}$ ,  $\text{CH}_4 \cdots \text{транс-PtCl}_2(\text{H}_2\text{O})(\text{OH}^-)$ ,  $\text{CH}_4 \cdots \text{транс-PtCl}_2(\text{H}_2\text{O})_2$  и  $\text{CH}_4 \cdots \text{Pt}(\text{H}_2\text{O})_4^{2+}$ . Оказалось, что при координации происходит перераспределение электронной плотности в  $\text{CH}_4$ , в результате чего увеличивается полярность связей CH и эти связи (особенно координированные с Pt или экваториальным ацидолигандом) ослабляются. Кроме того, отмечено возрастание свободной валентности углеродного атома метана. В результате и происходит активация молекулы  $\text{CH}_4$ , облегчающая атаку ее полярными частицами. Анализ распределения электронной плотности в комплексах метана показал, что связывание алкана осуществляется путем взаимодействия  $1s$ -АО атомов H и  $2s$ - и  $2p_z$ -АО атома C с  $6s$ - и  $6p_z$ -АО Pt. Таким образом, участие  $d$ -АО металла в таком комплексообразовании меньше, чем вовлечение внешних *s*- и *p*-АО. Почти при любом способе координации  $\text{CH}_4$  с комплексом Pt(II) (была рассмотрена координация вершиной, ребром и гранью тетраэдра метана с Pt, а также одновременно с Pt и ацидолигандом) результирующий перенос электронной плотности от метана приводит к ее понижению на атомах H. Однако из-за вклада дативного взаимодействия электронная плотность на атоме C возрастает. Необходимо отметить что ускорение реакции H—D-обмена, которое наблюдается экспериментально при замене катализаторов  $\text{PtCl}_4^{2-}$  или  $\text{Pt}(\text{H}_2\text{O})_4^{2+}$  на  $\text{PtCl}_2(\text{H}_2\text{O})_2$ , не удалось связать с какими-либо рассчитанными квантовохимическими параметрами. Поэтому было высказано предположение [192], что для эффективного взаимодействия алкан—комплекс Pt(II) необходимо оптимальное сочетание донорно-акцепторного и дативного механизмов переноса электронной плотности. Поскольку вклад первого увеличивается, а второго уменьшается при увеличении положительного заряда комплекса, оптимальное сочетание может достигаться в случае комплекса с нулевым зарядом. Несколько ранее наличие максимума каталитической активности для комплекса  $\text{PtCl}_2(\text{H}_2\text{O})_2$  было связано с влиянием симметрии лигандного окружения [193]. На основании высказанного предположения, что образование связи с активируемым алканом осуществляется в основном при взаимодействии с  $d_{z^2}$ -АО комплекса, была проведена корреляция скорости реакции с вкладом этой орбитали в НВМО комплекса Pt(II). По соображениям симметрии был сделан вывод, что при  $n=0$  и  $n=4$  НВМО комплекса образована лишь  $d_{x^2-y^2}$ -АО и не может содержать примеси  $d_{z^2}$ -состояния. При  $n=1, 2, 3$  вследствие понижения симметрии такое примешивание имеется, однако комплекс  $n=2$  занимает особое место (так, для *транс*-изомера при  $n=2$  вклад  $d_{z^2}$ -АО должен быть наибольшим). По мнению авторов [192], такой подход, основанный на теории кристаллического поля является недостаточно полным, поскольку по теории MO АО Pt  $d_{z^2}$  участвует в связывании экваториальных лигандов даже в высокосимметричных комплексах, т. е. и в этих комплексах она, являясь частично вакантной, может участвовать в донорно-акцепторном взаимодействии с алканом.

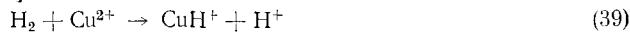
Расширенным методом Хюккеля были рассчитаны [194] полные энергии для алканов, координированных с частицей  $\text{PtCl}_3(\text{H}_2\text{O})^-$ , и показано, что координация концевого атома, например в пентане, наиболее предпочтительна. Проведен MO анализ агостического взаимодействия в метильных комплексах металлов [195].

## 2. Типы реакций

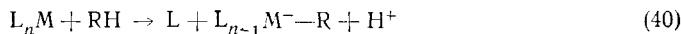
### а) Электрофильное замещение

Процессы электрофильного замещения металлокомплексами водорода в аренах известны для комплексов переходных металлов: Pd(II), [54], Au [55, 195—197], Pt(II) [56], Pt(IV) [38—49], Rh(III) [198]. Этот ряд может быть расширен, если учесть реакции циклометаллиро-

вания [31, 32, 199]. Арены также легко металлируются соединениями непереходных элементов Hg(II), Tl(III) и Pb(IV). Все эти реакции протекают, по-видимому, с промежуточным образованием комплексов Уэланда. Меньше информации имеется об электрофильном замещении водорода, участвующего в образовании связи  $C(sp^3)$ —H. Так, например, протекает, по-видимому, реакция (21) между метаном и комплексом Lu(III). Окисление алканов комплексами Pd(II) в кислых средах может проходить через циклическое переходное состояние, в котором Pd(II) выступает в качестве электрофилла [200, 201]. Насыщенная молекула  $H_2$  также расщепляется ионом переходного металла по электрофильному механизму [202]:



Анализ термодинамики реакции электрофильного замещения:



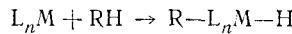
позволил получить [176] выражение:

$$\Delta E = E_{M-L} - Q_L^c - Q_{L_{n-1}M}^c + Q_{L_nM}^c \quad (41)$$

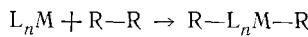
(где  $\Delta E$  — затраты энергии на образование координационной вакансии,  $Q^c$  — теплоты сольватации), из которого следует, что замещению способствует малая энергия связи  $E_{M-L}$  и большая теплота сольватации  $Q_{L_nM}^c$ .

### б) Окислительное присоединение

Взаимодействие аренов с низковалентными комплексами переходных металлов, приводящее к получению б-арильных комплексов, представляет собой реакцию окислительного присоединения компонентов связи Ag—H к металлу. Обычно расщеплению связи Ag—H предшествует образование координационно ненасыщенной частицы путем элиминирования гидридных, алкильных и галогенидных лигандов. Примером такого процесса является внедрение  $Cr_2W$  по ароматической связи C—H [88] (см. гл. III). Комплекс металла, окислительно присоединяющий арены, выступает в качестве нуклеофильной частицы. Так, в реакции комплекса  $HMn\cdot(Me_2PCH_2CH_2PMe_2)_2$  (Np — 2-нафтил, M=Fe, Ru) с различными аренами отмечено замедляющее действие электронодонорных и ускоряющее влияние электроноакцепторных заместителей в ароматическом ядре. Например, атом H в *пара*-положении толуола в 2,5 раза менее активен, чем атом D в  $C_6D_6$  (для случая M=Fe) [203]. Известны реакции замещения водорода в ароматических соединениях комплексами Rh(I), Ir(I) [204], Mn(I) [205], Rh(III), Ir(III) [206], которые проявляют нуклеофильные свойства. Примеры реакций алканов, безусловно протекающих как окислительное присоединение, приведены в гл. III. Часто комплексы, внедряющиеся по ароматической связи C—H, способны активировать по тому же механизму и насыщенные углеводороды или соответствующие фрагменты. Например,  $HMn\cdot(Me_2PCH_2CH_2PMe_2)_2$  (M=Fe, Ru, Os) окислительно внедряется по C—H-связи метильной группы ацетонитрила [207]. Оценка теплоты окислительного присоединения по схеме [202]:



показала, что эта реакция обычно является эндотермической с  $\Delta H \approx \approx +10$  ккал/моль (для расчета использовали следующие типичные энергии диссоциации:  $D_{M-H}=60$ ,  $D_{M-R}=30$  и  $D_{R-H}=100$  ккал/моль [208]). Окислительное присоединение с расщеплением связи C—C по схеме:

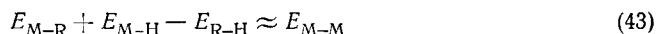


должно быть термодинамически еще менее выгодно. Сказанное не относится к расщеплению связей C—C в напряженных углеводородах, на-

пример в реакции [202]:

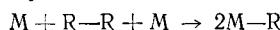


Следует отметить, что приведенные рассуждения относятся к комплексам первого переходного ряда металлов, поскольку данных об энергиях связей в комплексах более тяжелых металлов нет. Связи алкил — металл в случае тяжелых металлов могут быть более прочными, хотя, например, величины  $D_{M-\text{CH}_3}$  для ионов  $M^+—\text{CH}_3$  в газовой фазе указывают на отсутствие выраженной тенденции к увеличению этого параметра при переходе в группе от легких к тяжелым металлам [209]. Рассчитанные [210] величины  $\bar{D}_{\text{Pt-C}} = 36$  ккал/моль (для *цис*- $\text{Me}_2\text{Pt}(\text{PH}_3)_2$ ) и  $\bar{D}_{\text{Pt-H}} = 60$  ккал/моль (для *цис*- $(\text{H})_2\text{Pt}(\text{PH}_3)_2$ ) позволили оценить энталпию реакций окислительного присоединения к  $\text{Pt}(\text{PH}_3)_2$  водорода ( $-16$  ккал/моль, реакция экзотермична), метана по связи  $\text{CH}_3—\text{H}$  ( $+9$  ккал/моль, что согласуется с оценкой в [202]) и этана по связи  $\text{CH}_3—\text{CH}_3$  ( $+19$  ккал/моль, реакция сильно эндотермична). В то же время комплекс *цис*- $\text{OsHMe}(\text{CO})_4$ , по-видимому, термодинамически устойчив и не проявляет тенденций к внутримолекулярному восстановительному элиминированию  $\text{CH}_4$  (см. ниже). Высказано предположение [202], что частица  $\text{Os}(\text{CO})_4$ , генерируемая фотохимически, способна окислительно присоединять алканы, причем этот процесс термодинамически выгоден. Таким образом, кинетический барьер окислительного присоединения  $\text{RH}$  к комплексам низковалентных металлов достаточно низок, и неспособность многих 16-электронных комплексов активировать алканы может быть связана с термодинамическими причинами [202]. Действительно, скорость реакции присоединения  $\text{CH}_4$  к  $\text{Cp}'\text{IrCO}$  очень слабо зависит от температуры [211]. На реакционную способность комплексов  $\text{Cp}'\text{IrL}$  по отношению к алканам мало влияет природа  $L$  ( $\text{CO}$  или  $\text{PMe}_3$ ), что также может свидетельствовать о небольшой величине активационного барьера [202]. Энергетика окислительного присоединения  $\text{RH}$  к  $\text{L}_nM$  определяется уравнением [176]:



и, следовательно, ее можно оценить по величине  $E_{\text{M-M}}$ . Наибольшее значение  $E_{\text{M-M}}$  получено для  $\text{Pt}$ , кроме того показана энергетическая выгодность реакции с участием переходных металлов VIII и I групп.

Компоненты насыщенных связей могут окислительно присоединяться одновременно к двум молекулам металлокомплекса:



Возможно, реакция (15) протекает как двухцентровое окислительное присоединение компонентов молекулы  $(\text{CH}_3)_4\text{Sn}$ ,  $\text{CH}_3$  и  $\text{Sn}(\text{CH}_3)_3$ , к двум частицам  $\text{Pt}(\text{II})$ . Наконец, не исключено, что при взаимодействии системы  $\text{Pt}(\text{II}) + \text{Pt}(\text{IV})$  с метаном метил окислительно присоединяется к молекуле  $\text{Pt}(\text{II})$ , образуя  $\text{CH}_3\text{Pt}(\text{IV})$ , а второй компонент — гидрид — восстанавливает  $\text{Pt}(\text{IV})$  до  $\text{Pt}(\text{II})$ . Информацию о механизме окислительного присоединения можно получить при изучении обратного процесса — восстановительного элиминирования [212, 213]. Например, поскольку при взаимодействии  $\text{OsH}(\text{CD}_3)(\text{CO})_4$  и  $\text{OsD}(\text{CH}_3)(\text{CO})_4$  образуется смесь  $\text{CH}_4$ ,  $\text{CH}_3\text{D}$ ,  $\text{CD}_3\text{H}$  и  $\text{CD}_4$ , можно сделать вывод, что восстановительное элиминирование проходит как бимолекулярный процесс:



Однако кинетически реакция имеет первый порядок, т. е. стадия, определяющая скорость реакции, является мономолекулярной. В присутствии аминов или фосфинов ( $L = \text{py}$ ,  $\text{PPh}_3$ ,  $\text{PEt}_3$ ) также наблюдается первый порядок, но реакция протекает уже как внутримолекулярное отщепление [214]. На стадии, определяющей скорость реакции, происходит внутримолекулярная перегруппировка с внедрением  $\text{CO}$  по связи

Os—CH<sub>3</sub>. Образовавшийся ацильный комплекс реагирует в быстрой стадии со второй молекулой исходного соединения.

Процессы окислительного присоединения к металлокомплексам или атомам металлов компонентов насыщенных связей H—H или R—H, а также восстановительного элиминирования RH, исследовали квантово-химическими методами [215—223]. Рассмотрим общий случай взаимодействия комплекса металла с наиболее простой насыщенной молекулой H<sub>2</sub> [218]. При взаимодействии связывающей орбитали водорода  $\sigma$  с вакантной акцепторной орбиталью комплекса и разрыхляющей орбитали  $\sigma^*$  с заполненной донорной орбиталью образуются четыре орбитали нового гидридного производного. Две низколежащие орбитали заполняются электронами, одна из них симметрична, другая — антисимметрична относительно оси второго порядка или зеркальной плоскости. Симметричная комбинация для возникающей связи MH образуется из заполненной орбитали молекулы водорода, и в результате такого переноса электрона от  $\sigma_g(H_2)$  к ML<sub>n</sub> связь H—H ослабляется, а связь M—H усиливается. Электронный перенос в обратном направлении донорная орбиталь  $\rightarrow \sigma_u^*$  также приводит к уменьшению связывания H—H и усилинию M—H. Можно считать, что в CH<sub>4</sub> заполненные орбитали  $a_1$  и три вырожденные орбитали  $t_2$  соответствуют орбитали  $\sigma_g$  молекулы водорода. Поскольку энергия орбиталей  $t_2$  на 2 эВ больше энергии орбиталей  $\sigma_g(H_2)$ , молекула CH<sub>4</sub> является несколько более сильным донором. Расширенным методом Хюккеля была рассчитана полная энергия системы H<sub>2</sub>...Cr(CO)<sub>5</sub> [218]. Энергия взаимодействия отрицательна как при перпендикулярной (XIX), так и при параллельной (XX) ориентации молекулы H<sub>2</sub>, приближающейся к фрагменту Cr(CO)<sub>5</sub>, который имеет симметрию  $C_{4v}$ . Однако в случае параллельного приближения H<sub>2</sub> энергия системы имеет гораздо более ярко выраженный минимум. При замене H<sub>2</sub> на CH<sub>4</sub> кривая для перпендикулярного приближения имеет примерно такой же вид, но параллельное приближение становится крайне невыгодным. Если для (XX) имеет место понижение орбитали  $d_{xz}$  (выступающей в качестве донорной в комплексе), в случае CH<sub>4</sub> (структура (XXII)) энергии как  $d_{xz}$ , так и  $d_{yz}$  повышаются (рис. 1).

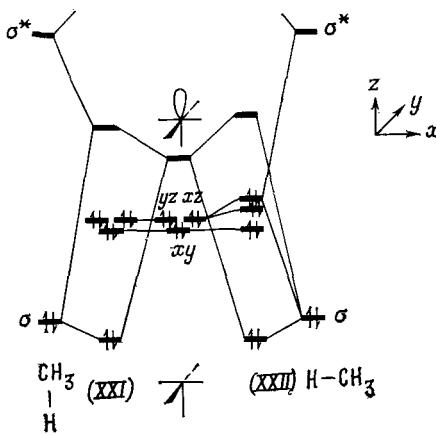
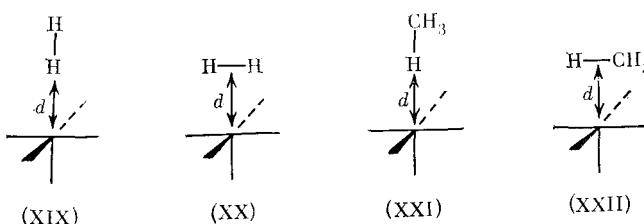


Рис. 1. Взаимодействие орбиталей при образовании структур (XXI) и (XXII) [218]



Если молекула CH<sub>4</sub> приближается к Cr(CO)<sub>5</sub>, так, что ось H—CH<sub>3</sub> образует угол  $\theta$  с высотой пирамиды, структура оказывается стабильной при  $d(M—H) = 2,0 \text{ \AA}$  и  $\theta \leq 130^\circ$ . Однако перпендикулярная ориентация ( $\theta = 180^\circ$ ) остается наиболее выгодной. Были также проанализированы реакции окислительного присоединения H<sub>2</sub> и CH<sub>4</sub> к Rh(CO)<sub>4</sub><sup>+</sup> и изолобальному ему комплексу CpRh(CO), и к металлическим поверхностям никеля и титана [218].

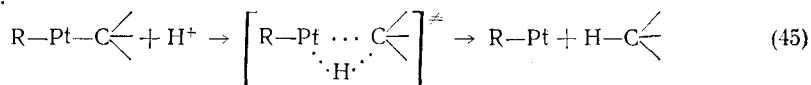
### в) Механизм с трехцентровым переходным состоянием

Первая стадия реакции алканов с комплексом Pt(II) протекает по механизму, который, по-видимому, не может быть отнесен ни к типичному окислительному присоединению, ни к обычному электрофильному замещению. Действительно, корреляция (2) дает значение  $\rho^* = -1,4$ , указывающее на слабые электрофильные свойства металлокомплекса. В то же время ряд, характеризующий влияние лигандов на скорость H—D-обмена (1), оказывается противоположным ряду транс-эффекта лигандов в реакции замещения, которая протекает в квадратных комплексах Pt(II), что не согласуется с механизмом прямого замещения алканом лиганда у Pt(II):



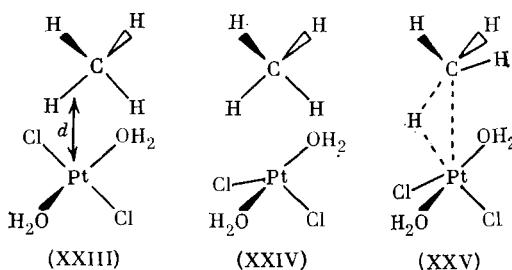
Отметим, что при циклометаллировании аренов комплексы Rh(I) и Ir(I) ведут себя как нуклеофилы, комплекс Pd(II) проявляет электрофильные свойства, а комплекс Pt(II) занимает промежуточное положение [204].

Можно предположить, что реакция аквахлоридного комплекса Pt(II) с алканом начинается как окислительное присоединение, проходит через трехцентровое переходное состояние и заканчивается синхронным образованием связи Pt—C и отщеплением H<sup>+</sup> (который может переноситься на молекулу H<sub>2</sub>O) [18, 176, 223]. Сходный механизм предложен для циклометаллирования Pd(II) 8-алкилхинолинов [224]. Предполагается также, что обратный процесс — протолиз связи Pt(II)—C в алкильных и арильных комплексах — включает трехцентровое переходное состояние [225—227].



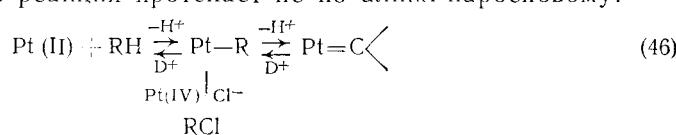
Вместе с тем протолиз связи Pt—C в транс-[PtH(CH<sub>2</sub>CN)(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] проходит в две стадии: окислительного присоединения H<sup>+</sup> к металлу и последующего отщепления CH<sub>3</sub>CN с образованием транс-[PtHCl(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] [228].

Проведен квантовохимический анализ расширенным методом Хюкеля расщепления связи C—H в метане комплексом транс-PtCl<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub> [176, 223]. Показано, что приближение CH<sub>4</sub> к плоскому квадратному комплексу Pt(II) (структура XXIII)) приводит к сильному четырехэлектронному отталкиванию, основной причиной которого является взаимодействие между орбиталами *t*<sub>2</sub> метана и заполненными орбиталами металлокомплекса, локализованными в области свободного координационного места (ВЗМО, состоящей преимущественно из *d*<sub>z<sup>2</sup></sub>-орбитали, а также более низколежащей *d*<sub>y<sup>2</sup></sub>-орбитали). Когда расстояние от атома Pt до середины связи C—H достигает величины *d*=2,8 Å, искажение металлокомплекса (структура XXIV)) приводит к понижению энергии отталкивания. При этом состав ВЗМО изменяется, а именно уменьшается вклад *d*<sub>z<sup>2</sup></sub>-орбитали и возрастает вклад *d*<sub>x<sup>2</sup>-y<sup>2</sup></sub>-орбитали, что приводит к понижению электронной плотности в области свободного координационного места. Происходит гибридизация *d*<sub>x<sup>2</sup>-y<sup>2</sup></sub>-орбитали с орбиталами *s*, *p*<sub>z</sub> и *d*<sub>z<sup>2</sup></sub> металла, вследствие чего низкая акцепторная MO комплекса вытягивается в аксиальном направлении.

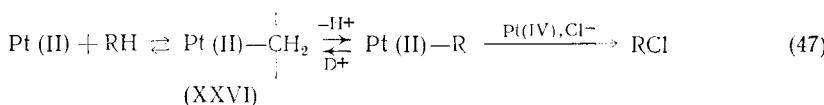


Перекрывание акцепторной орбитали с  $\sigma$ -орбиталью связи С—Н увеличивается и, следовательно, увеличивается вклад переноса электронной плотности по донорно-акцепторному механизму. Одновременно с этим происходит рост дативного взаимодействия, основной вклад в которое вносит перенос заряда с  $d_{2z}$ - и  $d_{yz}$ -орбиталей на  $\sigma^*$ -орбитали метана. На второй стадии, начиная с  $d=2,4$  Å, происходит деформационное искажение молекулы метана и энергия отталкивания еще больше понижается. Одновременно угол выхода лигандов из плоскости комплекса возрастает от 10 до 36°. Заселенности связей Pt—С и Pt—Н достигают 30—40%, а связь С—Н разрывается на 20—30%. При этом уменьшается перекрывание орбиталей  $d_{yz}$  и  $t_2$ . Поскольку у атома углерода появляется аналог неподеленной пары, ориентированной к комплексу, а именно  $3a'$ -компоненты уровня  $t_2$  (рис. 2), донорно-акцепторное взаимодействие увеличивается. Переходное состояние (XXV) возникает при  $d=1,8$  Å, когда длины связей Pt—С и Pt—Н достигают обычных значений, а угол отклонения лигандов в комплексе составляет 36°. При растяжении связи С—Н на 0,28 Å возникает максимум на кривой, описывающей энергию системы, и связи С—Н, Pt—С и Pt—Н становятся приблизительно равнозначными. Растяжение связи С—Н увеличивает и донорно-акцепторное и дативное взаимодействия; основной вклад в последнее в этом случае вносит перенос электронной плотности на  $3a_1$ -компоненту уровня  $t_2^*$ . Этот перенос играет решающую роль в разрыве связи С—Н. Следует отметить, что при растяжении связи С—Н четырехэлектронное отталкивание растет быстрее, чем взаимодействие обоих типов, и только при близком расположении  $\text{CH}_4$  и комплекса энергии отталкивания и дативного взаимодействия сравниваются. Расчет [223] показывает, что при переходе от транс- $\text{PtCl}_2(\text{H}_2\text{O})_2$  к  $\text{PtCl}_4^{2-}$  энергия активации реакции с алканом должна возрастать на 0,24 эВ, что согласуется с экспериментальными данными (дающим разницу  $\geq 0,17$  эВ). На первых этапах процесса, вплоть до возникновения переходного состояния, происходит поляризация связи С—Н, в результате которой увеличивается кислотность атома водорода. Поэтому, видимо, в присутствии более сильных, чем комплекс Pt(II), оснований, системе выгоднее перенести водород в виде  $\text{H}^+$  на молекулу основания, которым может являться  $\text{H}_2\text{O}$ . Таким образом, реакция может завершиться синхронным образованием связи Pt—С и отщеплением  $\text{H}^+$ , т. е. протекать как «мягкое» электрофильное замещение.

На основании изучения кинетики Н—D-обмена и окисления алканов, а также анализа параметра множественного обмена высказано предположение [229], что реакция протекает не по алкил-карбеновому:



а по алкан-алкильному механизму:



Предполагается, что первым кинетически существенным интермедиатом в этой реакции является комплекс Pt(II)—алкан (XXVI), аналог ал-

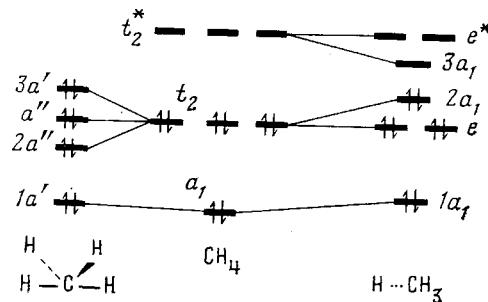
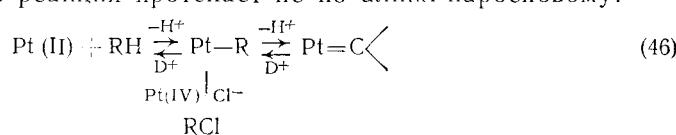


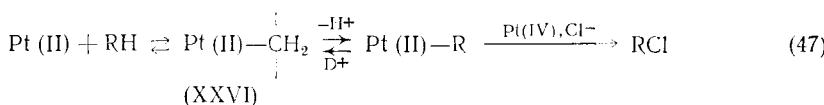
Рис. 2. Изменение орбиталей молекулы метана при деформации углов и увеличении длины связи С—Н [223]

мена, в котором водород перенесен на атом углерода. В этом комплексе происходит перенос заряда с  $d_{2z}$ -орбитали на  $\sigma^*$ -орбиталь метана. В результате этого переноса электронной плотности происходит разрыв связи С—Н. Следует отметить, что при растяжении связи С—Н четырехэлектронное отталкивание растет быстрее, чем взаимодействие обоих типов, и только при близком расположении  $\text{CH}_4$  и комплекса энергии отталкивания и дативного взаимодействия сравниваются. Расчет [223] показывает, что при переходе от транс- $\text{PtCl}_2(\text{H}_2\text{O})_2$  к  $\text{PtCl}_4^{2-}$  энергия активации реакции с алканом должна возрастать на 0,24 эВ, что согласуется с экспериментальными данными (дающим разницу  $\geq 0,17$  эВ). На первых этапах процесса, вплоть до возникновения переходного состояния, происходит поляризация связи С—Н, в результате которой увеличивается кислотность атома водорода. Поэтому, видимо, в присутствии более сильных, чем комплекс Pt(II), оснований, системе выгоднее перенести водород в виде  $\text{H}^+$  на молекулу основания, которым может являться  $\text{H}_2\text{O}$ . Таким образом, реакция может завершиться синхронным образованием связи Pt—С и отщеплением  $\text{H}^+$ , т. е. протекать как «мягкое» электрофильное замещение.

На основании изучения кинетики Н—D-обмена и окисления алканов, а также анализа параметра множественного обмена высказано предположение [229], что реакция протекает не по алкил-карбеновому:



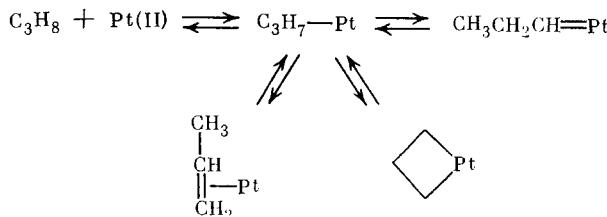
а по алкан-алкильному механизму:



Предполагается, что первым кинетически существенным интермедиатом в этой реакции является комплекс Pt(II)—алкан (XXVI), аналог ал-

кониевых ионов типа  $\text{CH}_3^+$ , образование которого связано с деформацией как плоского комплекса, так и тетраэдрической молекулы углеводорода. Множественный Н—D-обмен в алканах под действием Pt(II) может быть также обусловлен образованием  $\pi$ -олефиновых комплексов и металлоциклов [1] (схема 6).

Схема 6



### г) Расщепление с образованием радикалов

В отличие от активации алкана комплексом Pt(II), реакция RH с  $\text{Pd}^{2+}$  начинается, возможно, как перенос электрона [230]. Гидроксиллирование алканов кислородными комплексами также протекает с образованием радикалов (см. гл. IV). В последнем случае взаимодействие металла со связью C—H осуществляется через мостиковый лиганд [143, 144, 231, 232]. Образование  $\sigma$ -бензильного комплекса Rh(III) при взаимодействии димера порфирина родия с толуолом начинается, по-видимому, с атаки радикальной частицей  $\text{P—Rh(II)}^\cdot$  связи C—H [233]. Индуцируемая светом или  $\gamma$ -излучением реакция  $\text{PtCl}_6^{2-}$  с гексаном [26—29] начинается с гомолиза связи Pt—Cl в возбужденной частице  $[\text{PtCl}_6^{2-}]^*$  [234—236], в результате чего образуются комплекс Pt(III) и радикал  $\text{Cl}^\cdot$ . Последний может, по-видимому, в клетке растворителя ( $\text{CH}_3\text{COOH}$ ) атаковать молекулу гексана. Образующийся гексильный радикал рекомбинирует с  $\text{Pt}^{\text{III}}\text{Cl}_5^{2-}$ , давая  $\sigma$ -гексильный комплекс Pt(IV), который, восстановительно элиминируя  $\text{HCl}$ , превращается в  $\pi$ -гексеновый комплекс Pt(II). Гексильный радикал может также окисляться или диспропорционировать, в результате чего образуется гексен. Олефин легко взаимодействует [237] с хлоридным комплексом Pt(II) или Pt(IV), приводя к  $\pi$ -гексеновому производному.

### 3. Полярный, орбитальный и стерический контроль

Реакции металлокомплексов и других реагентов с насыщенными соединениями, содержащими связь C—H, можно подразделить на три типа в соответствии с тем, какие факторы оказывают решающее воздействие на протекание процесса. По теории возмущений [238] изменение полной энергии  $\Delta E$  при частичном образовании связи между атомом *s* электронодонорной молекулы *S* и атомом *t* электроноакцепторной молекулы *T* в растворителе с эффективной диэлектрической константой  $\epsilon$  выражается уравнением, включающим электростатический и ковалентный члены:

$$\Delta E = -\frac{q_s q_t}{R_{st}^3} + \frac{2(c_s^m c_t^n \Delta \beta_{st})^2}{E_m^* - E_n^*} \quad (48)$$

где  $q_s$  и  $q_t$ — полные заряды атомов *s* и *t* в изолированных молекулах,  $R_{st}$ — расстояние между атомами *s* и *t*,  $c_s^m$  и  $c_t^n$ — коэффициенты соответствующих АО,  $\Delta \beta_{st}$ — изменение резонансного интеграла при взаимодействии орбиталей атомов *s* и *t*,  $E^*$ — величины, характеризующие энергию различных МО в изолированных молекулах.

При взаимодействии атомов, несущих большие противоположные заряды, увеличение вклада первого, электростатического члена в (48) благоприятствует протеканию реакции. Если разница в уровнях энергии между занятymi MO донора и вакантными MO акцептора велика,

вклад ковалентного члена является незначительным. Взаимодействия такого типа относят к реакциям, контролируемым зарядом (полярный контроль) [238]. Для того, чтобы алканы, которые являются слабыми донорами, вступали в реакции этого типа, нужны очень сильные акцепторы. По-видимому, сюда можно отнести реакции алканов с комплексами металлов в высокой степени окисления. Для таких процессов с участием алканов характерно изменение селективности в ряду  $3^{\circ} \gg 2^{\circ} \gg 1^{\circ}$ . В этом случае велика роль среды (в частности, кислотности). Связь C—H в аренах расщепляется гораздо легче, чем в алканах. Ясно, что к этому классу относятся реакции типичного электрофильного замещения. Если же ВЗМО донора и НВМО акцептора очень близки по энергии, знаменатель  $E_m^* - E_n^*$  становится весьма малым и второй член в уравнении (48) является очень большим. Такие процессы относят к орбитально-контролируемым. Реакции алканов с комплексами металлов в низкой и средней степени окисления, (например, Pt(II), Ir(I), Rh(I)) близки этому типу. Здесь особое значение должна иметь энергия образующейся связи металл—углерод и разрываемой связи C—H. Полярные факторы при этом не очень существенны, влияние среды обычно невелико. Учитывая, что изменения в M—C- и C—H-связях компенсируют друг друга, селективность по месту атаки молекулы незначительна и различные молекулы с C—H-связью близки по активности. Наконец, решающую роль в процессе могут играть стерические факторы. В этом случае ряды селективности имеют вид  $1^{\circ} > 2^{\circ} \gg 3^{\circ}$  и  $\omega > (\omega-1) \gg (\omega-2)$ ; метан может оказаться наиболее активной молекулой. Биологическое окисление, по-видимому, ближе всего к этому типу процессов, хотя и в реакциях с участием комплексов металлов также отчетливо проявляется важность стерических факторов.

В реальных процессах с алканами нужно учитывать вклад всех трех факторов. Их количественную оценку для разных реакций еще предстоит осуществить.

## VI. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

За 18 лет, прошедшие после обнаружения первых реакций алканов в растворах металлокомплексов, эта область химии интенсивно развивалась, особенно в последнее время. Несомненно, можно ожидать открытия новых, в частности, катализитических процессов с участием метана и его гомологов, которые найдут практическое применение. Это в свою очередь усилит интерес к алканам с точки зрения вовлечения их в селективные химические процессы, и создаваемая таким образом новая химия алканов будет соответствовать все более насущной потребности экономного расходования тех запасов химического сырья на нашей планете, которые были накоплены за миллиарды лет ее существования.

Быстрое развитие этой области химии находит отражение и в том, что за время, которое понадобилось для подготовки рукописи обзора к печати, в литературе появилось несколько десятков статей, целиком или частично посвященных активации связей C—H углеводородов и рассматривающих родственные проблемы. Опубликованы обзоры по отдельным вопросам активации алканов комплексами металлов [239–244].

Интенсивно велось исследование протекающих как правило по механизму окислительного присоединения реакций гидридных, циклопентадиенильных и других комплексов переходных металлов в низкой степени окисления с алканами [245–252], олефинами [253–256] и аренами [257–260]. Комплексы катализируют H—D-обмен в метане [245, 246] и бензole [246, 257].  $\sigma$ -Органильные производные могут быть выделены в случае комплексов рения [247, 251], тория [248], иридия [249, 254–256, 258], родия [250], платины [252], железа [253], осмия [260]. Получены свидетельства того, что присоединение алкана к частице  $C_5Me_5RhPMe_3$  протекает с промежуточным образованием  $\eta^2$ -алканового комплекса (с агостической связью) [250]. В работе [261] обсуждаются факторы, способствующие первоначальной активации связи C—H. Гидридный

комплекс иридия катализирует термическую и фотохимическую реакции дегидрирования алканов [262]. Показана возможность осуществления гидрометилирования моноксида углерода (с образованием ацетальдегида из  $\text{CH}_4$  и  $\text{CO}$  или метилэтилкетона из  $\text{CH}_4$ ,  $\text{CO}$  и  $\text{C}_2\text{H}_4$ ) в присутствии системы  $\text{Cp}_2\text{TiCl}_2-(\text{CH}_3)_2\text{AlCl}$  [263]. Описана [264] реакция «метатезиса»  $\sigma$ -связей между пентаметилцикlopентадиенильным комплексом скандия  $\text{Cp}_2^*\text{ScR}$  и углеводородами  $\text{R}'\text{H}$  ( $^{13}\text{CH}_4$ , аренами, стиролами) по схеме  $\text{Cp}_2^*\text{ScR}+\text{R}'\text{H} \rightleftharpoons \text{Cp}_2^*\text{ScR}'+\text{RH}$ . Бипиридильные комплексы платины(II) катализируют присоединение метана к ацетилену с образованием пропилена [265]. Циклометаллированию (см. обзоры [266]) с расщеплением насыщенных и ароматических связей  $\text{C}-\text{H}$  посвящены работы [269—276]. Определены термодинамические и кинетические параметры обратимого циклометаллирования алкильных связей  $\text{C}-\text{H}$  [273, 274], описано внутримолекулярное расщепление таких связей в хелатном комплексе кобальта [275]. Димеры октаэтилпорфириновых комплексов родия [277] или иридия [278] реагируют с алкилароматическими соединениями по алифатической связи  $\text{C}-\text{H}$  с одновременным образованием  $\sigma$ -алкильного и гидридного производных (см. также [233]). Расширенным методом Хюккеля проведен анализ активации связей  $\text{H}-\text{H}$  и  $\text{C}-\text{H}$  частицами  $\text{ML}_n$  с конфигурацией  $d^0$ , например  $\text{Cp}_2\text{LuR}$  [279]. Тем же методом исследовано взаимодействие  $d^6$   $\text{ML}_5$ -фрагментов с  $\text{H}_2$  при координации водорода с металлом по типу  $\eta^2\text{-H}_2$  и при образовании дигидридного производного [280]. Диводородные комплексы  $\text{M}(\text{CO})_3(\text{PR}_3)_2 \cdot (\eta^2\text{-H}_2)$ , где  $\text{M}=\text{Mo}$ ,  $\text{W}$ , были выделены и охарактеризованы [281]. С помощью метода ЯМР  $^{13}\text{C}$  в растворах  $\text{CHCl}_3$  и  $\text{CCl}_4$  обнаружены аддукты насыщенных углеводородов с парамагнитными комплексами  $\text{Cr}(\text{acac})_3$  и  $\text{Fe}(\text{acac})_3$  [282].

Примеры расщепления связей  $\text{C}-\text{C}$  комплексами металлов описаны в работах [283—286]. Реакция пентаметилцикlopентадиена с  $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$  протекает, в частности, с расщеплением связи  $\text{C}-\text{C}$ , в результате чего образуется тетраметилцикlopентадиенилтрикарбонилмарганец [284]. Из 1,1-диметилцикlopентана и комплекса  $[\text{Ir}(\text{H})_2(\text{Me}_2\text{CO})_2\text{L}_2]^+$ , где  $\text{L}=(n\text{-FC}_6\text{H}_4)_3\text{P}$ , образуется соединение, содержащее  $\pi$ -связь иридия с монометилцикlopентадиеном [285]. Циклоалкилгидридные комплексы родия перегруппировываются в родациклоалканы [286]. Реакции алканов с атомами, ионами и комплексами переходных металлов в газовой фазе и матрице при низкой температуре, протекающие с расщеплением связей  $\text{C}-\text{H}$ ,  $\text{C}-\text{C}$ , описываются в статьях [287—296].

Взаимодействие ароматических, алкилароматических и насыщенных углеводородов с соединениями металлов в высокой степени окисления протекает обычно как электрофильное замещение или с образованием радикалов. Так, подробное изучение реакции аренов с октаэтилпорфириновым комплексом родия(III) в присутствии  $\text{Ag}^+$  (этот ион элиминирует ион хлора от металлокомплекса) показало [297], что  $\sigma$ -арильное производное образуется при электрофильном замещении. Логарифмы относительных скоростей металлирования замещенных бензолов коррелируют с величинами  $\sigma$  (значение  $\rho=-5,43$ ). Интересно, что фотолиз растворов  $\sigma$ -арильных комплексов в бензole приводит к гомолитическому расщеплению связи  $\text{Rh}-\text{C}$ , в результате чего образуются 4-замещенные бифенилы [297]. Работа [298] посвящена механизму металлирования аренов соединениями  $\text{Hg}(\text{II})$  и  $\text{Tl}(\text{III})$ . При исследовании продуктов распада *мета*- и *пара*-изомеров  $\sigma$ -толильного комплекса  $\text{Pt}(\text{IV})$ , образующегося в реакции  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$  с толуолом в водной  $\text{CF}_3\text{COOH}$ , обнаружено, что наряду с «ожидаемыми» 3,3'-, 4,4'- и 3,4'-изомерами дитолилов после большого индукционного периода в значительном количестве получаются 2,3'- и 2,4'-дитолилы [299]. Такие продукты *ортого*-замещения по отношению к метильной группе образуются, по-видимому, при взаимодействии *мета*- и *пара*-платинированных толуолов со свободным толуолом, находящимся в растворе. Показано, [300, 301], что окисление метилбензолов комплексами  $\text{Pd}(\text{II})$  в кислой среде возможно по двум маршрутам: электрофильное замещение в ядре арена с образованием металлорганического

интермедиата и одноэлектронный перенос от арена к атому палладия с участием в качестве интермедиата аренового катион-радикала. Окисление мезитилена ионом  $\text{PtCl}_6^{2-}$ , приводящее к образованию диарилметана, протекает, по-видимому, в переносом электрона [302]. Облучение светом раствора в  $\text{CH}_3\text{COOH}$  аниола и комплекса  $\text{OsCl}_6^{2-}$ ,  $\text{IrCl}_6^{2-}$  или  $\text{RhCl}_3$  дает смесь изомеров дианизила [303]. Предполагается, что на первой стадии реакции происходит перенос электрона от арена на возбужденную частицу комплекса металла, и образовавшийся катион-радикал атакует свободную молекулу аниола [303]. При облучении в присутствии алканов растворов ионов  $\text{AuCl}_4^-$  [304] или  $\text{PtCl}_6^{2-}$  [305] возникают возбужденные частицы комплексов (см. [306]), после чего происходит гомолиз связей  $\text{Au}-\text{Cl}$  или  $\text{Pt}-\text{Cl}$  с образованием радикалов  $\text{Cl}$ , хлорирующих алканы. В случае  $\text{PtCl}_6^{2-}$  кроме изомеров хлоргексана [305] в качестве второго продукта реакции образуется  $\pi$ -гексеновый комплекс  $\text{Pt}(\text{II})$  [26–29, 305]. Реакции свободнорадикального галогенирования алканов галогенуглеводородами (например  $\text{CCl}_4$ ) могут инициироваться карбонильными комплексами, такими как  $\text{Rc}_2(\text{CO})_{10}$ ,  $\text{Cr}(\text{CO})_6$  и др. [307]. Гомолитические реакции функционализации кислородсодержащих соединений инициируются производными металлов переменной валентности [308]. Показано, что окисление производных толуола кислородом, катализируемое ацетатом кобальта в присутствии  $\text{NaBr}$ , протекает двухстадийно, причем на первой быстрой стадии развитие цепи осуществляется по реакции между пероксидным радикалом и кобальт-бромидным комплексом [309]. Предполагается, что окисление углеводородов тетраацетатом свинца проходит по свободнорадикальному механизму [310]. В то же время ацилоксилирование толуола кислородом по метильной группе, катализируемое системой  $\text{Pd}(\text{OAc})_2-\text{Cu}(\text{OAc})_2$ , по-видимому, является гетеролитическим [311]. Описана активация связи  $\text{C}-\text{H}$  в аллилдиалкильных комплексах  $\text{Ru}(\text{IV})$  [312].

Опубликовано несколько работ по исследованию оксигенирования углеводородов кислородсодержащими соединениями высоковалентных металлов. При облучении светом полиоксовольфрамата в присутствии  $\text{Pt}(\text{O})$  и алкана происходит функционализация углеводорода [313]. Найдено, что облучение ускоряет окисление алкилароматических углеводородов, циклогексана и адамантана оксокомплексами хрома(VI) как в гомогенном растворе в  $\text{CH}_3\text{COOH}$ , так и в воде в присутствии тетрабутиламмонийбромида [314]. Хромилтрифторацетат оказался исключительно сильным окисляющим реагентом, способным при комнатной температуре в растворе  $\text{CCl}_4$  окислять алканы до кетонов [315]. Безводный  $\text{FeCl}_3$  в сухом ацетонитриле активирует пероксид водорода; реакция этой системы с циклогексаном дает циклогексилхлорид, циклогексанол и циклогексанон [316]. Предполагается, что процесс протекает не по радикальному механизму. Кинетика и селективность окисления алканов и ароматических углеводородов перманганатом в водных растворах описана в статье [317].

В последнее время появилась серия работ, в которых проведено дальнейшее подробное изучение системы  $\text{Gif}$  [318–325]. Система эффективна в окислении природных соединений, например стероидов [318, 321–323]; механизм окисления обсуждается в работе [320]. В окисляющей системе металлический цинк может быть заменен катодом (электрохимический вариант получил название системы  $\text{Gif}-\text{Orsay}$ ) [324, 325].

Цитохрому Р-450 и реакциям окисления углеводородов с его участием (см. обзоры [326–329]) посвящены статьи [330–337]. Все возрастающее внимание уделяется реакциям окисления углеводородов, катализируемым металлопорфиринаами, которые моделируют действие цитохрома Р-450 (см. обзоры [338–341]). В качестве доноров кислородного атома в таких процессах предложено применять  $\text{KHSO}_5$  [342] и  $\text{NaOCl}$  [343]. Удалось наблюдать стадию расщепления связи  $\text{O}-\text{O}$  в порфириновом производном железа [344]; расщепление такой связи в аналогичном комплексе  $\text{Mn}(\text{III})$  может происходить гетеролитически и гомолитически [345]. В ряде работ продемонстрировано изменение селективности

окисления алканов при увеличении пространственного экранирования активного центра металлопорфиринового катализатора [346—349]. Углеродороды окисляются иодозобензолом при катализе фталоцианиновыми комплексами железа на цеолите [350] или кислородом при катализе иммобилизованным на поверхности кремнезема гемином [351].

Наконец, отметим несколько работ по функционализации алканов без участия металлокомплексов: фотогидроксилирование с помощью  $\text{H}_2\text{O}_2$  [352], окисление надкислотами [353] и озоном [354], образование карбоновых кислот из алканов и CO в среде HF—SbF<sub>5</sub> [355].

## ЛИТЕРАТУРА

1. Shilov A. E. Activation of Saturated Hydrocarbons by Transition Metal Complexes. Dordrecht: D. Reidel, 1984.
2. Olah G. A., Parker D. G., Yoneda N. Angew. Chem., Int. Ed., 1978, v. 17, p. 909.
3. Bedioni F., Farbre P.-L., Devynek J. Chem. Commun., 1982, p. 290.
4. Ranganathan S., Ranganathan D., Ramachandran P. V. Tetrahedron, 1984, v. 40, p. 3145.
5. Hamilton G. A., Giacin J. R., Hellman T. M., Snook M. E., Weller J. W. Ann. N. Y. Acad. Sci., 1973, v. 212, p. 4.
6. Angelini G., Sparapani C., Speranza M. Tetrahedron, 1984, v. 40, p. 4865.
7. Knoth W. H. Organometallics, 1985, v. 4, p. 207.
8. Гольдшлэгер Н. Ф., Тябин М. Б., Шилов А. Е., Штейнман А. А. Журн. физ. химии, 1969, т. 43, с. 2174.
9. Губин С. П., Шульпин Г. Б. Химия комплексов со связями металл—углерод. Новосибирск: Наука, 1984.
10. Гольдшлэгер Н. Ф., Еськова В. В., Шилов А. Е., Штейнман А. А. Журн. физ. химии, 1972, т. 46, с. 1353.
11. Cooper T. A., Waters W. A. J. Chem. Soc. B, 1967, p. 687.
12. Partch R. E. J. Amer. Chem. Soc., 1967, v. 89, p. 3662.
13. Шилов А. Е., Штейнман А. А. Кинетика и катализ, 1977, т. 18, с. 1129.
14. Shilov A. E., Shtensteinman A. A. Coord. Chem. Rev., 1977, v. 24, p. 97.
15. Webster D. E. Adv. Organomet. Chem., 1977, v. 15, p. 147.
16. Shilov A. E. Pure Appl. Chem., 1978, v. 50, p. 725.
17. Shilov A. E. Sov. Sci. Rev., B, 1982, v. 4, p. 71.
18. Шилов А. Е., Шульпин Г. Б. Природа, 1985, № 8, с. 13.
19. Джеймс Б. Гомогенное гидрирование. М.: Мир, 1976.
20. Kushch L. A., Lavrushko V. V., Misharin Yu. S., Moravsky A. P., Shilov A. E. Nouv. J. Chim., 1983, v. 7, p. 729.
21. Низова Г. В., Кревор Дж. В. З., Китайгородский А. Н., Шульпин Г. Б. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1982, с. 2805.
22. Гелетий Ю. В., Шилов А. Е. Кинетика и катализ, 1983, т. 24, с. 486.
23. Tretyakov V. P., Zimtseva G. P., Rudakov E. S., Osetskii A. N. React. Kinet. Catal. Letters, 1979, v. 12, p. 543.
24. Третьяков В. П., Рудаков Е. С., Богданов А. В., Зимцева Г. П., Кожевина Л. И. Докл. АН СССР, 1979, т. 249, с. 878.
25. Третьяков В. П., Рудаков Е. С., Галенин А. А., Рудакова Р. И. Там же, 1975, т. 225, с. 583.
26. Shul'pin G. B., Nizova G. V., Shilov A. E. Chem. Commun., 1983, p. 671.
27. Serdobov M. V., Nizova G. V., Shul'pin G. B. J. Organomet. Chem., 1984, v. 265, p. C12.
28. Шульпин Г. Б., Низова Г. В., Шилов А. Е. и др. Тез. докл. IV Междунар. симп. по гомогенному катализу. Л., 1984, т. III, с. 51.
29. Шульпин Г. Б., Низова Г. В., Никитаев А. Т. Журн. общ. химии, 1985, т. 55, с. 1403.
30. Kochi J. K. Organometallic Mechanisms and Catalysis. N. Y.: Acad. Press, 1978.
31. Dehand J., Pfeffer M. Coord. Chem. Rev., 1976, v. 18, p. 327.
32. Omae I. Chem. Rev., 1979, v. 79, p. 287.
33. Werner H., Kraus H. J. J. Organomet. Chem., 1981, v. 204, p. 415.
34. Fuchita Y., Hiraki K., Uchiyama T. J. Chem. Soc., Dalton Trans., 1983, p. 897.
35. Hiraki K., Fuchita Y., Matsumoto Y. Chem. Letters, 1984, p. 1947.
36. Fuchita Y., Hiraki K., Matsumoto Y. J. Organomet. Chem., 1985, v. 280, p. C51.
37. Baldwin J. E., Nájera C., Yus M. Chem. Commun., 1985, p. 126.
38. Шульпин Г. Б., Розенберг Л. П., Шибаева Р. П., Шилов А. Е. Кинетика и катализ, 1979, т. 20, с. 1570.
39. Shul'pin G. B., Shilov A. E., Kitaigorodskii A. N., Krevor J. V. Z. J. Organomet. Chem., 1980, v. 201, p. 319.
40. Shul'pin G. B. Ibid., 1981, v. 212, p. 267.
41. Shul'pin G. B., Kitaigorodskii A. N. Ibid., 1981, v. 212, p. 275.
42. Шульпин Г. Б. Журн. общ. химии, 1981, т. 51, с. 2100.
43. Shibaeva R. P., Pozenberg L. P., Lobkovskaya R. M., Shilov A. E., Shul'pin G. B. J. Organomet. Chem., 1981, v. 220, p. 271.
44. Kitaigorodskii A. N., Nekipelov V. M., Nikitaev A. T., Shul'pin G. B. Ibid., 1984, v. 275, p. 295.

45. Шульпин Г. Б. Кинетика и катализ, 1981, т. 22, с. 520.
46. Шульпин Г. Б., Никитаев А. Т. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1981, с. 1416.
47. Никитаев А. Т., Лонцов В. В., Низова Г. В., Шульпин Г. Б. Журн. орг. химии, 1984, т. 20, с. 2570.
48. *Shul'pin G. B., Nizova G. V., Nikitaev A. T.* J. Organomet. Chem., 1984, v. 276, p. 115.
49. Шульпин Г. Б., Китайгородский А. Н. Журн. физ. химии, 1981, т. 55, с. 266.
50. Низова Г. В., Шульпин Г. Б. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1981, с. 1436, 2653.
51. *Nizova G. V., Lederer P., Shul'pin G. B.* Oxid. Commun., 1983, v. 4, p. 131.
52. *Shul'pin G. B., Nizova G. V.* J. Organomet. Chem., 1984, v. 276, p. 109.
53. Шульпин Г. Б., Низова Г. В. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1982, с. 1172.
54. Кожевников И. В. Успехи химии, 1983, т. 52, с. 244.
55. *Nizova G. V., Shul'pin G. B.* React. Kinet. Catal. Letters, 1982, v. 20, p. 69.
56. Шульпин Г. Б., Низова Г. В. Кинетика и катализ, 1981, т. 22, с. 1061.
57. Шульпин Г. Б., Низова Г. В., Шилов А. Е., Никитаев А. Т., Сердобов М. В. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1984, с. 2681.
58. *Azam K. A., Brown M. P., Hill R. H., Puddephatt R. J., Yavari A.* Organometallics, 1984, v. 3, p. 697.
59. Замащиков В. В., Рудаков Е. С., Митченко С. А., Литвиненко С. Л. Теор. эксперим. химия, 1982, т. 18, с. 510.
60. Замащиков В. В., Рудаков Е. С., Митченко С. А., Китайгородский А. Н., Шульпин Г. Б. Докл. АН УССР. Сер. Б., 1983, № 6, с. 33.
61. Замащиков В. В., Рудаков Е. С., Митченко С. А., Низова Г. В., Китайгородский А. Н., Шульпин Г. Б. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1986, с. 192.
62. Замащиков В. В., Рудаков Е. С., Митченко С. А., Низова Г. В., Китайгородский А. Н., Шульпин Г. Б. Там же, 1984, с. 1657.
63. *Zamashchikov V. V., Rudakov E. S., Mitchenko S. A.* React. Kinet. Catal. Letters, 1982, v. 21, p. 141.
64. Замащиков В. В., Митченко С. А. Кинетика и катализ, 1983, т. 24, с. 254.
65. *Shul'pin G. B., Nizova G. V., Kitaigorodskii A. N., Serdobov M. V.* J. Organomet. Chem., 1984, v. 275, p. 273.
66. *Fanchiang Y.-T., Pignatello J. J., Wood J. M.* Organometallics, 1983, v. 2, p. 1748, 1752.
67. *Green M., Huffman J. C., Caulton K. G., Rybak W. K., Ziolkowski J. J.* J. Organomet. Chem., 1981, v. 218, p. C39.
68. *Zeiher E. H. K., De Wit D. G., Caulton K. G.* J. Amer. Chem. Soc., 1984, v. 106, p. 7006.
69. *Chaudret B.* J. Organomet. Chem., 1984, v. 268, p. C33.
70. *Grebennik P. D., Green M. L. H., Izquierdo A.* Chem. Commun., 1981, p. 186.
71. *Fisher B. J., Eisenberg R.* Organometallics, 1983, v. 2, p. 764.
72. *Ward M. D., Schwartz J.* Ibid., 1982, v. 1, p. 1030.
73. *Kitajima N.* J. Molec. Catal., 1984, v. 26, p. 165.
74. Григорян Э. А. Успехи химии, 1984, т. 53, с. 347.
75. Григорян Э. А., Дьячковский Ф. С., Муллагалиев И. Р. Докл. АН СССР, 1975, т. 224, с. 859.
76. Багатуриянц А. А., Аникин Н. А., Гриценко О. В., Казанский В. Б. Журн. физ. химии, 1985, т. 59, с. 1.
77. Григорян Э. А., Дьячковский Ф. С., Жук С. Я., Папоян А. Т., Вышинская Л. И. Докл. АН СССР, 1980, т. 255, с. 134.
78. Шестаков А. Ф., Жук С. Я., Папоян А. Т., Григорян Э. А. Кинетика и катализ, 1982, т. 23, с. 597.
79. *Fawdry R. M., Garnett J. L., Hoa K., Long M. A.* Inorg. Chim. Acta, 1979, v. 34, p. L249.
80. *Kafafi Z. H., Hauge R. H., Fredin L., Billups W. E., Margrave J. L.* Chem. Commun., 1983, p. 1230.
81. *Klabunde K. J., Tanaka Y. J.* Amer. Chem. Soc., 1983, v. 105, p. 3544.
82. *Jacobson D. B., Freiser B. S.* Ibid., 1983, v. 105, p. 5197.
83. *Houliet R., Halle L. F., Beauchamp J. L.* Organometallics, 1983, v. 2, p. 1818.
84. *Ozin G. A., McCaffrey J. G., McIntosh D. F.* Pure Appl. Chem., 1984, v. 56, p. 111.
85. *Billups W. E., Margrave J. L., Kafafi Z. H., Hauge R. H.* Fund. Res. Homogen. Catal./Ed. by Shilov A. E. N. Y.: Gordon and Breach, 1986, v. 3, p. 961.
86. *Jacobson D. B., Freiser B. S.* J. Amer. Chem. Soc., 1985, v. 107, p. 67.
87. *Trevor D. J., Whetten R. L., Cox D. M., Kaldor A.* Ibid., 1985, v. 107, p. 518.
88. *Green M. L. H.* Pure Appl. Chem., 1984, v. 56, p. 47.
89. *Janowicz A. H., Periana R. A., Buchanan M., Kovac C. A., Stryker J. M., Wax M. J., Bergman R. G.* Pure Appl. Chem., 1984, v. 56, p. 13.
90. *Bergman R. G.* Science, 1984, v. 223, (4639), p. 902.
91. *Janowicz A. H., Bergman R. G.* J. Amer. Chem. Soc., 1983, v. 105, p. 3929.
92. *Periana R. A., Bergman R. G.* Organometallics, 1984, v. 3, p. 508.
93. *Jones W. D., Feher F. J.* Ibid., 1983, v. 2, p. 562.
94. *Periana R. A., Bergman R. G.* J. Amer. Chem. Soc., 1984, v. 106, p. 7272.
95. *Wax M. J., Stryker J. M., Buchanan J. M., Kovac C. A., Bergman R. G.* Ibid., 1984, v. 106, p. 1121.
96. *Hoyano J. K., McMaster A. D., Graham W. A. G.* Ibid., 1983, v. 105, p. 7190.
97. *Jones W. D., Feher F. J.* Ibid., 1984, v. 106, p. 1650.
98. *Fendrick C. M., Marks T. J.* Ibid., 1984, v. 106, p. 2214.

99. Watson P. L. *Ibid.*, 1983, v. 105, p. 6491.
100. Watson P. L., Parshall G. W. *Acc. Chem. Res.*, 1985, v. 18, p. 51.
101. Kitajima N., Schwartz J. J. *Amer. Chem. Soc.*, 1984, v. 106, p. 2220.
102. Hietkamp S., Stuifkens D. J., Vrieze K. J. *Organomet. Chem.*, 1978, v. 152, p. 347.
103. Crabtree R. H., Mellea M. F., Mihelcic J. M., Quirk J. M. *J. Amer. Chem. Soc.*, 1982, v. 104, p. 107.
104. Burk M. J., Crabtree R. H., Parnell C. P., Uriarte R. J. *Organometallics*, 1984, v. 3, p. 816.
105. Crabtree R. H., Parnell C. P. *Ibid.*, 1984, v. 3, p. 1727.
106. Anton D. R., Crabtree R. H. *Ibid.*, 1983, v. 2, p. 855.
107. Baudry D., Ephritikhine M., Felkin H. *Chem. Commun.*, 1980, p. 1243.
108. Baudry D., Ephritikhine M., Felkin H. *Ibid.*, 1982, p. 606.
109. Baudry D., Ephritikhine M., Felkin H., Holmes-Smith R. *Ibid.*, 1983, p. 788.
110. Baudry D., Ephritikhine M., Felkin H., Zakrzewski J. *Tetrahedron Letters*, 1984, v. 25, p. 1283.
111. Felkin H., Fillebein-Khan T., Gault Y., Holmes-Smith R., Zakrzewski J. *Ibid.*, 1984, v. 25, p. 1279.
112. Green M. L. H., Parkin G. *Chem. Commun.*, 1984, p. 1467.
113. Green M. L. H., O'Hare D., Parkin G. *Ibid.*, 1985, p. 356.
114. Suggs J. W., Jun C.-H. *J. Amer. Chem. Soc.*, 1984, v. 106, p. 3054.
115. Suggs J. W., Jun C.-H. *Chem. Commun.*, 1985, p. 92.
116. Yamaguchi R., Kawanishi M. *J. Org. Chem.*, 1984, v. 49, p. 4460.
117. Flood T. C., Statler J. A. *Organometallics*, 1984, v. 3, p. 1795.
118. Crabtree R. H., Dion R. P. *Chem. Commun.*, 1984, p. 1260.
119. Ахрем И. С., Резниченко С. В., Волпин М. Е. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 1984, с. 2154.
120. Castiglioni M., Vaglio G. A., Volpe P. *XV Congr. Naz. Chim. Inorg. (Atti)*, 1982, p. 62; С. А., 1984, v. 100, 192058c.
121. Григорян Э. А., Гюлумян Х. Р., Гуртовая Е. Н., Ениколопян Н. С., Тер-Казарова М. А. *Докл. АН СССР*, 1981, т. 257, с. 364.
122. Ениколопян Н. С., Гюлумян Х. Р., Григорян Э. А. Там же, 1979, т. 249, с. 1980.
123. Носкова Н. Ф., Сокольский Д. В., Изтелеуова М. Б., Гафарова Н. А. Там же, 1982, т. 262, с. 113.
124. Метелица Д. И. Моделирование окислительно-восстановительных ферментов. Минск: Наука и техника, 1984.
125. Метелица Д. И. Активация кислорода ферментными системами. М.: Наука, 1982.
126. Лихтенштейн Г. И. Многоядерные окислительно-восстановительные ферменты. М.: Наука, 1979.
127. Араков А. И. Микросомальное окисление. М.: Наука, 1975.
128. Араков А. И. Оксигеназы биологических мембран. М.: Наука, 1983.
129. Ляхович В. В., Цыров И. Б. Структурные аспекты биохимии монооксигеназ. Новосибирск: Наука, 1978.
130. Biochemistry, Biophysics and Regulation of Cytochrome P-450/Ed. by Gustafsson J.-A. et al. Amsterdam: Elsevier, 1980.
131. Cytochrome P-450/Ed. by Sato R., Omura T. N. Y.: Acad. Press, 1978.
132. Guengerich F. P., Macdonald T. L. *Acc. Chem. Res.*, 1984, v. 17, p. 9.
133. Metal Ion Activation of Dioxygen/Ed. by Spiro T. G. N. Y.: Wiley, 1980.
134. Метелица Д. И. Успехи химии, 1981, т. 50, с. 2019.
135. Dalton H. *Adv. Appl. Microbiol.*, 1980, v. 26, p. 71.
136. Higgins I. J., Best D. J., Hammond R. C. *Nature*, 1980, v. 286, p. 561.
137. Gvozdev R. I., Shushenacheva E. V., Pilyashenko-Novokhatnii A. I., Belova V. S. *Oxid. Commun.*, 1984, v. 7, p. 249.
138. Hanotier J., Hanotier-Bridoux M. J. *Molec. Catal.*, 1981, v. 12, p. 133.
139. Baciocchi E., Ruzziconi R. *Chem. Commun.*, 1984, p. 445.
140. Jones S. R., Mellor J. M. J. *Chem. Soc., Perkin Trans. II*, 1977, p. 511.
141. Bestre R. D., Cole E. R., Crank G. *Tetrahedron Letters*, 1983, v. 24, p. 3891.
142. Лаврушкин В. В., Хенкин А. М., Шилов А. Е. Кинетика и катализ, 1980, т. 21, с. 276.
143. Рудаков Е. С., Луцыйк А. И. Нефтехимия, 1980, т. 20, с. 163.
144. Рудаков Е. С. *Изв. СО АН СССР. Сер. хим.*, 1980, с. 161.
145. Арзамаскова Л. Н., Романенко А. В., Ермаков Ю. И. Кинетика и катализ, 1981, т. 22, с. 1186.
146. Rudakov E. S., Tretyakov V. P., Minko L. A., Tishchenko N. A. *React. Kint. Catal. Letters*, 1981, v. 16, p. 77.
147. Третьяков В. П., Рудаков Е. С. В сб.: Комплексы металлов платиновой группы в синтезе и катализе. Черноголовка, 1983, с. 71.
148. Stewart R., Spitzer U. A. *Canad. J. Chem.*, 1978, v. 56, p. 1273.
149. Thompson M. S., De Giovani W. F., Moyer B. A., Meyer Th. J. *J. Org. Chem.*, 1984, v. 49, p. 4972.
150. Гелетий Ю. В., Захаров И. В., Карапетян Е. И., Штейнман А. А. Кинетика и катализ, 1979, т. 20, с. 1124.
151. Barton D. H. R., Boivin J., Ozbalik N., Schwartzentruber K. M., Jankowski K. *Tetrahedron Letters*, 1985, v. 26, p. 447.
152. Barton D. H. R., Gastiger M. J., Motherwell W. B. *Chem. Commun.*, 1983, p. 41.
153. Barton D. H. R., Hay-Motherwell R. S., Motherwell W. B. *Tetrahedron Letters*, 1983, v. 24, p. 1979.

154. Barton D. H. R., Gastiger M. J., Motherwell W. B. *Chem. Commun.*, 1983, p. 731.
155. Гелетий Ю. В., Лаврушико В. В., Шилов А. Е. Докл. АН СССР, 1986, т. 288, с. 139.
156. Гелетий Ю. В., Любимова Г. В., Шилов А. Е. Кинетика и катализ, 1985, т. 26, с. 1023.
157. Smegal J. A., Hill C. L. *J. Amer. Chem. Soc.*, 1983, v. 105, p. 3515.
158. Groves J. T., Nemo T. E. *Ibid.*, 1983, v. 105, p. 6243.
159. Smith J. R. L., Sleath P. R. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. II*, 1983, p. 1165.
160. Hill C. L., Smegal J. A., Henly T. J. *J. Org. Chem.*, 1983, v. 48, p. 3277.
161. Khenkin A. M., Shleinman A. A. *Oxid. Commun.*, 1983, v. 4, p. 433.
162. Fonnecave M., Mansuy D. *Tetrahedron*, 1984, v. 40, p. 4297.
163. Guengerich F. P., Willard R. J., Shea J. P., Richards L. E., Macdonald T. L. *J. Amer. Chem. Soc.*, 1984, v. 106, p. 6446.
164. Batch A. L., Chan Y.-W., Cheng R.-J., La Mar G. N., Latos-Grazynski L., Rennier M. W. *Ibid.*, 1984, v. 106, p. 7779.
165. Khenkin A. M., Shteynman A. A. *Chem. Commun.*, 1984, p. 1219.
166. Сорокин А. Б., Хенкин А. М., Маракушев С. А., Шилов А. Е., Штейнман А. А. Докл. АН СССР, 1984, т. 279, с. 939.
167. Groves J. T., Quinn R., McMurry T. J., Nakamura M., Lang G., Boso B. *J. Amer. Chem. Soc.*, 1985, v. 107, p. 354.
168. Yuan L.-C., Bruice T. C. *Ibid.*, 1985, v. 107, p. 512.
169. Lee W. A., Bruice T. C. *Ibid.*, 1985, v. 107, p. 513.
170. Suslick K., Cook B., Fox M. *Chem. Commun.*, 1985, p. 580.
171. Kushi Y., Machida R., Kimura E. *Ibid.*, 1985, p. 216.
172. Маррел Дж., Кеттл С., Теддер Дж. Химическая связь. М.: Мир, 1980.
173. Kubas G. J., Ryan R. R., Swanson B. I., Vergamini P. J., Wasserman H. J. *J. Amer. Chem. Soc.*, 1984, v. 106, p. 451.
174. Urmacis R. K., Gadd G. E., Poliakoff M., Simpson M. B., Turner J. J., Whyman R., Simpson A. F. *Chem. Commun.*, 1985, p. 27.
175. Church S. P., Grevels F.-W., Hermann H., Schaffner K. *Ibid.*, 1985, p. 30.
176. Шестаков А. Ф., Шилов А. Е. Хим. физика, 1984, т. 3, с. 1591.
177. Барлтроп Дж., Коул Дж. Возбужденные состояния в органической химии. М.: Мир, 1978.
178. Буяченко А. Л. Комплексы радикалов и молекулярного кислорода с органическими молекулами. М.: Наука, 1984.
179. Draney D., Kingsbury C. A. *J. Amer. Chem. Soc.*, 1981, v. 103, p. 1041.
180. Минкин В. И., Симкин Б. Я., Миняев Р. М. Теория строения молекул. М.: Высш. шк., 1979.
181. Жидомиров Г. М., Счастнев П. В., Чувылкин Н. Д. Квантовохимические расчеты магнитно-резонансных параметров. Новосибирск: Наука, 1978, с. 358.
182. Brookhart M., Green M. L. H. *J. Organomet. Chem.*, 1983, v. 250, p. 395.
183. Obara S., Koga N., Morokami K. *Ibid.*, 1984, v. 270, p. C33.
184. Китайгородский А. Н. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1985, с. 1518.
185. Kitaigorodskii A. N., Belyaev A. N. Z. *Naturforsch.*, 1985, B. 40a. S. 1271.
186. Tyler D. R., Petrylak D. P. *J. Organomet. Chem.*, 1981, v. 212, p. 289.
187. Welch J. A., Peters K. A., Vaida V. J. *Phys. Chem.*, 1982, v. 86, p. 1941.
188. Turner J. J., Poliakoff M. In: *Inorganic Chemistry: Towards the 21st Century*. Amer. Chem. Soc. Symp. Series 211, Washington, 1982, p. 35.
189. Багатурьянц А. А., Гриценко О. В., Жидомиров Г. М. Журн. физ. химии, 1980, т. 54, с. 2993.
190. Багатурьянц А. А. Там же, 1983, т. 57, с. 1100.
191. Аникин Н. А., Багатурьянц А. А., Жидомиров Г. М., Казанский В. Б. Там же, 1982, т. 56, с. 3003.
192. Лебедев В. Л., Багатурьянц А. А., Жидомиров Г. М., Казанский В. Б. Там же, 1983, т. 57, с. 1057.
193. Шестаков А. Ф. Коорд. химия, 1980, т. 6, с. 117.
194. Li G., Ding F., Zhang L. Huaxue Xuebao, 1983, v. 41, p. 993; C. A., 1984. V. 100. 102417.
195. Eisenstein O., Jean Y. *J. Amer. Chem. Soc.*, 1985, v. 107, p. 1177.
196. Kharash M. S., Isbell H. C. *Ibid.*, 1981, v. 53, p. 3053.
197. Несмиянов А. Н., Дядченко В. П., Грандберг К. И., Редькин А. И., Перевалова Э. Г. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1979, с. 2050.
198. Aoymata Y., Yoshida T., Sakurai K., Ogoshi H. *Chem. Commun.*, 1983, p. 478.
199. Bruce M. I. *Angew. Chem.*, 1977, B. 89, S. 75.
200. Рудаков Е. С., Луцыйк А. И., Ярошенко А. П. Укр. хим. журн., 1983, т. 49, с. 1083.
201. Рудаков Е. С., Рудакова Р. И., Луцыйк А. И., Ярошенко А. П. Тез. докл. IV Междунар. симп. по гомогенному катализу. Л., 1984, т. III, с. 40.
202. Halpern J. *Inorg. Chim. Acta*, 1985, v. 100, p. 41.
203. Tolman C. A., Ittel S. D., English A. D., Jesson J. P. *J. Amer. Chem. Soc.*, 1979, v. 101, p. 1742.
204. Hietkamp S., Stufkens D. J., Vrieze K. J. *Organomet. Chem.*, 1979, v. 168, p. 351.
205. Bruce M. I., Goodall B. L., Stone F. G. A. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* 1978, p. 687.
206. Gómez M., Yarrow P. I. W., Robinson D. J., Maitlis P. M. *J. Organomet. Chem.*, 1985, v. 279, p. 115.
207. Ittel S. D., Tolman C. A., English A. D., Jesson J. P. *J. Amer. Chem. Soc.*, 1978, v. 100, p. 7577.
208. Green M., Green M. *Trans. Met. Chem.*, 1985, v. 10, p. 31.

209. Mandlich M. L., Halle L. F., Beauchamp J. L. J. Amer. Chem. Soc., 1984, v. 106, p. 4403.
210. Low J. J., Goddard W. A. III. Ibid., 1984, v. 106, p. 6928.
211. Rest A. J., Whitwell I., Graham W. A. G., Hoyano J. K., McMaster D. Chem. Commun., 1984, p. 624.
212. Кукушкин Ю. Н., Данилина Л. И. Коорд. химия, 1985, т. 11, с. 3.
213. Nappa M. J., Santi R., Halpern J. Organometallics, 1985, v. 4, p. 34.
214. Norton J. R. Acc. Chem. Res., 1979, v. 12, p. 139.
215. Sevin A., Chaquin P. Nouv. J. Chim., 1983, v. 7, p. 353.
216. Baetzold R. C. J. Amer. Chem. Soc., 1983, v. 105, p. 4271.
217. Shustorovich E., Baetzold R. C., Muetterties E. L. J. Phys. Chem., 1983, v. 87, p. 1100.
218. Saillard J.-Y., Hoffmann R. J. Amer. Chem. Soc., 1984, v. 106, p. 2006.
219. Obara S., Kitaura K., Morokuma K. Ibid., 1984, v. 106, p. 7482.
220. Hay P. J. Chem. Phys. Letters, 1984, v. 103, p. 466.
221. Sevin A., Yu H., Chaquin P. J. Organomet. Chem., 1984, v. 262, p. 391.
222. Trinquier G., Hoffmann R. Organometallics, 1984, v. 3, p. 370.
223. Виноградова С. М., Шестаков А. Ф. Хим. физика, 1984, т. 3, с. 371.
224. Deeming A. J., Rothwell I. P. J. Organomet. Chem., 1981, v. 205, p. 117.
225. Romeo R., Minniti D., Lanza S. Ibid., 1979, v. 165, p. C36.
226. Belluco U., Michelin R. A., Uguagliati P., Crociani B. Ibid., 1983, v. 250, p. 565.
227. Romeo R., Minniti D., Lanza S., Uguagliati P., Belluco U. Inorg. Chem., 1978, v. 17, p. 2813.
228. Uguagliati P., Michelin R. A., Belluco U., Ros R. J. Organomet. Chem., 1979, v. 169, p. 115.
229. Рудаков Е. С., Третьяков В. П., Митченко С. А., Богданов А. В. Докл. АН СССР, 1981, т. 259, с. 899.
230. Рудаков Е. С. Там же, 1978, т. 238, с. 396.
231. Рудаков Е. С. Там же, 1979, т. 249, с. 874.
232. Рудаков Е. С. Там же, 1982, т. 263, с. 942.
233. Wayland B. B., Del Rossi K. J. J. Organomet. Chem., 1984, v. 276, p. C27.
234. Блинов И. И., Шагисултанова Г. А. Коорд. химия, 1982, т. 8, с. 191.
235. Rehorek D., Dubuse C. M., Jansen E. G. Inorg. Chim. Acta, 1984, v. 83, p. L7.
236. Courstot A., Chermette H., Penigault E., Chanon M., Waltz W. L. Inorg. Chem., 1984, v. 23, p. 3618.
237. Shul'pin G. B., Nizova G. V., Lederer P. J. Organomet. Chem., 1984, v. 275, p. 285.
238. Клопман Г. В. кн.: Реакционная способность и пути реакций. М.: Мир, 1977, с. 63.
239. Рудаков Е. С. Реакции алканов с окислителями, металлокомплексами и радикалами в растворах. Киев: Наук. думка, 1985.
240. Crabtree R. H. Chem. Revs., 1985, v. 85, p. 245.
241. Schwartz J. Acc. Chem. Res., 1985, v. 18, p. 302.
242. Rothwell I. P. Polyhedron, 1985, v. 4, p. 177.
243. Green M. L. H., O'Hare D. Pure Appl. Chem., 1985, v. 57, p. 1897.
244. Deem M. L. Coord. Chem. Rev., 1986, v. 74, p. 101.
245. Pyle A. M., Jens K.-J. J. Molec. Catal., 1986, v. 38, p. 337.
246. Cameron C. J., Felkin H., Fillebeen-Khan T., Forrow N. J., Guittet E. Chem. Commun., 1986, p. 801.
247. Bergman R. G., Seidler P. F., Wenzel T. T. J. Amer. Chem. Soc., 1985, v. 107, p. 4358.
248. Fendrick C. M., Marks T. J. Ibid., 1986, v. 108, p. 425.
249. Buchanan J. M., Stryker J. M., Bergman R. G. Ibid., 1986, v. 108, p. 1537.
250. Periana R. A., Bergman R. G. Ibid., 1986, v. 108, p. 7332.
251. Wenzel T. T., Bergman R. G. Ibid., 1986, v. 108, p. 4856.
252. Hackett M., Ibers J. A., Jernakoff P., Whitesides G. M. Ibid., 1986, v. 108, p. 8094.
253. Baker M. V., Field L. D. Ibid., 1986, v. 108, p. 7433, 7436.
254. Haddleton D. M., Perutz R. N. Chem. Commun., 1986, p. 1734.
255. Stoutland P. O., Bergman R. G. J. Amer. Chem. Soc., 1985, v. 107, p. 4581.
256. Bianchini C., Masi D., Meli A., Peruzzini M., Sabat M., Zanobini F. Organometallics, 1986, v. 5, p. 2557.
257. Suzuki H., Lee D. H., Oshima N., Moro-oka Y. J. Organomet. Chem., 1986, v. 317, p. C45.
258. Werner H., Höhn A., Dziallas M. Angew. Chem., 1986, B. 98, S. 1112.
259. Jones W. D., Feher F. J. J. Amer. Chem. Soc., 1986, v. 108, p. 4814.
260. Desrosiers P. J., Shinomoto R. S., Flood T. C. Ibid., 1986, v. 108, p. 7964.
261. Lichtenberger D. L., Kellogg G. E. Ibid., 1986, v. 108, p. 2560.
262. Burk M. J., Crabtree R. H., McGrath D. V. Chem. Commun., 1985, p. 1829.
263. Ениколопян Н. С., Менчикова Г. Н., Григорян Э. А. Докл. АН СССР, 1986, т. 291, с. 110.
264. Thompson M. E., Baxter S. M., Bulls A. R. et al. J. Amer. Chem. Soc., 1987, v. 109, p. 203.
265. Li G.-M., Zhang L. F., Ding F. I., Lin H., Xu W. X. Abstracts V Intern. Symp. Homogeneous Catalysis. Kobe, Japan, 1986, p. 107.
266. Рябов А. Д. Успехи химии, 1985, т. 54, с. 253.
267. Omae I. Organometallic Intramolecular-coordination Compounds (Organometal. Chem. Libr., 18). Amsterdam: Elsevier, 1986.
268. Yamamoto A. Organotransition Metal Chemistry. N. Y.: Wiley, 1986.

269. *Crabtree R. H., Holt E. M., Lavin M., Morehouse S. M.* Inorg. Chem., 1985, v. 24, p. 1986.
270. *Albert J., Granell J., Sales J., Solans X., Font-Altaba M.* Organometallics, 1986, v. 5, p. 2567.
271. *Erker G., Mühlenernd T.* J. Organomet. Chem., 1987, v. 319, p. 201.
272. *Hiraki K., Fuchita Y., Nakashima M., Hiraki H.* Bull. Chem. Soc. Japan, 1986, v. 59, p. 3073.
273. *Jones W. D., Feher F. J.* J. Amer. Chem. Soc., 1985, v. 107, p. 620.
274. *Smith G. M., Carpenter J. D., Marks T. J.* Ibid., 1986, v. 108, p. 6805.
275. *Kanamori K., Broderick W. E., Jordan R. F., Willett R. D., Legg J. I.* Ibid., 1986, v. 108, p. 7122.
276. *Thummel R. P., Jahng Y.* J. Org. Chem., 1987, v. 52, p. 73.
277. *Del Rossi K. J., Wayland B. B.* J. Amer. Chem. Soc., 1985, v. 107, p. 7941.
278. *Del Rossi K. J., Wayland B. B.* Chem. Commun., 1986, p. 1653.
279. *Rabaa H., Saillard J.-Y., Hoffmann R.* J. Amer. Chem. Soc., 1986, v. 108, p. 4327.
280. *Jean Y., Eisenstein O., Volatron F., Maouche B., Sefta F.* Ibid., 1986, v. 108, p. 6587.
281. *Kubas G. J., Unkefer C. J., Swanson B. J., Fukushima E.* Ibid., 1986, v. 108, p. 7000.
282. *Kitaigorodskii A. N., Stepanov A. G., Nekipelov V. M.* Magn. Reson. Chem., 1986, v. 24, p. 705.
283. *Воильпин М. Е., Ахрем И. С.* В сб.: Докл. V Междунар. симп. по связи между гомогенным и гетерогенным катализом. Новосибирск, 1986, т. I, с. 134.
284. *Hemond R. C., Hughes R. P., Locker H. B.* Organometallics, 1986, v. 5, p. 2391.
285. *Crabtree R. H., Dion R. P., Gibbini D. J., McGrath D. V., Holt E. M.* J. Amer. Chem. Soc., 1986, v. 108, p. 7222.
286. *Periana R. A., Bergman R. G.* Ibid., 1986, v. 108, p. 7346.
287. *Долголоськ Б. А., Орешкин И. А., Соболева Т. В.* Успехи химии, 1987, т. 56, с. 50.
288. *Ozin G. A., McCaffrey J. G., Parnis J. M.* Angew. Chem., 1986, B. 98, S. 1076.
289. *Tolbert M. A., Mandich M. L., Halle L. F., Beauchamp J. L.* J. Amer. Chem. Soc., 1986, v. 108, p. 5675.
290. *McDonald R. N., Jones M. T.* Ibid., 1986, v. 108, p. 8097.
291. *Cassady C. J., Freiser B. S.* Ibid., 1986, v. 108, p. 5690.
292. *Tolbert M. A., Beauchamp J. L.* Ibid., 1986, v. 108, p. 7509.
293. *Tonkyn R., Weisshaar J. C.* Ibid., 1986, v. 108, p. 7128.
294. *Green M. L. H., O'Hare D. J.* Chem. Soc., Dalton Trans., 1986, p. 2469.
295. *Sunderlin L., Aristov N., Armentrout P. B.* J. Amer. Chem. Soc., 1987, v. 109, p. 78.
296. *Peake D. A., Gross M. L.* Ibid., 1987, v. 109, p. 600.
297. *Aoyama Y., Yoshida T., Sakurai K., Ogoshi H.* Organometallics, 1986, v. 5, p. 168.
298. *Lau W., Kochi J. K.* J. Amer. Chem. Soc., 1986, v. 108, p. 6720.
299. *Шульпин Г. Б., Шилов А. Е., Низова Г. В., Яцимирский А. К., Дейко С. А., Леддерер П.* Изв. АН СССР. Сер. хим., 1986, с. 2377.
300. *Кожевников И. В., Ким В. И., Талзи Е. П.* Там же, 1985, с. 2167.
301. *Кожевников И. В., Ким В. И., Сидельников В. Н.* Там же, 1986, с. 1352.
302. *Низова Г. В., Шульпин Г. Б.* Там же, 1987, № 4, с. 935.
303. *Шульпин Г. Б., Низова Г. В., Сердобов М. В.* Журн. общ. химии, 1987, т. 57, с. 461.
304. *Шульпин Г. Б., Леддерер П., Гелетий Ю. В.* Там же, 1987, т. 57, с. 619.
305. *Шульпин Г. Б., Низова Г. В., Гелетий Ю. В.* Там же, 1987, т. 57, с. 625.
306. *Goursot A., Kirk A. D., Waltz W. L., Porter G. B., Sharma D. K.* Inorg. Chem., 1987, v. 26, p. 14.
307. *Davis R., Durrant J. L. A., Rowland C. C. J.* Organomet. Chem., 1986, v. 316, p. 147.
308. *Никишин Г. И.* Изв. АН СССР. Сер. хим., 1984, с. 125.
309. *Шербина Ф. Ф.* Укр. хим. журн., 1987, т. 53, с. 89.
310. *Mosher M. W., Cox J. L.* Tetrahedron Letters, 1985, v. 26, p. 3753.
311. *Goel A. B.* Inorg. Chim. Acta, 1986, v. 121, p. L11.
312. *Nagashima H., Ara K.-I., Yamaguchi K., Itoh K. J.* Organomet. Chem., 1987, v. 319, p. C11.
313. *Renneke R. F., Hill C. L.* J. Amer. Chem. Soc., 1986, v. 108, p. 3528.
314. *Шульпин Г. Б., Леддерер П., Мацова Е.* Изв. АН СССР. Сер. хим., 1986, с. 2638.
315. *Suggs J. W., Ytuarte L.* Tetrahedron Letters, 1986, v. 27, p. 437.
316. *Sugimoto H., Sawyer D. T.* J. Org. Chem., 1985, v. 50, p. 1784.
317. *Рубаков Е. С., Тищенко Н. А., Волкова Л. К.* Кинетика и катализ, 1986, т. 27, с. 1101.
318. *Barton D. H. R., Göktürk A. K., Jankowski K.* J. Chem. Soc., Perkin Trans. I, 1985, p. 2109.
319. *Barton D. H. R., Boivin J., Gastiger M. et al.* Ibid., 1986, p. 947.
320. *Barton D. H. R., Boivin J., Motherwell W. B. et al.* Nouv. J. Chim., 1986, v. 10, p. 387.
321. *Barton D. H. R., Boivin J., Hill C. H.* J. Chem. Soc., Perkin Trans. I, 1986, p. 1797.
322. *Barton D. H. R., Boivin J., Crich D., Hill C. H.* Ibid., 1986, p. 1805.
323. *Barton D. H. R., Beloeil J.-C., Billon A. et al.* Nouv. J. Chim., 1986, v. 10, p. 439.
324. *Balavoine G., Barton D. H. R., Boivin J. et. al.* Tetrahedron Letters, 1986, v. 27, p. 2849.
325. *Balavoine G., Barton D. H. R., Boivin J. et. al.* Chem. Commun., 1986, p. 1727.
326. Cytochrome P-450: Structural and Functional Relationships Biochem. and Physicochem. Aspects of Mixed Function Oxidases/Ed. by Ruckpaul K., Rein H. Berlin: Akad. Verl. 1984.

327. Cytochrome P-450 — Structure, Mechanism and Biochemistry/Ed. by Ortiz de Montellano P. R. N. Y.: Plenum, 1986.
328. Honeck H., Schunck W. H., Müller H. G. Die Pharmazie, 1985, B. 40, No. 4, S. 221.
329. Hall P. F. Vitam. Horm., 1985, v. 42, p. 315.
330. Stearns R. A., Ortiz de Montellano P. R. J. Amer. Chem. Soc., 1985, v. 107, p. 4081.
331. Jones J. P., Korzekwa K. R., Rettie A. E., Trager W. F. Ibid., 1986, v. 108, p. 7074.
332. White R. E., Miller J. P., Favreau L. V., Bhattacharyya A. Ibid., 1986, v. 108, p. 6024.
333. Dawson J. H., Kau L.-S., Penner-Hahn J. E. et. al. Ibid., 1986, v. 108, p. 8114.
334. Huang Y.-Y., Hara T., Sligar S., Coon M. J., Kimura T. Biochemistry, 1986, v. 25, p. 1390.
335. Dolphin D. Philos. Transactions Royal Soc. B, 1985, v. 311 (1152), p. 579.
336. Bangcharoenpaupong O., Risos A. K., Champion P. M., Jollie D., Sligar S. G. J. Biol. Chem., 1986, v. 261, p. 8089.
337. Wiedman B. M., Kärgel E., Schenk W. H., Müller H. G. Biochem. Biophys. Res. Commun., 1986, v. 136, p. 1148.
338. Ениколоян Н. С., Богданова К. А., Кармилова Л. В., Аскаров К. А. Успехи химии, 1985, т. 54, с. 369.
339. Meunier B. Bull. Soc. Chim. France, 1986, p. 578.
340. Taqui Khan M. M. Oxid. Commun., 1986, v. 9, p. 105.
341. Mlodnicka T. J. Molec. Catal., 1986, v. 36, p. 205.
342. De Poorter B., Ricci M., Meunier R. Tetrahedron Letters, 1985, v. 26, p. 4459.
343. De Poorter B., Ricci M., Bortolini O., Meunier B. J. Molec. Catal., 1985, v. 31, p. 221.
344. Groves J. T., Watanabe Y. J. Amer. Chem. Soc., 1986, v. 108, p. 7834.
345. Groves J. T., Watanabe Y. Inorg. Chem., 1986, v. 25, p. 4808.
346. Nappa M. J., Tolman C. A. Ibid., 1985, v. 24, p. 4711.
347. Khenkin A., Koifman O., Semeikin A., Shilov A., Shtainman A. Tetrahedron Letters, 1985, v. 26, p. 4247.
348. Хенкин А. М., Семейкин А. С. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1986. С. 785.
349. Cook B. R., Reinert T. J., Suslick K. S. J. Amer. Chem. Soc., 1986, v. 108, p. 7281.
350. Herron N., Stucky G. D., Tolman C. A. Chem. Commun., 1986, p. 1521.
351. Белякова Л. А., Колотуша Т. П., Серова Т. Е., Тертых В. А., Яцимирский К. Б. Докл. АН СССР, 1986, т. 288, с. 1358.
352. Sharma S. N., Sonawane H. R., Dev S. Tetrahedron, 1985, v. 41, p. 2483.
353. Schneider H.-J., Müller W. J. Org. Chem., 1985, v. 50, p. 4609.
354. Giamalva D. H., Church D. F., Pryor W. A. J. Amer. Chem. Soc., 1986, v. 108, p. 7678.
355. Yoneda N., Takahashi Y., Fukuvara T., Suzuki A. Bull. Chem. Soc. Japan, 1986, v. 59, p. 2819.

Институт химической физики АН СССР,  
Москва