

УДК 541.127

© 1990 г.

## АКТИВАЦИЯ СВЯЗИ С—Н КОМПЛЕКСАМИ МЕТАЛЛОВ

Шилов А. Е., Шульгин Г. Б.

Рассмотрены реакции расщепления комплексами металлов связи С—Н в насыщенных и ароматических углеводородах, а также в других соединениях. Некоторые из таких процессов протекают с образованием связи углерод — металл, в других взаимодействие комплексов с углеводородом происходит без непосредственного контакта атома металла со связью С—Н. Соединения металлов широко используют в качестве инициаторов жидкофазного окисления углеводородов при относительно низких температурах. В перспективе на основе процессов с участием комплексов металлов возможно создание новых технологий химической переработки углеводородов нефти и газа в ценные продукты, например в спирты, кетоны, карбоновые кислоты. Исследование металлокомплексной активации связи С—Н позволяет также понять и смоделировать катализируемые металлоферментами реакции окисления углеводородов в живой клетке.

Библиография — 340 ссылок.

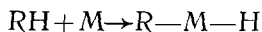
## ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	1468
II. Активация углеводородов по механизму окислительного присоединения	1471
III. Реакции углеводородов с соединениями высоковалентных металлов	1475
IV. Окисление насыщенных и алкилароматических углеводородов кислородом	1477
V. Биологическое окисление и его химические модели	1479
VI. Заключение	1482

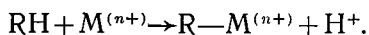
## I. ВВЕДЕНИЕ

Каталитические реакции, протекающие с расщеплением связи С—Н в углеводородах и других соединениях под действием комплексов переходных металлов [1], составляют обширную и важную область металлокомплексного катализа [2]. Особый интерес представляет проблема активации связи С—Н в полностью насыщенных углеводородах (алканах), которые не содержат  $\pi$ - или  $n$ -электронов и поэтому инертны по отношению ко многим обычным для органической химии реагентам. В последние годы было найдено много принципиально новых стехиометрических реакций алканов (и аренов) с комплексами металлов (чаще всего в низкой степени окисления), однако и по сей день остро стоит задача поиска путей металлокомплексной каталитической функционализации этих углеводородов, т. е. замены атомов водорода на гидроксильные, карбонильные, аминные и др. группы, а также получения из алканов олефинов и галогенированных производных.

Принимая во внимание механизм процесса, все реакции активации связи С—Н можно подразделить на три группы. К *первой группе* удобно отнести процессы, в которых в качестве промежуточного или конечного продукта образуются металлоорганические производные, т. е. соединения, содержащие  $\sigma$ -связь М—С (М — переходный элемент) [3]. В качестве  $\sigma$ -лиганда в возникающем соединении выступает органильный (алкильный, арильный, винильный, этинильный, ацильный и т. п.) радикал. В дальнейшем  $\sigma$ -связь М—С может разрываться; естественно, в каталитических процессах разрыв этой связи обязателен. Расщепление связи С—Н при непосредственном участии иона переходного металла происходит по механизму окислительного присоединения (ОП)

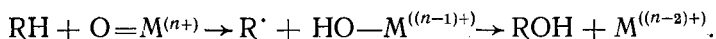


или электрофильного замещения



В случае электрофильного металлирования ароматического ядра реакция протекает в две стадии, причем на первой электрофильная частица присоединяется к арену с образованием интермедиата Уэланда. Интермедиат, образующийся при взаимодействии с электрофилом насыщенного углеводорода, значительно менее стабилен. Поэтому неудивительно, что в реакциях электрофильного замещения реакционная способность алканов и аренов не одинакова (у последних она гораздо больше). Вместе с тем механизм взаимодействия как насыщенных, так и ароматических углеводородов с комплексами металлов в низкой степени окисления в принципе одинаков (ОП). Поэтому обычно реакционная способность аренов и алканов в реакциях ОП по отношению к комплексам металлов различается незначительно. Более того, по тому же механизму может расщепляться связь C—H в олефинах. Таким образом, к первой группе относятся реакции «истинной» металлокомплексной активации связи C—H, если под такой активацией понимать процесс, в результате или в ходе которого активируемая молекула расщепляется по связи C—H и входит в виде  $\sigma$ -органического лиганда в координационную сферу комплекса металла. Образование слабых внутри- или внешнесферных аддуктов алканов с металлокомплексными или  $\pi$ -комплексами ароматических и других ненасыщенных молекул с металлосодержащими фрагментами совсем не обязательно приводит к последующему расщеплению связи C—H; такая координация может быть названа преактивацией C—H-соединения.

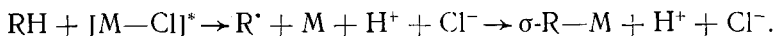
Во вторую группу целесообразно включить реакции, в которых расщепление связи C—H происходит под воздействием комплекса металла, однако ни на одной стадии непосредственно  $\sigma$ -связь C—M не возникает. Функция комплекса металла при этом чаще всего заключается в отрыве от молекулы RH электрона или атома H. Образующиеся ион-радикалы  $RH^+$  или радикалы  $R^\cdot$  далее взаимодействуют с другими частицами, присутствующими в растворе, например с молекулярным кислородом. В качестве такой частицы может выступать и один из лигандов металлокомплекса. Примером является гидроксилирование алкана оксокомплексом высоковалентного металла:



Здесь оксокомплекс — окислитель типа  $CrO_4^{2-}$  или  $MnO_4^-$ , а также, например, одно из состояний фермента цитохрома P-450 (оксоферрильная частица, содержащая фрагмент  $P^+ \cdot Fe^V=O$ ). Следует отметить, что в результате реакции с промежуточным участием радикалов могут образовываться  $\sigma$ -алкильные комплексы (например, по схеме  $RH + M^{(n+)} \rightarrow R^\cdot + M^{((n-1)+)} + H^+ \rightarrow R-M^{(n+)} + H^+$ ) и тогда эту реакцию следует отнести к первой группе. Поскольку  $\sigma$ -алкильное производное часто оказывается неустойчивым, доказать его промежуточное образование бывает непросто. По-видимому, опосредованная (т. е. без контакта с ионом металла) активация RH комплексом может осуществляться и по молекулярному механизму, когда прямой контакт RH имеет только с лигандом комплекса. Наконец, металлокомплекс способен активировать не только углеводород, но и второй реактант. Так, активный центр цитохрома P-450 сначала приводит в реакционноспособное состояние молекулу кислорода (один из двух атомов дикислорода координируется с ионом железа, образуя оксолиганд), после чего активирует углеводородную молекулу.

Если реакции, включенные во вторую группу, требуют непосредственного контакта молекулы C—H-соединения с металлокомплексом (хотя и через лиганд), то в процессах, относящихся к третьей группе, первоначальной активации комплексом подвергается не углеводород, а реа-

гент, например  $O_2$  или  $H_2O_2$ , и уже образующаяся свободная реакционноспособная частица (радикал или карбен) атакует молекулу углеводорода. В системе  $H_2O_2$ —Fe(II) такой частицей является  $HO\cdot$ . Иногда начинающаяся по этому механизму реакция может приводить к образованию  $\sigma$ -органического производного металла, и весь процесс в этом случае попадает в первую группу. По такой схеме может протекать, например, фотохимическое металлизирование C—H-соединения хлоридом металла:



Очевидно, для однозначного отнесения процесса к той или иной группе требуется детальное знание механизма реакции. Однако в настоящее время механизм многих процессов не выяснен даже в общих чертах. Заметим, что механизм реакций, включенных в две последние группы, в общем случае неодинаков для парафинов, с одной стороны, и ароматических углеводородов, с другой, хотя продукты этих реакций часто могут быть однотипными (например, спирты и фенолы). Отсюда вытекает возможность проявления аренами и алканами различной реакционной способности в каждой конкретной реакции.

Хотя система  $H_2O_2$ —Fe(II), способная гидроксिलировать ароматические соединения, была открыта еще в прошлом веке [4], начало исследований активации C—H-соединений с участием комплексов переходных элементов, по-видимому, следует отнести к 30-м годам нынешнего столетия. В это время была найдена реакция электрофильного аурирования аренов [5], разработан инициируемый производными металлов цепной радикальный процесс автоокисления углеводородов [6, 7], предложен метод окисления олефинов и аренов пероксидом водорода в присутствии оксокомплексов [8]. Второй всплеск пионерских работ в этой области приходится на 60-е годы. Были открыты реакции циклометаллирования (т. е. расщепление связи C—H в связанном с металлом через атом азота, фосфора или другого элемента лиганде) в ароматическом ядре [9] и при  $sp^3$ -гибридизованном атоме углерода [10]. Найдено, что производные Pd(II) вызывают окислительное сочетание аренов [11] и арилирование олефинов [12], а соли Pt(II) катализируют H—D-обмен с  $D_2O$  в бензоле [13], а также в метане и других алканах (катализ осуществляет и комплекс Co) [14]. Как теперь стало очевидно, во всех этих случаях промежуточно образуются металлоорганические производные. В 70-е годы было показано, что алканы окисляются соединениями Pt(IV) [15], Pd(II) [16] и Ru(IV) [17], комплексы Ir(III) [18] и Ti(II) [19] катализируют H-D-обмен, катализаторы Циглера—Натты индуцируют реакцию гидрометилирования этилена метаном с образованием пропана [20], а ион  $PtCl_6^{2-}$  электрофильно металлирует арены [21]. Следующее десятилетие ознаменовалось бурным развитием исследований по активации алканов (и аренов) низковалентными комплексами металлов по механизму ОП с образованием  $\sigma$ -алкильных производных либо алкенов (см. [22—27]).

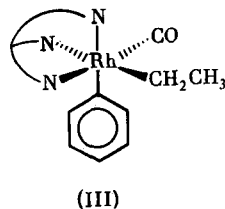
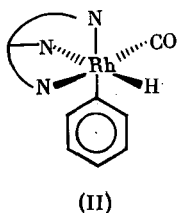
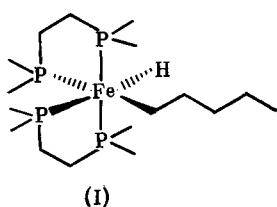
Примеров активации C—H-связи комплексами металлов в высокой степени окисления с образованием металлоорганических соединений до сих пор известно очень немного. Так,  $PtCl_6^{2-}$  фотохимически дегидрирует алканы и платинирует арены [28], а  $\sigma$ -метильный комплекс Lu(III) вступает в реакцию обмена с  $^{13}CH_4$  [29]. В конце 80-х годов интенсивность исследований активации связи C—H комплексами низковалентных металлов стала несколько снижаться, и интерес постепенно смещается в область окисления углеводородов высоковалентными оксосоединениями и кислородом. Особенно большое внимание уделяют сейчас биологическому окислению и его химическим моделям. Импульс исследованиям по моделированию цитохрома P-450 дало применение в каталитических окислительных процессах иодозобензола в качестве донора кислородного атома и использование металлопорфирина как модели активного центра фермента [30]. Интересна система Gif, применяемая для селективного окисления алканов и состоящая из  $O_2$ , комплекса Fe, восстановителя, карбоновой кислоты и пиридина [31].

Работы по активации связи С—Н, опубликованные до 1987 г., нашли отражение в нашем обзоре [32]. Поэтому здесь будут обсуждены в основном публикации 1987—1990 гг. За этот период появилось несколько книг и обзоров, целиком или частично посвященных металлокомплексной активации С—Н-соединений [2, 33—51]. Отметим также, что опубликованы тезисы докладов II Всесоюзного симпозиума по гомогенному катализу «Новые пути превращения насыщенных углеводородов» (Донецк, 1988 г.). Все статьи специального выпуска журнала *New J. Chem.*, 1989. V. 13. No 10—11 касаются активации алканов. О биологическом и моделирующем его (биомиметическом) окислении углеводородов и активации кислорода см. тезисы в специальном номере журнала *J. Inorg. Biochem.*, 1989. V. 36. No 3—4.

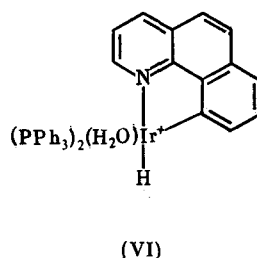
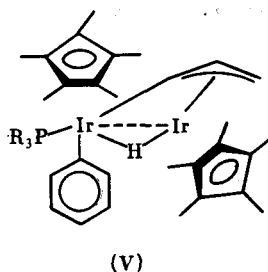
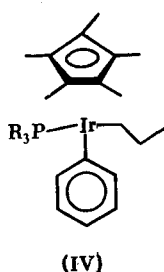
## II. АКТИВАЦИЯ УГЛЕВОДОРОДОВ ПО МЕХАНИЗМУ ОКИСЛИТЕЛЬНОГО ПРИСОЕДИНЕНИЯ

### 1. Образование $\sigma$ -органильных производных металлов

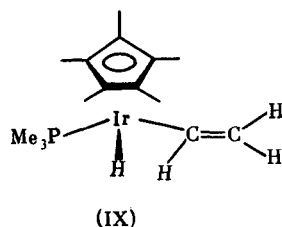
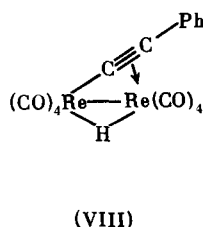
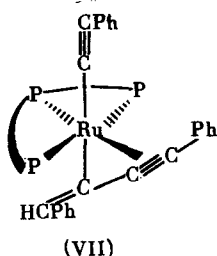
В последние годы открыты и подробно изучены многочисленные реакции ОП компонентов связи С—Н к комплексам металлов по схеме  $RH + ML_n \rightarrow R-ML_n + H$ . В такие реакции вступают алканы, арены, олефины и монозамещенные ацетилены. Часто взаимодействие протекает в растворе при комнатной температуре, иногда требуется нагревание. Некоторые реакции стимулируются облучением. Повышенная температура или свет необходимы для отщепления от исходного комплекса нескольких лигандов и образования координационно ненасыщенной частицы, способной окислительно присоединять С—Н-соединение. Так, облучение при  $-90^\circ\text{C}$  фосфинового комплекса  $(PP)_2Fe(H)_2$ , где  $PP$  — это 1,2-бис-(диметилфосфино)этан, приводит к отщеплению молекулы водорода и образованию частицы  $(PP)_2Fe$ , которая окислительно присоединяет *n*-пентан, давая алкилгидридный комплекс (I) [52].



Иногда в результате термической и фотохимической активации могут образовываться различные продукты. Например, если при нагревании раствора карбонилэтиленового комплекса  $[RhHBPz_3^*(CO)(C_2H_4)]$ , где  $Pz^*$  — 3,5-диметилпиразол, в бензоле происходит отщепление  $\pi$ -этиленового лиганда и образуется фенилгидрид (II) [53], то при облучении этого раствора гидридный лиганд присоединяется не к атому металла, а к молекуле этилена, в результате чего появляется  $\sigma$ -этильная группа в комплексе (III) [54]. Атом водорода может присоединяться и к  $\pi$ -аллильному лиганду: термолиз комплекса  $Sr^*Ir(H)(\eta^3-C_3H_5)$ , где  $Sr^*$  — пентаметилциклопентадиенил, в бензоле в присутствии фосфина приводит к образованию  $\sigma$ -пропильного производного (IV) [55]. Интересно, что при больших концентрациях исходного комплекса получается димер (V). Из приведенных примеров следует, что алканы и арены взаимодействуют с металлокомплексамми по механизму ОП сходным образом. Однако иногда обнаруживаются и различия. Например, при циклометаллировании 7,8-бензохинолина комплексом  $[LIr(PPh_3)_2]SbF_6$ , где  $L$  — 1,5-циклооктадиен, во влажном  $CH_2Cl_2$  образуется соединение (VI) [56], в то время как при протекании аналогичной реакции с 8-метилхинолином связь С—Н в метильной группе не расщепляется, а происходит лишь координация атома Ir с атомом N и группой  $CH_3$ .



Комплексы легко расщепляют связь С—Н в ацетилене, причем часто молекулы ацетилена вступают также и в другие превращения. Так, взаимодействие  $\text{RuH}_4(\text{Cytpt})$ , где  $\text{Cytpt} = \text{PhP}[(\text{CH}_2)_3\text{P}(\text{C}_6\text{H}_{11})_2]_2$ , с избытком фенилацетилена дает (VII) [57]. Облучение раствора фенилацетилена и  $\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$  в эфире приводит к биядерному гидридному производному (VIII) [58].

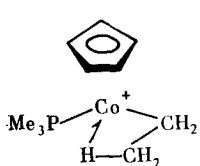


Известны относительно немногочисленные примеры ОП этиленов по связи С—Н. В результате термоллиза циклогексилгидридного комплекса  $\text{Cr}^*\text{Ir}(\text{PMe}_3)(\text{H})(\text{C}_6\text{H}_{11})$  в растворе циклогексана в присутствии этилена образуются продукт внедрения в связь С—Н (IX) и  $\pi$ -этиленовый комплекс  $\text{Cr}^*\text{Ir}(\text{PMe}_3)(\text{C}_2\text{H}_4)$  [59]. Наконец, компоненты С—Н-связи в аллильном положении также способны окислительно присоединяться к комплексам металлов: облучение раствора  $\pi$ -пропенового производного  $\text{Cr}^*\text{Re}(\text{CO})(\text{CH}_2\text{CHCH}_3)$  дает  $\eta^3$ -аллилгидридный комплекс  $\text{Cr}^*\text{Re}(\text{CO}) \cdot (\text{H})(\eta^3\text{-CH}_2\text{CHCH}_2)$  [60].

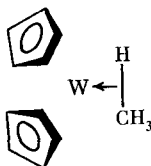
## 2. Механизм реакции

Расщеплению связи С—Н может предшествовать координация насыщенного соединения или фрагмента с металлокомплексом. В последние годы стали известны многочисленные комплексы с молекулами водорода [61—64], обнаружена внутримолекулярная координация атома водорода связи С—Н с атомом металла комплекса (агостическая связь С—Н—М) [61, 65]. Такая связь имеется, например, в комплексе (X) [66]. Исследование кинетики восстановительного отщепления молекулы  $\text{CH}_4$  от комплексов  $\text{Cr}_2^*\text{W}(\text{CH}_3)\text{H}$  [67] или  $\text{Cr}_2\text{W}(\text{CH}_3)\text{H}$  [68] позволило выявить промежуточное образование « $\sigma$ -комплекса» метана (XI). Существование аналогичного интермедиата постулировано в реакции отщепления  $\text{CH}_4$  от метилгидридного производного Re [69]. Можно считать, что  $\sigma$ -комплексы алканов возникают в процессе осуществления реакции ОП, приводящей к образованию алкилгидридов. В моделирующей такой процесс фотохимической реакции расщепления связи Si—H комплексом  $\text{CrMn}(\text{CO})_3$  первой стадией может быть вытеснение одного лиганда CO лигандом  $\text{R}_3\text{Si—H}$  с образованием структуры (XII) [70]. Аддукты алканов с металлокомплексами, образующиеся при низкой температуре, удается зафиксировать методом ИК-спектроскопии [71]. В [72] установлено, что метан тормозит реакцию бутиллития с иодистым бутилом. Высказано предположение, что такой эффект обусловлен координацией метана с литийалкилом в реакционном или предреакционном комплек-

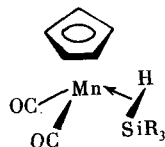
се. Взаимодействие связи C—H с металлокомплексом может осуществляться через посредство лиганда. Так, методом рентгеноструктурного анализа установлено взаимодействие C—H...O=Re в оксокомплексе рения [73]. Применение метода ЯМР позволило обнаружить короткоживущие аддукты *бис*-[гидро-*трис*-(пиразолил)борато]кобальта с алканами в растворе [74]. В этом случае осуществляется внешнесферное взаимодействие между компонентами.



(X)

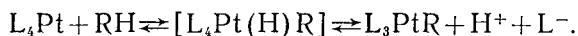


(XI)

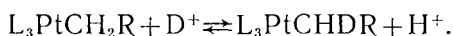


(XII)

В предыдущем разделе приведены примеры реакций, протекающих безусловно по механизму ОП, в которых комплекс металла выступает как нуклеофильный реагент. Кинетика и термодинамика таких процессов в настоящее время изучены достаточно подробно [32, 39, 40, 75—76], выполнены квантовохимические расчеты [77, 78]. Вместе с тем известно несколько реакций, попытки описания механизма которых как ОП наталкиваются на определенные противоречия. В первую очередь это относится к давно известной активации алканов солями Pt(II), которые проявляют как нуклеофильные, так и электрофильные свойства. Процесс активации алкана комплексом Pt(II) начинается, по-видимому, как ОП связи C—H, однако атом H приобретает кислые свойства и отрывается основанием (например, входящей в состав комплекса водой [79]):

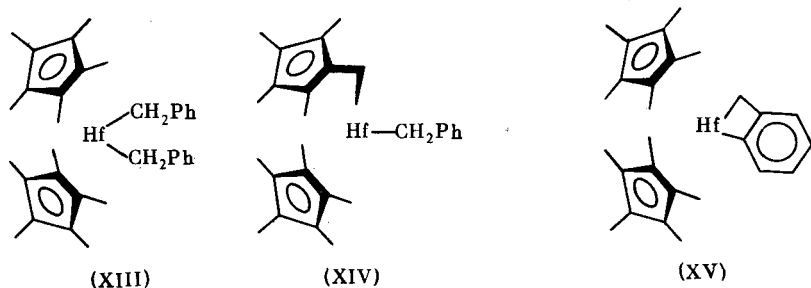


При повороте алкильной группы R в координационной сфере заметно усиливаются нуклеофильные свойства атома углерода, что должно облегчать электрофильную атаку на него катиона дейтерия D<sup>+</sup>



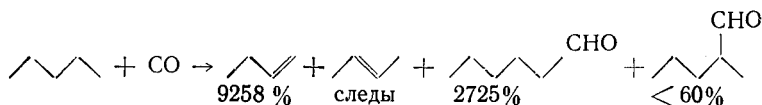
Синхронно с приближением D<sup>+</sup> происходит поворот алкильной группы и образуется агостическая связь C—H→Pt. Поскольку очевидно, что в алкильном радикале R до его отщепления от Pt несколько атомов H могут заместиться на D, предложенный механизм хорошо объясняет множественный характер H-D-обмена в присутствии комплексов Pt(II) [79]. По мнению автора работы [79] такой «алкильный» механизм лучше согласуется с некоторыми особенностями обмена, чем предложенные ранее карбеновый и алкан-алкильный механизмы (см. [1, 32, 80]).

Межмолекулярная активация связи C—D в бензоле-d<sub>6</sub> комплексом (Me<sub>3</sub>P)<sub>2</sub>Pt(CH<sub>2</sub>CMe<sub>3</sub>)(SO<sub>3</sub>CF<sub>3</sub>), по-видимому, начинается с образования координационно ненасыщенной частицы [(Me<sub>3</sub>P)<sub>2</sub>Pt(CH<sub>2</sub>CMe<sub>3</sub>)]<sup>+</sup>, которая в результате ОП дает с C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> арилгидридный комплекс [81]. После отщепления CH<sub>2</sub>DCMe<sub>3</sub> образуется продукт (Me<sub>3</sub>P)<sub>2</sub>Pt(C<sub>6</sub>D<sub>5</sub>)(SO<sub>3</sub>CF<sub>3</sub>). Однако авторы [81] не исключают возможность того, что положительно заряженная частица электрофильно атакует бензольное ядро. Термолиз комплекса (XIII) в среде бензола-d<sub>6</sub> приводит к появлению продукта внутримолекулярного металлирования (XV) [82]. Реакция протекает в несколько стадий, причем был выделен промежуточный комплекс (XIV). Введение в фенильное ядро различных заместителей практически не сказывается на скорости металлирования, что позволило авторам [82] рассматривать превращение (XIV)→(XV) не как типичное электрофильное металлирование ионом Hf(IV), а как процесс, протекающий через четырехчленное переходное состояние.



### 3. Каталитические процессы

Комплексы металлов индуцируют целый ряд реакций замены атомов водорода в углеводородах на атомы других элементов, процессов функционализации связи С—Н. Очень часто комплекс является катализатором таких реакций. Значительная часть процессов протекает по механизму ОП. Так, комплекс  $\text{Li}_2\text{Pd}_2\text{Cl}_6$  катализирует H-D-обмен в аллильном положении алкенов с  $\text{CD}_3\text{COOD}$  [83]. Предполагают, что обмен протекает с обратимым промежуточным образованием  $\pi$ -алкенового комплекса Pd(II) и его превращением в  $\pi$ -аллилгидридное производное Pd(IV). Описан H-D-обмен в алкилсиланах, катализируемый комплексом Os [84]. Комплексы металлов дегидрируют алканы до алкенов: в темновой реакции из циклогексана в присутствии  $[\text{PtCl}_2(\text{SnCl}_3)_2]^{2-}$  образуется циклогексен [85]; комплексы  $[\text{Ir}(\text{H})_2(\eta^2\text{-O}_2\text{CCF}_3)(\text{PR}_3)_2]$  в присутствии 3,3-диметилбутена дегидрируют алканы как при нагревании, так и при облучении [86]. Эффективным фотокатализатором дегидрирования алканов оказался  $\text{RhCl}(\text{CO})(\text{PMe}_3)_2$  [87]. В тех же условиях арены вступают в реакцию окислительного сочетания с олефинами, в результате чего образуются замещенные стиролы [88]. Наконец, этот катализатор был использован для фотохимической функционализации алканов и аренов. Так, из пентана и CO получена сложная смесь продуктов (приведены выходы на катализатор) [89]:



Интересно, что состав продуктов зависит от длины волны света. При облучении декана светом с  $420 > \lambda > 295$  нм основными продуктами являются нонен-1 и ундеканаль. При  $\lambda > 325$  нм в основном образуются изомерные альдегиды  $\text{C}_{11}$ , а нонен-1 вовсе не обнаруживается [90]. Облучение светом раствора  $\text{RhCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2$  в пентане в присутствии циклогексилизоцианида приводит к получению иминов с небольшим выходом [91]. Наконец, в тех же условиях удается силилировать арены триэтилсиланом или гексаметилдисиланом [92]. Следует отметить, что при фотосенсибилизации ртутью из циклогексана и метанола образуются дициклогексан, циклогексилкарбинол и этиленгликоль [93].

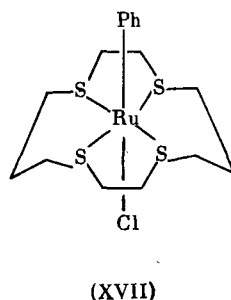
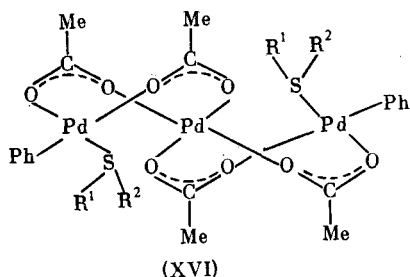
Была исследована кинетика «гидрометилирования ацетилена метаном» в присутствии никельорганических катализаторов [94]. Использование в аналогичной системе  $^{13}\text{CH}_4$  позволило показать, что образование пропена идет по меньшей мере по двум маршрутам, причем вклад маршрута, в котором участвует метан, составляет лишь  $\sim 20\%$  [95]. Вместе с тем подробное исследование «гидрометилирования ацетилена метаном» в присутствии  $\text{Pt}(\text{bipy})\text{Cl}_2$  в диметилформамиде показало, что продукты превращений смеси  $^{13}\text{CH}_4$  и  $\text{C}_2\text{H}_2$  не содержат  $^{13}\text{C}$  и по составу и количественному выходу не отличаются от продуктов превращения чистого  $\text{C}_2\text{H}_2$  [95].

### III. РЕАКЦИИ УГЛЕВОДОРОДОВ С СОЕДИНЕНИЯМИ ВЫСОКОВАЛЕНТНЫХ МЕТАЛЛОВ

Если взаимодействие С—Н-соединений с комплексами металлов в низкой степени окисления протекает обычно как ОП, реакции аренов или алканов с производными металлов в высокой степени окисления чаще всего являются процессами прямого электрофильного замещения, ведущими к образованию (конечного или промежуточного) металлоорганического соединения, либо процессами переноса электрона или отрыва атома водорода с последующими превращениями катион-радикала или радикала.

#### 1. Прямое электрофильное металлизирование связи С—Н

В последние годы электрофильное замещение комплексами атома водорода в ароматическом ряду подробно изучалось на примере реакций циклометаллирования и, в частности, ортопалладирования (см., например, [96—101]). Была найдена реакция внутри- и межмолекулярного обмена циклопалладированного лиганда в комплексах [99—101]. Ранее такой перенос  $\sigma$ -арильного лиганда между комплексами одного и того же металла был обнаружен для производных Pt(IV) [102], а также Tl(III) и Hg(II). Палладоциклические соединения могут быть использованы для функционализации аренов [103]. Хорошо известно, что  $\sigma$ -арильные комплексы Pd(II), не стабилизированные хелатирующими лигандами, неустойчивы и легко распадаются с образованием биариллов (см., например, [104]). Однако недавно удалось выделить первое  $\sigma$ -фенильное производное Pd(II), полученное непосредственно палладированием бензола. При нагревании ацетата Pd(II) в бензоле в присутствии диалкилсульфидов получены комплексы (XVI) [105]. Подобная реакция найдена для Ru(II): хлоридный комплекс с тиокраунэфиром в присутствии  $\text{Al}_2(\text{CH}_3)_6$  при нагревании в бензоле образует фенильное производное (XVII) [106].



Получаемые путем металлизирования ареном ионом  $\text{PtCl}_6^{2-}$  комплексы достаточно устойчивы для того, чтобы их можно было выделить в кристаллическом состоянии (они могут храниться при комнатной температуре несколько месяцев), однако продолжительное нагревание раствора арена и  $\text{PtCl}_6^{2-}$  в  $\text{CF}_3\text{COOH}-\text{H}_2\text{O}$  или  $\text{CH}_3\text{COOH}$  приводит к образованию биариллов и производных Pt(II) [107]. Металлизирование аренов ионом  $\text{PtCl}_6^{2-}$  при нагревании осуществляется только в кислой среде. Вместе с тем скорость индуцированной светом реакции, протекающей в  $\text{CH}_3\text{COOH}$  в случае анизола с квантовым выходом 0,08 ( $\lambda = 365$  нм), не зависит от кислотности среды; реакцию можно проводить также и в  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  [108]. По-видимому, в реакции возникают промежуточные комплексы Pt(III) [109]. Неустойчивые  $\sigma$ -арильные комплексы Pt(IV), образующиеся в термической реакции аренов с  $\text{PtBr}_6^{2-}$  в смеси  $\text{CF}_3\text{COOH}-\text{H}_2\text{O}$ , выделены не были, однако в продуктах реакции обнаружены биарилы [110].



Все описанные выше реакции, в которых доказано образование  $\sigma$ -арильных производных металлов, протекают как типичное электрофильное замещение [111]. Тем не менее их первая стадия может заключаться в переносе электрона от арена на металл и возникновении катион-радикала арена, после чего образуется интермедиат Уэланда. Однако катион-радикал может не рекомбинировать с восстановленным ионом металла, а претерпевать дальнейшие превращения с участием других частиц, например нуклеофилов [112—114]. В этом случае происходит активация арена или алкиларена металлокомплексом без промежуточного образования металлоорганического соединения.

Комплексы металлов, обладающие сильными электрофильными свойствами, способны реагировать с алканами [115—117]. Так, нагревание раствора  $\text{CH}_4$  и  $\text{Pd}(\text{OOCMe})_2$  в  $\text{CF}_3\text{COOH}$  приводит к образованию металлического Pd и  $\text{CH}_3\text{OOC}\text{CF}_3$  с выходом более 60% в расчете на Pd(II) [116, 117]. Предполагают, что продукт образуется при атаке молекулой растворителя на возникающий в результате электрофильного замещения  $\sigma$ -метильный комплекс Pd(II). В этих условиях арены активируются гораздо легче: трифторацетатная группа замещает водород в ядре *n*-ксилола более чем в 50 раз быстрее, чем в метильной группе. Окисление алканов кислородом в водных растворах солей Hg(II) при УФ-облучении включает, как предполагают [118], промежуточное образование [в результате электрофильной атаки  $\text{Hg}(\text{II})^*$  на RH] алкилртутных соединений, однако для полного доказательства требуются дополнительные исследования. Также не доказано промежуточное образование  $\sigma$ -алкильных комплексов Pt(IV) при фотохимическом дегидрировании *n*-гексана до  $\pi$ -гексенового комплекса Pt(II) (см. [32]). Возможность протекания такого процесса, с участием стадии  $\beta$ -элиминирования водорода из алкильной цепи подтверждается в [119], где показано, что  $\beta$ -элиминирование в этильном комплексе Pt(IV) является основным маршрутом его распада.

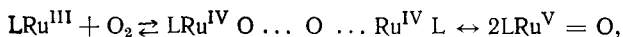
## 2. Функционализация под действием кислородсодержащих комплексов

Оксосоединения переходных металлов (в первую очередь, Cr и Mn) являются эффективными окислителями C—H-соединений [120]. Такие производные используются в органическом синтезе; например, система  $\text{KMnO}_4\text{—Et}_3\text{N}$  с хорошим выходом окисляет бензильную группу в кетонную [121]. Имеются и другие оксокомплексы, способные оксигенировать углеводороды:  $[\text{Ru}^{\text{VI}}\text{L}_2(\text{O})_2]^{2+}$  (L — 6,6'-дихлорбипиридил) [122] и  $[\text{Os}^{\text{VI}}(\text{CN})_4(\text{O})_2]^{2-}$  [123]. Второй комплекс активирует связь C—H при облучении.

Подробно изучено окисление алканов и алкилароматических соединений оксопроизводными Cr(VI) при облучении светом [124—127]. В качестве растворителей используют  $\text{CH}_3\text{COOH}$ ,  $\text{CH}_3\text{CN}$  и  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ; продуктами являются спирты и карбонильные соединения. Реакция, по-видимому, начинается с отрыва возбужденной частицей оксокомплекса атома водорода связи C—H. При облучении светом сильно ускоряется окисление алканов и аренов оксокомплексами V(+5) в органических кислотах.

Пероксидные соединения переходных металлов [128], например Pd [129] и Cr [130], способны стехиометрически оксигенировать алканы. Различные комплексы Cr [131—134], Ru [135], V [136, 137] катализируют окисление алканов пероксидами. Во многих таких реакциях либо образуются пероксиды металлов, либо происходит оксигенирование субстрата оксосоединением, которое регенерируется при взаимодействии с ROOH. Альтернативным механизмом может являться образование радикалов  $\text{HO}^\bullet$  при действии комплекса на ROOH. Так протекает гидрокселирование бензола системой  $\text{H}_2\text{O}_2\text{—Fe(III)}$  [138]. В [139] проведено при комнатной температуре в водно-диоксановом растворе окисление циклогексана до циклогексанола молекулярным кислородом, ка-

тализируемое комплексом Ru(III) с этилендиаминтетрауксусной кислотой (EDTA). Предполагают, что на первой стадии образуется  $\mu$ -пероксокомплекс или оксокомплекс



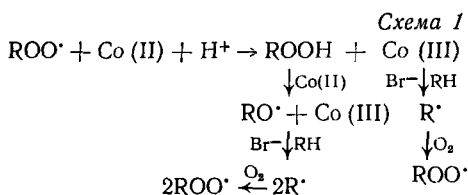
который затем гидроксيليрует алкан.

Алканы, растворенные в  $CH_3CN$ , при облучении их в анаэробных условиях под действием гетерополикислот претерпевают превращение в алкены, димеры, N-алкилацетамиды, алкилметилкетоны, а также  $H_2$  [140, 141]. Реакция начинается с переноса электрона или атома H от RH на фотовозбужденную частицу полиоксометаллата. Образовавшийся радикал  $R^\cdot$  превращается в алкен или взаимодействует с молекулой растворителя. Восстановленная частица оксосоединения под действием  $Pt(O)$  реокисляется, выделяя  $H_2$ . Использование в темновых реакциях, катализируемых гетерополикислотами, системы  $ROOH-CCl_4$  (или  $SBG_4$ ) вызывает галогенирование алкана, а при взаимодействии алканов с системой  $ROOH-C(NO_2)_4$  образуются нитроалканы [142].

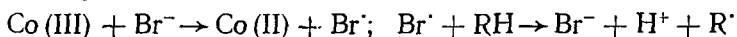
#### IV. ОКИСЛЕНИЕ НАСЫЩЕННЫХ И АЛКИЛАРОМАТИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ КИСЛОРОДОМ

##### 1. Инициирование процесса оксигенирования металлокомплексами

Хорошо известно, что соединения металлов переменной валентности в растворах способны инициировать цепные радикальные процессы окисления углеводородов [1]. Зарождение цепи происходит, например, по схеме  $M^{3+} + RH \rightarrow M^{2+} + R^\cdot + H^+$ , после чего  $R^\cdot$  быстро взаимодействует с кислородом:  $R^\cdot + O_2 \rightarrow ROO^\cdot$ . Продолжение цепи осуществляется по реакции  $ROO^\cdot + RH \rightarrow ROOH + R^\cdot$ . Комплексы обычно оказываются активны в разложении образующихся гидропероксидов (см., например, [143]). Участие в окислительной реакции иона металла в низкой степени окисления может приводить к разветвлению цепи. Так, в практически важном «кобальт-бромидном катализе» окисления углеводородов [144, 145] в результате взаимодействия одного радикала  $ROO^\cdot$  с  $Co(II)$  образуются три новых радикала (схема 1).



В этом процессе ионы брома катализируют окисление RH производным  $Co(III)$  по реакции



Процесс окисления может не быть цепным относительно радикалов  $ROO^\cdot$ , как было показано на примере окисления *n*-нитроэтилбензола при  $140^\circ C$  в присутствии  $Mn(OOCCH_3)_2$  [146].

В реакциях, о которых говорилось выше, роль металлокомплекса (а также, как в случае кобальт-бромидного катализа, и роль лиганда) заключается в зарождении и продолжении цепи. Однако комплекс может лишь генерировать реакционноспособные частицы, которые вступают далее в нецепной процесс, протекающий с расщеплением связей C—H. Так, молекулярный кислород при взаимодействии с ионами  $Cu(I)$  и  $H^+$  дает радикалы  $HO^\cdot$  ( $2Cu^+ + O_2 + 2H^+ \rightarrow 2Cu^{2+} + H_2O_2$ ;  $Cu^+ + H_2O_2 + H^+ \rightarrow Cu^{2+} + HO^\cdot + H_2O$ ), гидроксилирующие далее бензол в гидрохинон. Восстановление образующейся  $Cu(II)$  может осуществляться электрохимически [147]. Взаимодействие  $O_2$  с комплексом меди(I)

$\text{Pu}_4\text{Cu}_4\text{Cl}_4$  приводит к образованию оксокомплекса меди(II)  $\text{Pu}_3\text{Cu}_4\text{Cl}_4\text{O}_4$ , который способен катализировать окислительное сочетание 2,6-диметилфенола [148].

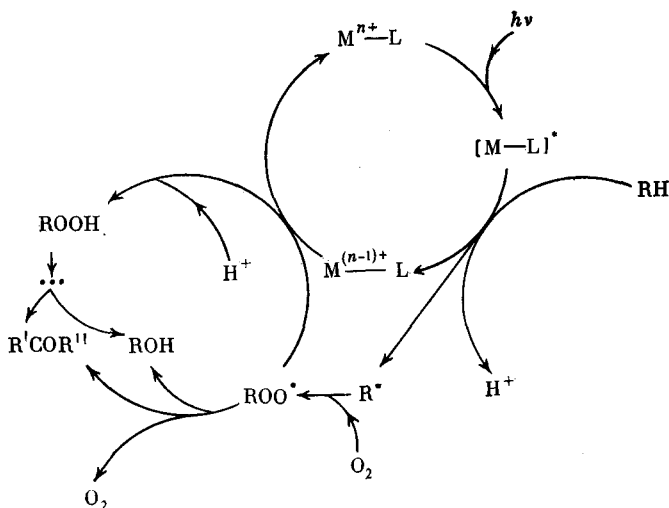
## 2. Фотокаталитическое жидкофазное оксигенирование

Катализируемое комплексами металлов фотоокисление углеводородов воздухом в растворах при комнатной температуре представляет большой практический интерес, поскольку может служить основой новых процессов переработки углеводородного сырья с использованием солнечного света в качестве источника энергии. Выделим две основные группы соединений металлов, способных эффективно катализировать фотооксигенирование алканов: галогенидные (обычно хлорометаллаты) и оксокомплексы (чаще всего полиоксометаллаты).

В последние годы найдены и (или) подробно изучены следующие системы для фотоокисления углеводородов:  $\text{FeCl}_3$  в  $\text{CH}_3\text{COOH}$  [149, 150] и в  $\text{CH}_3\text{CN}$  [151, 152];  $\text{CuCl}_2$  в  $\text{CH}_3\text{CN}$  [151, 153];  $\text{AuCl}_4^-$  в  $\text{CH}_3\text{CN}$  [154] и  $\text{CH}_3\text{COOH}$  [155];  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  и  $\text{Cr}_4\text{O}_{13}^{2-}$  в  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  [156, 157]; изо- и гетерополикислоты в  $\text{H}_2\text{O}$  [158, 159],  $\text{CH}_3\text{CN}$  [160],  $\text{CH}_3\text{COOH}$  или  $\text{CH}_3\text{OH}$  [161],  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  [162]; ванадаты в  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  [162];  $\text{UO}_2^{2+}$  в  $\text{CH}_3\text{COOH}$  или  $\text{CH}_3\text{CN}$  [163]. Катализаторами фотооксигенирования в среде ацетонитрила могут быть также комплексы  $\text{PtCl}_6^{2-}$ ,  $\text{PtCl}_4^{2-}$ ,  $\text{RuCl}_3$ ,  $\text{RhCl}_3$ ,  $\text{IrCl}_6^{2-}$ ,  $\text{OsCl}_6^{2-}$ . В качестве субстратов используют циклогексан, изобутан, толуол, этилбензол и другие углеводороды. В реакциях окисления метана в присутствии полиоксовольфрамата в  $\text{H}_2\text{O}$  [158, 189] либо  $\text{HAuCl}_4^-$  [154] и  $\text{UO}_2\text{Cl}_2$  [163] в  $\text{CH}_3\text{CN}$  образуются формальдегид (а также метанол и муравьиная кислота). Облучение раствора алкана (адамантана, циклогексана) в  $\text{CH}_3\text{CN}$  в присутствии церийаммонийнитрата дает спирты и кетоны [164].

Предполагаемый механизм описанных процессов фотоокисления, включающий образование под действием фотовозбужденной металлокомплексной частицы радикала  $\text{R}^\bullet$  (в случае оксокомплексов, по-видимому, происходит присоединение атома H из RH к кислородному лиганду), представлен на схеме 2.

Схема 2

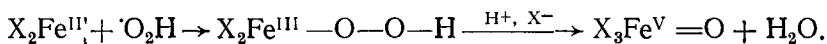


Однако на самом деле механизм, по крайней мере при использовании галогенидов, по-видимому, сложнее. Так, фотооксигенирование алканов, катализируемое комплексом  $\text{AuCl}_4^-$ , протекает с индукционным периодом (который оказался особенно велик в случае бромидов  $\text{CuBr}_2$ ,  $\text{FeBr}_3$

и  $\text{PtBr}_6^{2-}$ ). Индукционный период уменьшается при введении в раствор восстановителя. Можно предположить, что окисление протекает также и по второму каналу, в котором катализатором является низковалентный комплекс металла, получающийся из исходного комплекса в начальный период реакции. Такой комплекс присоединяет молекулу кислорода и далее образовавшееся пероксидное производное металла окисляет углеводород (не исключено, что этот процесс происходит под действием света). Кроме того пероксидное производное может переходить в оксокомплекс металла в высокой степени окисления, который далее реагирует с алканом.

### 3. Сопряженное окисление

Целый ряд систем, содержащих комплексы, способен проводить окисление алканов и аренов кислородом только в присутствии восстановителя. В этом случае происходит сопряженное [165] окисление. Детальное изучение окисления циклогексана кислородом воздуха в присутствии гидразобензола (восстановитель), бензойной кислоты и комплекса  $\text{Ru}_2\text{FeCl}_2$  (катализатор) в среде ацетона позволило предположить, что реакция протекает с промежуточным образованием гидропероксидного производного железа, которое гидроксилирует алканы [165]. Отсюда сделан вывод, что несмотря на участие в процессе комплекса железа, молекулярного кислорода и восстановителя система не может считаться моделью цитохрома Р-450. Вместе с тем в окислении алканов системой Gif активную роль играет оксеноидная частица  $\text{Fe}^V=\text{O}$ , внедряющаяся в связь  $\text{C}-\text{H}$  ( $\text{X}=\text{OH}$ ,  $\text{OSCOCH}_3$ ):



Таким образом, по мнению авторов работы [167], в которой приводятся свидетельства образования такой частицы, система Gif может рассматриваться как модель цитохрома Р-450. Однако существует и альтернативное представление о природе системы Gif [168, 169], согласно которому активным центром является сольватированный катион кислорода  $\text{RuO}^+$ , образующийся по реакции  $\text{HO}_2^+ + \text{RuH}^+ \rightleftharpoons \text{RuO}^+ + \text{H}_2\text{O}$ . Этот катион-радикал, способный окислять углеводороды, был генерирован электрохимически [168] и путем фотоокисления N-оксида пиридина [169].

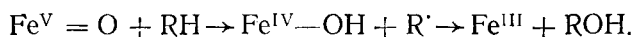
## V. БИОЛОГИЧЕСКОЕ ОКИСЛЕНИЕ И ЕГО ХИМИЧЕСКИЕ МОДЕЛИ

В клетках организмов с удивительной легкостью при комнатной температуре и обычном давлении осуществляется окисление алканов или аренов кислородом воздуха. Так, например, различные грибки гидроксилируют производные камфоры [170], тестостерон и другие стероиды [171], боковую цепь в алкилбензолах [172]. Под действием бактерий *Pseudomonas putida* бензол превращается в *цис*-1,2-дигидроксициклогексадиен-3,5 [173]. Клетки высших животных и человека также способны окислять соединения, содержащие связи  $\text{C}-\text{H}$ , причем гидроксилирование протекает с непрямым участием восстановителя, когда из двух атомов молекулы  $\text{O}_2$  один внедряется в связь  $\text{C}-\text{H}$ , а другой восстанавливается до  $\text{H}_2\text{O}$ . Такой механизм называется монооксигеназным (катализ осуществляют ферменты монооксигеназы). Во всех реакциях биологического окисления гидроксилированию предшествует активация кислорода металлоферментом [174]. Создание химических моделей ферментативного окисления алканов и аренов позволяет не только лучше понять его механизм, но и разработать в перспективе принципиально новые процессы переработки углеводородного сырья [175].

### 1. Цитохром Р-450

Цитохром Р-450 является широко распространенным в живой природе ферментом; он относится к монооксигеназам и способен, в частности, окислять алканы, арены и их производные (например, простаглан-

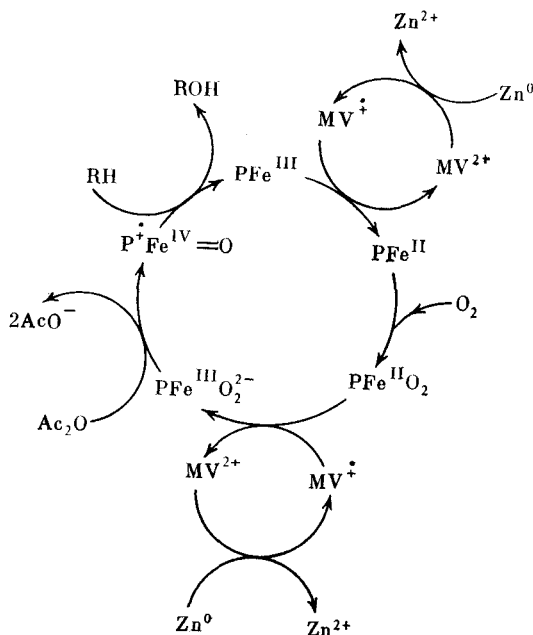
дины и жирные кислоты) [176—178]. Активный центр фермента включает гемовое железо (ион которого образует комплекс с порфирином). Под действием  $O_2$  и восстановителя в активном центре возникает фрагмент  $Fe^V=O$ , окисляющий алкан по схеме



Подробно механизм действия цитохрома P-450 описан в обзорах [32, 179] и работах [180, 181].

При моделировании цитохрома P-450 (см. обзоры [32, 175, 179, 182—184]) чаще всего в качестве катализатора используют порфириновые комплексы  $Fe(III)$ , а также  $Mn(III)$ ,  $Cr(III)$ ,  $Ru(III)$ . Если окислителем выступает молекулярный кислород, требуется восстановитель, роль которого может выполнять электрический ток [185, 186]. Восстановителем может быть и металлический цинк [187—189]. Каталитический цикл последней системы, включающей помимо порфиринового комплекса  $PFe^{III}$  переносчик электронов (метилвиологен  $MV^{2+}$ ) и уксусный ангидрид, показан на схеме 3 [189].

Схема 3

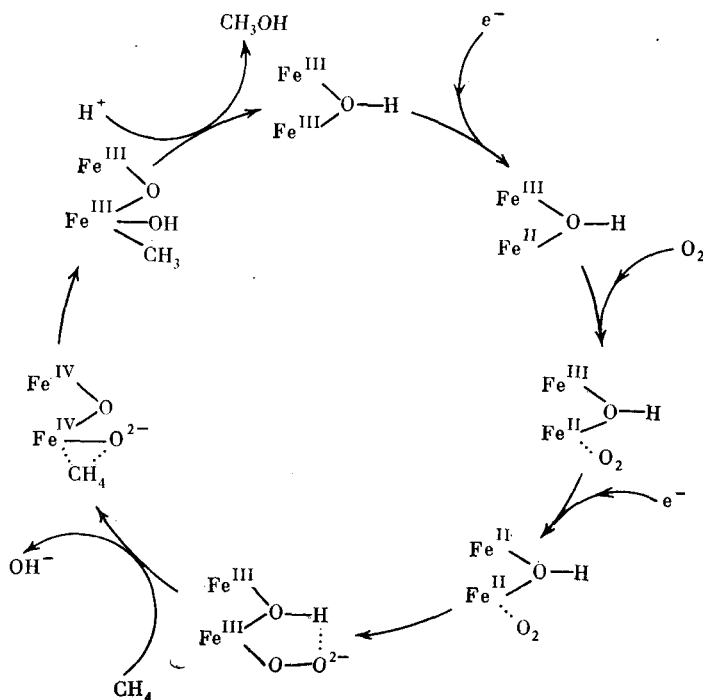


Вместо пары  $O_2$ —восстановитель можно использовать оксосоединения, содержащие уже частично восстановленный атом кислорода:  $PhIO$  [190],  $H_2O_2$  [191—193],  $NaOCl$  [194, 195],  $KHSO_5$  [196],  $XeO_3$  [197]. Отметим, что при окислении алканов в присутствии цитохрома P-450 или его моделей кинетический изотопный эффект достигает высоких значений — вплоть до 21,9 для окисления циклогексана системой тетраметилпорфиринжелезохлорид— $NaOCl$  [198]. В некоторых работах для оксигенирования углеводородов различными донорами кислородного атома в качестве катализаторов использовали достаточно простые комплексы:  $CrO_3$  или  $VOCl_2$  в присутствии  $\alpha$ -пикотиновой кислоты (окисление  $PhIO$ ) [199, 200],  $Fe(ClO_4)_2$  (окисление пероксibenзоатами) [201],  $[Fe(MeCN)_4](ClO_4)_2$  (окисление  $H_2O_2$ ) [202],  $RuCl_2L_2$  (окисление  $LiOCl$ ) [203].

## 2. Метанмонооксигеназа

Среди монооксигеназ, содержащих негемовое (лигандами являются, по-видимому, остатки аминокислот) железо, особенно интересна метан-монооксигеназа (ММО), которая катализирует окисление алканов, причем наибольшую активность из них в этой реакции проявляет метан [1, 32]. Этан также легко оксигенируется ферментом [204]. Показано, что ММО из *Methylococcus capsulatus* содержит 4 г-ат. негемового Fe и 1 г-ат. Cu на молекулу с молекулярной массой 240 000 [205]. Активный центр ММО, по-видимому, содержит биядерный комплекс железа [206]. Предполагаемый механизм оксигенирования метана на таком биядерном центре показан на схеме 4 [207].

#### Схема 4



Описаны несколько систем, которые, по мнению их авторов, могут служить моделями ММО в окислении алканов: система, включающая бидерный  $\mu$ -оксокомплекс Fe, O<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub>COOH и Zn [208]; кластер Mn<sub>3-4</sub>O<sub>4-2</sub>Pu<sub>3</sub>RCOO<sub>*n*</sub><sup>-</sup> в сочетании с (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>COOH [209]; комплекс Fe<sub>2</sub>O(OOCCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>(bipy)<sub>2</sub> вместе с (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>COOH [210]; комплекс Fe<sub>2</sub>O(bipy)<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub> в сочетании с H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> [211].

### 3. Некоторые другие ферменты

Известен целый ряд других ферментов, содержащих металлы, которые способны окислять C—H-соединения. Они имеют меньшее значение, чем цитохром P-450, и изучены слабее. Перечислим некоторые из окисляющих углеводороды ферментов и их моделей. Птеридинзависимые монооксигеназы, гидроксилирующие фенилаланин до тирозина, содержат негемовое железо, а гидроксилаза, выделенная из *Chromobacterium violaceum*, включает медь [212]. Моделями гидроксилаз могут (с теми или иными оговорками) служить такие давно известные системы как реагент Фентона, включающий Fe(II), H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> и EDTA, система Уденфренда, содержащая Fe(II), O<sub>2</sub>, аскорбат и EDTA; система Хамильтона, в состав которой входят Fe(III), O<sub>2</sub> и пирокатехин [212]. Недавно были

предложены рутениевые аналоги этих систем: Ru(III) вместе с  $\text{H}_2\text{O}_2$ , аскорбатом и EDTA [213] и Ru(III) с  $\text{O}_2$ , аскорбатом и EDTA [214]. Комплексы Cu(I) с хелатирующими лигандами способны под действием  $\text{O}_2$  гидроксировать бензольное ядро лиганда [215, 216], а под действием PhIO способствовать введению группы OH в  $\alpha$ -положение пиридина [217].

Кетоглутарат-зависимые диоксигеназы окисляют C—H-соединения в присутствии кетоглутаровой кислоты, которая в процессе, сопряженном с гидрокселированием субстрата, распадается на янтарную кислоту и  $\text{CO}_2$  [1]. Предложена химическая модель такого фермента, включающая соединение железа и пировиноградную кислоту [218]. Выделяемая, в частности, из *Alcaligenes paradoxus* катехол-1,2-диоксигеназа содержит негемовое железо и катализирует расщепление кольца пирокатехина [219]. Моделью медьсодержащей диоксигеназы пирокатехаза является система, состоящая из комплекса меди и амина, которая способна катализировать окисление циклогексанона первоначально до  $\alpha$ -гидропероксоциклогексанона [220].

## VI. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Область химической науки, посвященной активации связи C—H продолжает бурно развиваться. За время подготовки рукописи к печати в литературе появилось несколько десятков статей, описывающих самые разные процессы, происходящие с расщеплением связи C—H и требующие участия комплексов металлов. Ниже перечислены некоторые из этих работ.

В нескольких статьях описываются реакции алканов и аренов с комплексами металлов в низкой степени окисления, происходящие по механизму окислительного присоединения. Бисциклопентадиенилгидридные комплексы титана(III) в мягких условиях в растворе циклогексана стимулируют дейтероводородный обмен между метаном и диводородом. В метане происходит множественный обмен, а циклогексан в реакцию не вступает [221]. Иридийсодержащий центр комплекса  $[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{IrH}_2]_3 \cdot \text{PW}_{12}\text{O}_{40}$  активирует связи C—H в аренах, алканах и аллильных группировках [222]. Метильная группа заместителя в рутенийсодержащем кластере окислительно присоединяется к рутениевому центру [223]. При фотолизе комплекса  $\text{CrIr}(\text{CO})\text{H}_2$  в матрице метана при 12 К наблюдается окислительное присоединение метана [224]. В присутствии силана комплекс  $\text{Cr}_2\text{Ta}(\text{CH}_3)(\text{PMe}_3)$  реагирует с бензолом при фотолизе (350 нм) или при нагревании (100°С) с образованием метана и соединения  $\text{Cr}_2\text{Ta}(\text{C}_6\text{H}_5)(\text{PMe}_3)$  [225]. Силаны  $\text{R}_3\text{SiH}$  реагируют с гидридом  $\text{ReH}_7(\text{PPh}_3)_2$ , в результате чего расщепляется связь Si—H и образуются производное  $\text{ReH}_6(\text{SiR}_3)(\text{PPh}_3)_2$  и  $\text{H}_2$  [226]. В работе [227] удалось наблюдать образование  $\eta^2$ -аренового комплекса с частицей  $\text{Cr}^*\text{Rh}(\text{PMe}_3)$ , который может переходить в арилгидрид  $\text{Cr}^*\text{Rh}(\text{PMe}_3) \cdot (\text{H})\text{Ar}$ . Описана функционализация соединений, содержащих связи C—H, путем внедрения изонитрильной группировки. В этой реакции участвуют комплексы  $\text{Cr}^*\text{ML}_2$  [228] или  $\text{RhCl}(\text{PR}_3)_2(\text{CNR}')$  [229]. При взаимодействии ароматических и алифатических связей C—H с терминальными алкинами при фотокатализе комплексом  $\text{RhCl}(\text{CO})(\text{PMe}_3)_2$  образуются 1,1-дизамещенные этены. Так, реакция *n*-гексана с фенилацетиленом дает продукт присоединения гексана исключительно по метильной группе: 2-фенил-1-октен [230]. Еще раньше был обнаружен внутримолекулярный перенос водорода от алкильного заместителя фосфинового лиганда к атому металла при УФ-облучении комплексов  $\text{WH}_4(\text{PRPh}_2)_4$  и показана принципиальная возможность фотохимической активации связей метана фосфингидридными комплексами молибдена  $\text{MoH}_4(\text{PMePh}_2)_4$  [231]. Циклоалканы могут быть дегидрированы в мягких условиях в присутствии комплексов металлов VIII группы и губчатого активного урана  $\text{U}^*$  [232]. При взаимодействии комплексов  $(\text{Me}_3\text{P})_3\text{RhCH}_3$  с бензолом или толуолом при 70°С образуются произ-

водные  $(Me_3P)_3RhAg$  [233]. Реакции радикальной частицы тетрамети-лпорфирилатного комплекса родия  $TMPRh\cdot$  с метаном в растворе бензола дает комплексы  $TMPRhMe$  и  $TMPRhH$  [234]. Образующиеся при соконденсации арилгалогенидов и магния из газовой фазы магнийорганические соединения состава  $C_nH_{2n}Mg_nX$  ( $n=2-4$ ,  $X$  — галоген) реагируют с алканами уже при комнатной температуре. Конверсия  $n$ -гексана в расчете на 1 моль магнийорганического соединения достигает 640. Состав продуктов зависит от глубины реакции. Из  $n$ -гексана образуется смесь предельных углеводородов  $C_4-C_8$  преимущественно разветвленного строения. По мере увеличения времени реакции доля продуктов  $C_4-C_8$  резко падает, но возрастает выход углеводородов, содержащих 8 и более атомов углерода [235].

Исследовался механизм реакций низковалентных комплексов металлов с алканами и аренами (см. обзор [236]). Выполнены неэмпирические расчеты структуры и относительных энергетических характеристик ион-молекулярных комплексов  $Cu^+\cdot CH_4$ ,  $Cu^+\cdot C_2H_6$ . Для иона  $Cu^+\cdot CH_4$  наиболее выгодна тридентатная координация молекулы метана. При умеренно высоких температурах катион  $Cu^+$  может квазисвободно мигрировать вокруг молекулы метана [237]. Изучены комплексы алканов с частицей  $W(CO)_5$  в газовой фазе [238] и механизмы замещения гексеном-1  $n$ -гептана в фотогенерируемой частице  $[(n\text{-гептан})Cr(CO)_5]$  [239]. Механизмы расщепления связи  $Si-H$  комплексами металлов обсуждаются в работах [240, 241]. Подробное исследование посвящено механизму активации связей  $C-H$  в тетраметилсилане и мезитилене *тетраakis*-(трифенилфосфин)гидридонеопентилосмием(II) [242]. Наконец, показано, что реакция фотодегидрирования алканов в присутствии каталитических количеств комплекса  $Rh(PMe_3)_2(CO)Cl$  начинается с отщепления лиганда  $CO$  [243].

Опубликованы статьи, описывающие окисление алканов и аренов непосредственно комплексами высоковалентных металлов, а также реакции, происходящие в присутствии таких комплексов. В работе [244] продолжено (см. [116, 117]) исследование окислительной функционализации алканов и аренов ацетатом палладия(II) в трифторуксусной кислоте. Необходимо отметить, что авторам работы [245] не удалось наблюдать окисление метана соединением  $Pd(II)$  в условиях, описанных в [116, 117, 244]. Вместе с тем, метан селективно окисляется трифтор-ацетатом  $Co(III)$  с выходом метилтрифторацетата  $90\pm 10\%$  в расчете на  $Co(III)$  [245]. В присутствии ацетата палладия(II) циклогексан и другие алканы карбонируются с помощью  $CO$  в  $CF_3COOH$  до циклогексанкарбоновой и бензойной кислот [246, 247]. Облучение УФ-светом раствора адамантана в ацетонитриле в атмосфере кислорода в присутствии трифторацетата палладия(II) или меди(II) приводит к образованию продуктов окисления в основном по третичному атому углерода [248].

Облучение светом раствора алкана (или бензола) в  $CF_3COOH$  в присутствии поливанадат-иона, образующегося при растворении  $KVO_3$ , дает алкилтрифторацетат и кетон (или фенилтрифторацетат). При окислении  $n$ -гексана относительная реакционная способность одного атома водорода в положениях 3, 2 и 1  $n$ -гексана составляет 1,0:2,9:0,43 [249]. Оксокомплексы  $Ru(V)$  окисляют циклогексан и адамантан в растворе ацетонитрила при  $25^\circ C$  до циклогексанона (выход 60% в расчете на комплекс) и 1-адамантанола (40%), соответственно [250]. Диоксокомплексы  $Ru(VI)$  и  $Os(VI)$  окисляют алканы при облучении светом [251]. Каталитической фотохимической функционализации алканов в присутствии полиоксометаллатов посвящены работы [252—254], фотодимеризация циклогексена и метана под действием иона  $W_{10}O_{32}^{4-}$  изучена методом МО [255].

Гетерополианион  $SiRu(H_2O)W_{11}O_{39}^{5-}$  катализирует окисление алканов персульфатом, периодатом, алкилгидропероксидом и иодозобензолом [256], комплексы хрома катализируют окисление адамантана алкилгид-



ропероксидом [257]. Пероксид водорода в  $\text{CF}_3\text{COOH}$  в присутствии  $\text{V}(+5)$  (см. [136, 137]) окисляет даже метан [258]. Алканы гидроксилируются периодатом в присутствии  $\text{RuCl}_3$ , причем промежуточно возникает  $\text{RuO}_4$  [259]. Комплекс родия с 1,2-бис-(дифенилфосфино)этаном катализирует окисление алканов гипохлоритом [260]. Орто-гидроксילирование *N*-бензоил-2-метиланилина триметиламиноксидом проходит в присутствии соли  $\text{Cu(II)}$ ; промежуточно образуется производное  $\text{Cu(III)}$  [261]. Добавки солей железа(III) повышают квантовые выходы продуктов фотогидроксילирования бензойной кислоты пероксидом водорода [262], в частности, в присутствии метиленового голубого [263]. В работе [264] сделан вывод о том, что отрыв гидрид-иона является наиболее вероятным механизмом активации алканов карбокатионами и металлокомплексами — мягкими кислотами Льюиса.

Интенсивно исследовались процессы окисления алканов и аренов молекулярным кислородом в присутствии комплексов металлов. Найдено, что при газофазном окислении пропана ( $313^\circ\text{C}$ ) процесс тормозится полифталоцианиновым комплексом меди, в то время как такие же комплексы железа, кобальта и марганца, присутствующие в малых количествах, ускоряют реакцию, не изменяя качественного состава продуктов. Анализ катализаторов методами ЭПР- и ИК-спектроскопии показал отсутствие изменений в их структуре в ходе реакции [265].

Целый ряд работ посвящен иницируемому цепному радикальному окислению алканов в жидкой фазе [266—269], а также кобальт-бромидному катализу [270]. Триядерный карбоксилатный комплекс рутения оказался эффективным катализатором окисления алканов кислородом воздуха при  $75^\circ\text{C}$  [271]. В работе [272] сделан вывод, что все реакции органических субстратов с дикислородом катализируются ионами металлов, обязательно присутствующими в виде примесей.

Описанное еще в работе [273] (см. [156—163]) фотохимическое окисгенирование алканов и алкилароматических соединений дикислородом при катализе оксокомплексами металлов, получило развитие в исследовании других авторов [274]. Найдена новая система на основе ацетата палладия и фенантролина, позволяющая гидроксилировать бензол до фенола молекулярным кислородом [275]. Бензол гидроксилируется дикислородом в присутствии комплексов палладия, меди и молекулярного водорода [276]. Описано также гидроксילирование бензола дикислородом в присутствии  $\text{FeCl}_3$ , пирокатехина и пиридина в ацетонитриле [277]. Наконец, оказалось, что метан функционализируется кросс-димеризацией с метанолом в иницируемой атомами кислорода реакции; атомы кислорода образуются в свою очередь при взаимодействии фотовозбужденных атомов ртути с  $\text{N}_2\text{O}$  [278].

Продолжено подробное исследование системы Gif [279—282] и ее моделей на основе не дикислорода, а пероксидов [283, 284] и механизма функционирования системы [285]. Предложена аналогичная система, включающая комплекс железа с пиколиновой кислотой и дикислород [286] или пероксид водорода [287]. Такие системы могут рассматриваться как модели оксигеназ. В работе [288] обсуждается механизм гидроксילирования ароматических соединений системой  $\text{Cu}^+ - \text{H}_2\text{O}_2$ .

Большое количество статей посвящено изучению биологического и биомиметического окисления соединений по связям  $\text{C}-\text{H}$ , по этой теме вышло несколько книг [289—292]. Особое внимание уделяется окислению с участием цитохрома P-450 [293—295], а также моделированию таких процессов (см. обзор [296]), чаще всего с использованием в качестве катализаторов порфириновых комплексов металлов [297—306]. Найдено, что азидопорфириновые и другие комплексы  $\text{Cr(III)}$ ,  $\text{Mn(III)}$  и  $\text{Fe(III)}$  катализируют селективное гидроксילирование алканов при низких температурах молекулярным кислородом в отсутствие восстановителя [307—309]. Предложена полностью неорганическая модель цитохрома P-450, катализатором в которой служит нанесенное на цеолит железо, а окисление проводится либо с помощью  $\text{H}_2\text{O}_2$ , либо парой  $\text{O}_2 - \text{H}_2$ . При окислении *n*-октана с участием  $\text{H}_2\text{O}_2$  на  $\text{Fe/ZSM-5}$  основным

продуктом является октанол-1 [310]. Механизм функционирования цитохрома Р-450 и его моделей обсуждается в работах [311—314].

Описано окисление 1,1-диметилциклопропана [315] и этана [316], катализируемое ММО. Субстратная специфичность в окислении растворимой формой этого фермента, выделенной из *Methyloccocus capsulatus*, подробно обсуждается в работе [317]. Интересно, что гидроксилирование метана с участием *Methylosinus trichosporium*, приводящее к образованию метанола, наблюдается лишь при обработке микроорганизмов циклопропаном [318]. Биядерный комплекс железа с мостиковыми оксолигандами может служить структурной моделью ММО [319].

В работах [320, 321] предложены фотохимические модели монооксигеназного окисления дикислородом, причем роль света заключается в возбуждении сенсibilизатора, способного генерировать восстановительную компоненту, необходимую в реакции. Обсуждаются реакции биомиметического оксигенирования системой на основе иодозобензола и комплексов металлов с блеомицином, моделирующей цитохром Р-450 [322].

Появились сведения об окислении алканов и аренов другими ферментами — гидроксилазами [323—327], диоксигеназами [328, 329], хлоропероксидазой [330]. Реакция дикислорода с биядерным комплексом  $\text{Cu(I)}$  приводит к гидроксилированию бензольного ядра лиганда и может считаться моделью процесса, катализируемого тирозиназой [331] (см. также [332]). Модели пероксидазы лигниназы, окисляющей лигнин (при этом расщепляются связи  $\text{C—C}$  и гидроксилируются бензольные ядра), основаны на металлопорфириновых комплексах и используют в качестве окислителей пероксид водорода [333] или персульфат [334]. Модель ванадийсодержащей бромпероксидазы включает комплекс ванадила [335], а моделирующий кислородвыделяющий центр фотосистемы II комплекс  $[\text{Mn}_4\text{O}_2(\text{OCCPh}_3)_6(\text{H}_2\text{O})_2]$  катализирует окисление алканов алкилгидропероксидом или иодозобензолом [336]. В присутствии азотистого основания в комплексах железа с бисимидазолилметаном под действием кислорода воздуха происходит окисление метиленовой группы. Такие комплексы моделируют координацию ионов металлов в некоторых металлопротеинах, а сам процесс окисления может быть сходен с окислением под действием липоксигеназ [337]. Комплексы  $\text{V}_2\text{W}_4\text{O}_{19}^{4-}$ ,  $\text{V}_{10}\text{O}_{28}^{6-}$  и другие катализируют окислительное расщепление пирокатехина и моделируют катехолдиоксигеназу [338]. Моделями диоксигеназ могут служить фенолятные комплексы железа, получаемые из оснований Шиффа [339]. Наконец, отметим, что расширенным методом Хюккеля проведено изучение внедрения кислорода в ароматическое кольцо, катализируемое комплексами — моделями катехолдиоксигеназ [340].

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Shilov A. E. Activation of Saturated Hydrocarbons by Transition Metal Complexes. Dordrecht: D. Reidel, 1984. 194 p.
2. Шульпин Г. Б. Органические реакции, катализируемые комплексами металлов. М.: Наука, 1988. 285 с.
3. Губин С. П., Шульпин Г. Б. Химия комплексов со связями металл — углерод. Новосибирск: Наука, 1984. 282 с.
4. Fenton H. I. H.//J. Chem. Soc. 1894. V. 65. P. 899.
5. Kharasch M. S., Isbell H. C.//J. Amer. Chem. Soc. 1931. V. 53. P. 3053.
6. Haber F., Willstätter R.//Ber. 1931. B. 64B. S. 2844.
7. Haber F., Weiss J.//Naturwissenschaften, 1932. B. 20. S. 948.
8. Milas N. A., Sussman S.//J. Amer. Chem. Soc. 1936. V. 58. P. 1302.
9. Kleiman J. P., Dubeck M.//Ibid. 1963. V. 85. P. 1544.
10. Chatt J., Davidson J. M.//J. Chem. Soc. 1965. P. 843.
11. Van Helden R., Verberg G.//Rec. trav. chim. Pays-Bas. 1965. V. 84. P. 1263.
12. Garnett J. L., Hodges R. J.//Ibid. 1967. V. 89. P. 4546.
13. Fujiwara Y., Moritani I., Danno S. et al.//J. Amer. Chem. Soc. 1969. V. 91. P. 7166.
14. Гольдшлегер Н. Ф., Тябин М. Б., Шилов А. Е., Штейнман А. А.//Журн. физ. химии. 1969. Т. 43. С. 2174.
15. Гольдшлегер Н. Ф., Еськова В. В., Шилов А. Е., Штейнман А. А.//Там же. 1972. Т. 46. С. 1353.
16. Рудаков Е. С., Замашников В. В., Беляева Н. П., Рудакова Р. И.//Там же. 1973. Т. 47. С. 2732.

17. Третьяков В. П., Арзамаскова Л. Н., Ермаков Ю. И.//Кинетика и катализ. 1974. Т. 15. С. 538.
18. Garnett J. L., Long M. A., Peterson K. B.//Austral. J. Chem. 1974. V. 27. P. 1823.
19. Григорян Э. А., Дьячковский Ф. С., Муллагалиев И. Р.//Докл. АН СССР. 1975. Т. 224. С. 859.
20. Ениколопан Н. С., Гюлюмян Х. Р., Григорян Э. А.//Там же. 1979. Т. 249. С. 1980.
21. Шульпин Г. Б., Розенберг Л. П., Шибачева Р. П., Шилов А. Е.//Кинетика и катализ. 1979. Т. 20. С. 1570.
22. Baudry D., Ephritikhine M., Felkin H.//J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1980. P. 1243.
23. Crabtree R. H., Mihelcic J. M., Quirk J. M.//J. Amer. Chem. Soc. 1979. V. 101. P. 7738.
24. Janowicz A. H., Bergman R. G.//Ibid. 1982. V. 104. P. 352.
25. Hoyano J. K., Graham W. A. G.//Ibid. 1982. V. 104. P. 3723.
26. Fendrick C. M., Marks T. J.//Ibid. 1984. V. 106. P. 2214.
27. Jones W. D., Feher F. J.//Organometallics. 1983. V. 2. P. 562.
28. Shul'pin G. B., Nizova G. V., Shilov A. E.//J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1983. P. 671.
29. Watson P. L.//J. Amer. Chem. Soc. 1983. V. 105. P. 6491.
30. Groves J. T., Nemo T. E., Myers R. C.//Ibid. 1979. V. 101. P. 1032.
31. Barton D. H. R., Gastiger M. J., Motherwell W. B.//J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1983. P. 41.
32. Шилов А. Е., Шульпин Г. Б.//Успехи химии. 1987. Т. 56. С. 754.
33. Артамыкина Г. А., Белецкая И. П.//Журн. Всесоюз. хим. о-ва им. Д. И. Менделеева. 1986. Т. 31. С. 196.
34. Катализ в  $C_1$ -химии/Под ред. В. Л. Кайма. Л.: Химия, 1987. 296 с.
35. Назимок В. Ф., Овчинников Б. И., Потехин В. М. Жидкофазное окисление алкил-ароматических углеводородов. М.: Химия, 1987. 240 с.
36. Chipperfield J. R., Webster D. E.//The Chemistry of the Metal—Carbon Bond/Ed. F. R. Hartley. Chichester: J. Wiley, 1987. V. 4. P. 1073.
37. Mimoun H.//New J. Chem. 1987. V. 11. P. 513.
38. Шопов Д. М., Иванов С. К. Механизм действия ингибиторов-разрушителей пероксидов. София: Изд-во БАН, 1988. 188 с.
39. Рябов А. Д.//Металлоорганическая химия. 1988. Т. 1. С. 994.
40. Соловейчик Г. Л.//Там же. 1988. Т. 1. С. 729.
41. Трифонов А. А., Бочкарев М. Н.//Там же. 1988. Т. 1. С. 1209.
42. Ephritikhine M.//Industrial Appl. Homogen. Catal./Eds. A. Mortreux, F. Petit. Dordrecht: D. Reidel, 1988. P. 257.
43. Махаев В. Д., Борисов А. П.//Успехи химии. 1988. Т. 57. С. 2025.
44. Rothwell I. P.//Acc. Chem. Res. 1988. V. 21. P. 153.
45. Dahlenburg L.//Nachr. Chem. Tech. Lab. 1988. B. 36. S. 899.
46. Moro-oka Y., Suzuki H.//Shokubai. 1988. V. 30. P. 234.
47. Tanaka M.//Ibid. 1988. V. 30. P. 241.
48. Багрий Е. И., Нехаев А. И.//Журн. Всесоюз. хим. о-ва им. Д. И. Менделеева. 1989. Т. 34. С. 634.
49. Jones W. D., Feher F. J.//Account. Chem. Res. 1989. V. 22. P. 91.
50. Activation and Functionalization of Alkanes/Ed. C. L. Hill. N. Y.: Wiley, 1989. 372 p.
51. Мусеев И. И.//Успехи химии. 1989. Т. 58. С. 1175.
52. Backer M. V., Field L. D.//J. Amer. Chem. Soc. 1987. V. 109. P. 2825.
53. Ghosh C. K., Rodgers D. P. S., Graham W. A. G.//J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1988. P. 1511.
54. Ghosh C. K., Graham W. A. G.//J. Amer. Chem. Soc. 1989. V. 111. P. 375.
55. McGhee W. D., Hollander F. J., Bergman R. G.//Ibid. 1988. V. 110. P. 8428.
56. Lavin M., Holt E. M., Crabtree R. H.//Organometallics. 1989. V. 8. P. 99.
57. Jia G., Rheingold A. L., Meek D. W.//Ibid. 1989. V. 8. P. 1378.
58. Шапошникова А. Д., Стадниченко Р. А., Бельский В. К., Пасынский А. А.//Металлоорганическая химия. 1988. Т. 1. С. 945.
59. Stulland P. O., Bergman R. G.//J. Amer. Chem. Soc. 1988. V. 110. P. 5732.
60. Batchelor R. J., Einstein F. W. B., Jones R. H. et al.//Ibid. 1989. V. 111. P. 3468.
61. Crabtree R. H., Hamilton D. G.//Adv. Organometal. Chem. 1988. V. 28. P. 299.
62. Гинзбург А. Г., Багатурьянц А. А.//Металлоорганическая химия. 1989. Т. 2. С. 249.
63. Arliguie T., Border C., Chaudret B. et al.//Organometallics. 1989. V. 8. P. 1308.
64. Zhang K., Gonzalez A., Hoff C. D.//J. Amer. Chem. Soc. 1989. V. 111. P. 3627.
65. Гинзбург А. Г.//Успехи химии. 1988. Т. 57. С. 2046.
66. Brookhart M., Lincoln D. M., Volpe A. F., Schmidt G. F.//Organometallics 1989. V. 8. P. 1212.
67. Parkin G., Bercaw J. E.//Ibid. 1989. V. 8. P. 1172.
68. Bullock R. M., Headford C. E. L., Hennessy K. M. et al.//J. Amer. Chem. Soc. 1989. V. 111. P. 3897.
69. Gould G. L., Heinekey D. M.//Ibid. 1989. V. 111. P. 5502.
70. Lichtenberger D. L., Rai-Chaudhuri A.//Ibid. 1989. V. 111. P. 3583.
71. Локиши Б. В., Гринвальд И. И.//Металлоорганическая химия. 1989. Т. 2. С. 118.
72. Александров Ю. А., Барышников Ю. Н., Весновская Г. И. и др.//Журн. общ. химии. 1988. Т. 58. С. 1683.
73. Cai S., Hoffman D. M., Wierda D. A.//J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1988. P. 313.
74. Китайгородский А. Н.//Изв. АН СССР. Сер. хим. 1987. С. 2183.
75. Halpern J.//Polyhedron. 1988. V. 7. P. 1483.

76. Stoutland P. O., Bergman R. G., Nolan S. P., Hoff C. D.//Ibid. 1988. V. 7. P. 1429.
77. Hofmann P.//Organometallics in Organic Synthesis/Eds. A. de Meijere, H. tom Diek. Berlin: Springer, 1987. P. 1.
78. Schüle J.//J. Mol. Struct. (Theochem). 1988. P. 155.
79. Шестаков А. Ф.//Кинетика и катализ. 1990. Т. 31. С. 586.
80. Рудаков Е. С.//Журн. физ. химии. 1987. Т. 41. С. 289.
81. Brainard R., Nutt W. R., Lee T. R., Whitesides G. M.//Organometallics. 1988. V. 7. P. 2379.
82. Bulls A. R., Schaefer W. P., Serfas M., Bercaw J. E.//Ibid. 1987. V. 6. P. 1219.
83. Ryabov A. D., Eliseev A. V., Yatsimirsky A. K.//Appl. Organometal. Chem. 1988. V. 2. P. 101.
84. Berry D. H., Procopio L. J.//J. Amer. Chem. Soc. 1989. V. 111. P. 4099.
85. Yamakawa T., Fujita T., Shinoda S.//J. Mol. Catal. 1989. V. 52. P. L41.
86. Burk M. J., Crabtree R. H.//J. Amer. Chem. Soc. 1987. V. 109. P. 8025.
87. Sakakura T., Sodeyama T., Tokunaga Y., Tanaka M.//Chem. Lett. 1988. P. 263.
88. Sasaki K., Sakakura T., Tokunaga Y. et al.//Ibid. 1988. P. 685.
89. Sakakura T., Hayashi T., Tanaka M.//Ibid. 1987. P. 859.
90. Sakakura T., Sasaki K., Tokunaga Y. et al.//Ibid. 1988. P. 155.
91. Tanaka M., Sakakura T., Tokunaga Y., Sodeyama T.//Ibid. 1987. P. 2373.
92. Sakakura T., Tokunaga Y., Sodeyama T., Tanaka M.//Ibid. 1987. P. 2375.
93. Brown S. H., Crabtree R. H.//J. Amer. Chem. Soc. 1989. V. 111. P. 2946.
94. Trukhacheva N. P., Noskova N. F.//React. Kinet. Catal. Lett. 1988. V. 37. P. 151.
95. Белавин Б. В., Куц Л. А., Куц С. Д. и др.//Нефтехимия. 1990. Т. 30. С. 496.
96. Дунина В. В., Залевская О. А., Потапов В. М.//Успехи химии. 1988. Т. 57. С. 434.
97. Evans D. W., Baker G. R., Newkome G. R.//Coord. Chem. Rev. 1989. V. 93. P. 155.
98. Ryabov A. D., Yatsimirsky A. K., Abicht H.-P.//Polyhedron. 1987. V. 7. P. 1619.
99. Ryabov A. D.//Inorg. Chem. 1987. V. 26. P. 1252.
100. Рябов А. Д.//Журн. общ. химии. 1987. Т. 57. С. 249.
101. Рябов А. Д., Поляков В. А., Талебаровская И. К. и др.//Изв. АН СССР. Сер. хим. 1988. С. 175.
102. Шульпин Г. Б., Низова Г. В.//Там же. 1982. С. 1172.
103. Ozawa F., Yamagata I., Nakano M. et al.//Chem. Lett. 1989. P. 125.
104. Игнатенко В. М., Рудаков Е. С., Литвиненко С. Л.//Кинетика и катализ. 1988. Т. 29. С. 1317.
105. Fuchita Y., Hiraki K., Kamogawa Y. et al.//Bull. Chem. Soc. Japan. 1989. V. 62. P. 1081.
106. Ueda T., Yamanaka H., Adachi T., Yoshida T.//Chem. Lett. 1988. P. 525.
107. Шульпин Г. Б., Скрипник С. Ю., Дейко С. А., Яцимирский А. К.//Металлоорганическая химия. 1989. Т. 2. С. 1301.
108. Низова Г. В., Шульпин Г. Б.//Там же. 1990. Т. 3. С. 463.
109. Goursoot A., Chermette H., Waltz W. L., Lilie J.//Inorg. Chem. 1989. V. 28. P. 2241.
110. Шульпин Г. Б., Дейко С. А., Яцимирский А. К.//Журн. общ. химии. 1990. Т. 60. в печати.
111. Рудаков Е. С., Лобачев В. Л.//Изв. СО АН СССР. Сер. хим. науки. 1987. № 9. Вып. 3. С. 25.
112. Махоньков Д. И., Родкин М. А., Белецкая И. П.//Там же. 1987. № 9. Вып. 3. С. 4.
113. Чепраков А. В., Махоньков Д. И., Белецкая И. П.//Там же. 1987. № 9. Вып. 3. С. 11.
114. Рудаков Е. С., Лобачев В. Л.//Кинетика и катализ. 1988. Т. 29. С. 1056.
115. Тищенко Н. А., Рудаков Е. С., Любчик С. Б.//Там же. 1989. Т. 30. С. 588.
116. Gretz E., Oliver T. F., Sen A.//J. Amer. Chem. Soc. 1987. V. 109. P. 8109.
117. Sen A.//Acc. Chem. Res. 1988. V. 21. P. 421.
118. Рудаков Е. С., Митченко С. А., Мирошникенко Н. А.//Кинетика и катализ. 1987. Т. 28. С. 187.
119. Митченко С. А., Замашников В. В.//Там же. 1989. Т. 30. С. 297.
120. Тищенко Н. А., Рудаков Е. С., Волкова Л. К.//Там же. 1989. Т. 30. С. 319.
121. Li W.-S., Liu L. K.//Synthesis. 1989. P. 293.
122. Che C.-M., Leung W.-H.//J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1987. P. 1376.
123. Yat V. W.-W., Che C.-M., Tang W.-T.//Ibid. 1988. P. 100.
124. Шульпин Г. Б., Мацова Е., Ледерер П.//Журн. общ. химии. 1989. Т. 59. С. 2604.
125. Шульпин Г. Б., Китайгородский А. Н.//Там же. 1989. Т. 59. С. 2612.
126. Шульпин Г. Б., Кац М. М.//Там же. 1990. Т. 60. В печати.
127. Шульпин Г. Б., Дружинина А. Н., Низова Г. В.//Изв. АН СССР. Сер. хим. 1990. С. 212.
128. Фомин В. М., Глушакова В. Н., Александров Ю. А.//Успехи химии. 1988. Т. 57. С. 1170.
129. Спирина И. В., Масленников В. П.//Химия элементоорганических соединений (Горький). 1987. С. 12.
130. Daïre E., Mimoun H., Saussine L.//Nouv. J. Chem. 1984. V. 8. P. 271.
131. Глушакова В. Н., Скородумова Н. А., Грызина О. Ю. и др.//Кинетика и катализ. 1989. Т. 30. С. 656.
132. Дружинина А. Н., Низова Г. В., Шульпин Г. Б.//Изв. АН СССР. Сер. хим. 1990. С. 210.
133. Muzart J.//Tetrahedron. Lett. 1987. V. 28. P. 2131.
134. Muzart J.//New J. Chem. 1989. V. 13. P. 9.
135. Lau T.-C., Che C.-M., Lee W.-O., Poon C.-K.//J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1988. P. 1406.

136. Moiseev I. I., Gekhman A. E., Shishkin D. I.//New J. Chem. 1989. V. 13. P. 683.
137. Моисеева Н. И., Гехман А. Е., Бломберг Э. А., Моисеев И. И.//Кинетика и катализ. 1988. Т. 29. С. 970.
138. Караханов Э. А., Нарин С. Ю., Филиппова Т. Ю. и др.//Нефтехимия. 1987. Т. 27. С. 791.
139. Taqui Khan M. M., Shukla R. S.//J. Mol. Catal. 1988. V. 44. P. 85.
140. Renneke R. F., Hill C. L.//Angew. Chem. 1988. B. 100. S. 1583.
141. Renneke R. F., Hill C. L.//J. Amer. Chem. Soc. 1988. V. 110. P. 5461.
142. Faraj M., Lin C.-H., Hill C. L.//New J. Chem. 1988. V. 12. P. 745.
143. Lauterbach G., Pritzkow W., Tien T. D., Voerckel V.//J. prakt. Chem. 1988. B. 330. S. 933.
144. Захаров И. В., Гелетий Ю. В., Адамян В. А.//Кинетика и катализ. 1988. Т. 29. С. 1072.
145. Шик Г. Л., Рувинский М. Э., Шахтактинский Т. Н.//Докл. АН СССР. 1989. Т. 304. С. 1188.
146. Бухаркина Т. В., Шелудько А. Б., Дигуров Н. Г.//Журн. прикл. химии. 1989. Т. 62. С. 1591.
147. Ito S., Fukumoto N., Kunai A., Sasaki K.//Chem. Lett. 1989. P. 745.
148. El-Sayed M. A., Abu-Raqabah A., Davis G., El-Toukhy A.//Inorg. Chem. 1989. V. 28. P. 1909.
149. Крюков А. И., Кучмий С. Я. Фотохимия комплексов переходных металлов. Киев: Наукова думка, 1989. 238 с.
150. Шульпин Г. Б., Кац М. М., Ледерер П.//Журн. общ. химии. 1989. Т. 59. С. 2742.
151. Шульпин Г. Б., Низова Г. В., Кац М. М.//Там же. 1990. Т. 60. В печати.
152. Shul'pin G. B., Kats M. M.//React. Kinet. Catal. Lett. 1990. V. 41. P. 239.
153. Низова Г. В., Кац М. М., Шульпин Г. Б.//Изв. АН СССР. Сер. хим. 1990. С. 698.
154. Низова Г. В., Шульпин Г. Б.//Там же. 1989. С. 2393.
155. Шульпин Г. Б., Низова Г. В.//Журн. общ. химии. 1990. Т. 60. № 9. С. 2121.
156. Шульпин Г. Б., Кац М. М.//Там же. 1989. Т. 59. С. 2615.
157. Shul'pin G. B., Nizova G. V., Druzhinina A. N.//Oxid. Commun. 1990. in press.
158. Мурадов Н. З., Рустамов М. И.//Докл. АН СССР. 1988. Т. 303. С. 656.
159. Мурадов Н. З., Рустамов М. И.//Кинетика и катализ. 1989. Т. 30. С. 248.
160. Chambers R. G., Hill. C. L.//Inorg. Chem. 1989. V. 28. P. 2509.
161. Шульпин Г. Б., Кац М. М.//Журн. общ. химии. 1989. Т. 59. С. 2738.
162. Шульпин Г. Б., Кац М. М.//Изв. АН СССР. Сер. хим. 1989. С. 2390.
163. Низова Г. В., Шульпин Г. Б.//Журн. общ. химии. 1990. Т. 60. № 9. С. 2124.
164. Vascocchi E., Del Giacco T., Sebastiani G. V.//Tetrahedron Lett. 1987. V. 28. P. 1941.
165. Нагиев Т. М. Химическое сопряжение. М.: Наука, 1989. 216 с.
166. Davies R., Durrant J. L. A., Khan M. A.//Polyhedron. 1988. V. 7. P. 425.
167. Barton D. H. R., Halley F., Ozbalik N. et al.//New J. Chem. 1989. V. 13. P. 177.
168. Кулаковская С. И., Гелетий Ю. В., Куц Л. А. и др.//Кинетика и катализ. 1987. Т. 28. С. 1018.
169. Geletii Yu. V., Kuzmin V. A., Levin P. P., Shafirovich V. Ya.//React. Kinet. Catal. Lett. 1988. V. 37. P. 307.
170. Fourneron J. D., Archelas A., Furstoss R.//J. Org. Chem. 1989. V. 54. P. 2478.
171. Holland H. L., Brown F. M., Chenchiah P. C. et al.//Can. J. Chem. 1989. V. 67. P. 268.
172. Holland H. L., Brown F. M., Munos B., Ninniss R. W.//J. Chem. Soc. Perkin Trans. II. 1988. P. 1557.
173. Ley S. V., Sternfeld F.//Tetrahedron. 1989. V. 45. P. 3463.
174. Козлова Н. Б., Скурлатов Ю. И.//Успехи химии. 1989. Т. 58. С. 234.
175. Shilov A. E.//J. Mol. Catal. 1988. V. 47. P. 351.
176. Fretz H., Woggon W.-D., Voges R.//Helv. chim. acta. 1989. V. 72. P. 391.
177. Kusunose E., Sawamura A., Kawashima H. et al.//J. Biochem. 1989. V. 106. P. 194.
178. Atkins W. M., Sligar S. G.//J. Amer. Chem. Soc. 1989. V. 111. P. 2715.
179. Хенкин А. М., Штейнман А. А.//Кинетика и катализ. 1989. Т. 30. С. 7.
180. Виноградова С. М., Шестаков А. Ф.//Хим. физика. 1987. Т. 6. С. 882.
181. Tsuda M., Oikawa S., Okamura Y., Nakajima M.//The Role of Oxygen in Chemistry and Biochemistry/Eds. W. Ando, Y. Moro-oka. Amsterdam: Elsevier, 1988. P. 533.
182. Tabushi I.//Coord. Chem. Rev. 1988. V. 86. P. 1.
183. Woggon W.-D.//Nachr. Chem. Tech. Lab. 1988. B. 36. S. 890.
184. Weber L., Haufe G.//Ztschr. Chem. 1989. B. 29. S. 88.
185. Khenkin A. M., Shilov A. E.//React. Kinet. Catal. Lett. 1987. V. 33. P. 125.
186. Leduc P., Battioni P., Bartoli J. F., Mansuy D.//Tetrahedron Lett. 1988. V. 29. P. 205.
187. Battioni P., Bartoli J. F., Leduc P. et al.//J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1987. P. 791.
188. Karasevich E. I., Khenkin A. M., Shilov A. E.//Ibid. 1987. P. 731.
189. Карасевич Е. И., Хенкин А. М., Шилов А. Е.//Докл. АН СССР. 1987. Т. 295. С. 639.
190. Fish R. H., Price R. T.//Organometallics. 1989. V. 9. P. 225.
191. Battioni P., Renaud J. P., Bartoli J. F. et al.//J. Amer. Chem. Soc. 1988. V. 110. P. 8462.
192. Tsuchiya S., Seno M.//Chem. Lett. 1989. P. 263.
193. Tatsumi T., Nakamura M., Tominaga H.//Ibid. 1989. P. 419.
194. Сорокин А. Б., Хенкин А. М.//Кинетика и катализ. 1989. Т. 30. С. 368.

195. Sorokin A. B., Khenkin A. M.//New J. Chem. 1990. V. 14. P. 63.
196. Robert A., Meunier B.//Ibid. 1988. V. 12. P. 885.
197. Шульпин Г. Б., Кац М. М., Козлов Ю. Н.//Изв. АН СССР. Сер. хим. 1988. С. 2653.
198. Sorokin A. B., Khenkin A. M.//J. Chem. Soc. Commun. 1990. P. 45.
199. Шульпин Г. Б., Дружинина А. Н.//Изв. АН СССР. Сер. хим. 1989. С. 1185.
200. Шульпин Г. Б., Дружинина А. Н., Кац М. М.//Нефтехимия. 1989. Т. 29. С. 697.
201. Saito I., Mano T., Nagata R. et al.//In [181]. P. 73.
202. Sawyer D. T., Spencer L., Sugimoto H.//Isr. J. Chem. 1987/88. V. 28. P. 3.
203. Bressan M., Morvillo A.//J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1989. P. 421.
204. Shimoda M., Ono M., Okura I.//J. Mol. Catal. 1989. V. 52. P. L37.
205. Акептьева Н. П., Гвоздев Р. И.//Биохимия. 1988. Т. 53. С. 91.
206. Ericson A., Hedman B., Hodgson K. O. et al.//J. Amer. Chem. Soc. 1988. V. 110. P. 2330.
207. Гвоздев Р. И.//Тез. докл. II Всесоюз. симп. по гомогенному катализу. Донецк, 1988. С. 18.
208. Kitajima N., Fukui H., Moro-oka Y.//J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1988. P. 485.
209. Fish R. H., Fong R. H., Vincent J. B., Christou G.//Ibid. 1988. P. 1504.
210. Vincent J. B., Huffman J. C., Christou G. et al.//J. Amer. Chem. Soc. 1988. V. 110. P. 6898.
211. Khenkin A. M., Belova V. S., Shilov A. E.//Catal. Lett. 1990. V. 5. P. 211.
212. Dix T. A., Benkovic S. J.//Accoun. Chem. Res. 1988. V. 21. P. 101.
213. Taqui Khan M. M., Shukla R. S.//J. Mol. Catal. 1988. V. 44. P. 73.
214. Taqui Khan M. M., Shukla R. S.//Inorg. Chem. 1989. V. 28. P. 452.
215. Tyeklár Z., Karlin K. D.//Acc. Chem. Res. 1989. V. 22. P. 241.
216. Casella L., Gullotti M., Pallanza G., Rigoni L.//J. Amer. Chem. Soc. 1988. V. 110. P. 4221.
217. Réglier M., Amadei E., Tadayoni R., Waegell B.//J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1989. P. 447.
218. Куликова В. С., Хенкин А. М., Шилов А. Е.//Кинетика и катализ. 1988. Т. 29. С. 1278.
219. Матвеев С. Р., Уткин Н. Б., Безбородов А. М.//Биохимия. 1989. Т. 54. С. 1394.
220. Сахаров А. М., Муминов Я. В., Скибида И. П.//Кинетика и катализ. 1989. Т. 30. С. 112.
221. Соловейчик Г. Л.//Тез. докл. II Всесоюз. симп. по гомогенному катализу. Донецк, 1988. С. 50.
222. Siedle A. R.//New J. Chem. 1989. V. 13. P. 719.
223. Bodensieck U., Stoeckli-Evans H., Süß-Fink G.//J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1990. P. 267.
224. Bloyce P. E., Rest A. J., Whitwell I.//J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1990. P. 813.
225. Berry D. H., Jiang Q.//J. Amer. Chem. Soc. 1989. V. 111. P. 8049.
226. Luo X.-L., Baudry D., Boydell P. et al.//Inorg. Chem. 1990. V. 29. P. 1511.
227. Jones W. D., Dong L.//J. Amer. Chem. Soc. 1989. V. 111. P. 8722.
228. Jones W. D., Duttweiler R. P., Jr., Feher F. J., Hessel E. T.//New J. Chem. 1989. V. 13. P. 725.
229. Jones W. D., Hessel E. T.//Organometallics. 1990. V. 9. P. 718.
230. Tokunaga Y., Sakakura T., Tanaka M.//J. Mol. Catal. 1989. V. 56. P. 305.
231. Пивоваров А. П., Иоффе Л. М., Гак Ю. В. и др.//Изв. АН СССР. Сер. хим. 1987. С. 1008.
232. Mimoun H., Brazi E., Cameron C. J. et al.//New J. Chem. 1989. V. 13. P. 713.
233. Price R. T., Andersen R. A., Muetterties E. L.//J. Organometal. Chem. 1989. V. 376. P. 407.
234. Sherry A. E., Wayland B. B.//J. Amer. Chem. Soc. 1990. V. 112. P. 1259.
235. Тюрина Л. А., Комбарова С. В., Смирнов В. В.//Докл. АН СССР. 1989. Т. 309. С. 122.
236. Ryabov A. D.//Chem. Rev. 1990. V. 90. № 2.
237. Мусаев Д. Г., Чаркин О. П.//Журн. неорган. химии. 1990. Т. 35. С. 689.
238. Brown C. E., Ishikawa Y., Hackett P. A., Rayner D. M.//J. Amer. Chem. Soc. 1990. V. 112. P. 2530.
239. Zhang S., Dobson G. R.//Inorg. chim. acta. 1989. V. 165. P. 11.
240. Lichtenberger D. L., Rai-Chaudhuri A.//J. Amer. Chem. Soc. 1990. V. 112. P. 2492.
241. Lichtenberger D. L., Rai-Chaudhuri A.//Inorg. Chem. 1990. V. 29. P. 975.
242. Shinomoto R. S., Desrosiers P. J., Harper T. G. P., Flood T. C.//J. Amer. Chem. Soc. 1990. V. 112. P. 704.
243. Maguire J. A., Boese W. T., Goldman M. E., Goldman A. S.//Coord. Chem. Rev. 1990. V. 97. P. 179.
244. Sen A., Gretz E., Oliver T. F., Jiang Z.//New J. Chem. 1989. V. 13. P. 755.
245. Столяров И. П., Варгафтик М. И., Мусеев И. И.//Кинетика и катализ. 1989. Т. 30. С. 1513.
246. Fujiwara Y., Jintoku T., Uchida Y.//New J. Chem. 1989. V. 13. P. 649.
247. Fujiwara Y., Takaki K., Watanabe J. et al.//Chem. Lett. 1989. P. 1687.
248. Muzart J., Henin F.//C. r. Acad. Sci. Paris. Sér. II. 1988. Т. 307. P. 479.
249. Кац М. М., Шульпин Г. Б.//Изв. АН СССР. Сер. хим. 1990. № 10.
250. Che C.-M., Yam V. W.-W., Mak T. C. W.//J. Amer. Chem. Soc. 1990. V. 112. P. 2284.
251. Yam V. W.-W., Che C.-M.//New J. Chem. 1989. V. 13. P. 707.
252. Hill C. L., Bouchard D. A., Kadkhodayan M. et al.//J. Amer. Chem. Soc. 1988. V. 110.

253. Prosser-McCartha C. M., Hill C. L.//Ibid. 1990. V. 112. P. 3671.
254. Hill C. L., Renneke R. F., Combs L. A.//New J. Chem. 1989. V. 13. P. 701.
255. Awad M. K., Anderson A. B.//J. Amer. Chem. Soc. 1990. V. 112. P. 1603.
256. Neumann R., Abu-Gnim C.//J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1989. P. 1324.
257. Muzart J.//Synth. Commun. 1989. V. 18. P. 2061.
258. Шишкин Д. И., Гехман А. Е., Мусеев И. И.//Кинетика и катализ. 1989. Т. 30. С. 1513.
259. Tenaglia A., Terranova E., Waegell B.//Tetrahedron Lett. 1989. V. 30. P. 5271.
260. Bressan M., Morvillo A.//Inorg. chim. acta. 1989. V. 166. P. 177.
261. Reinaud O., Capdevielle P., Maumy M.//J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1990. P. 566.
262. Sedláč P., Luňák S., Brodilová J., Lederer P.//React. Kinet. Catal. Lett. 1989. V. 39. P. 249.
263. Luňák S., Sedláč P., Brodilová J., Lederer P.//Tetrahedron Lett. 1989. V. 30. P. 2277.
264. Рудаков Е. С.//Кинетика и катализ. 1990. Т. 31. С. 37.
265. Мошкина Р. И., Полуэктов О. Г., Поляк С. С. и др.//Там же. 1990. Т. 31. С. 381.
266. Кучер Р. В., Опейда И. А. Соокисление органических веществ в жидкой фазе. Киев: Наукова думка. 1989. 208 с.
267. Кучер Р. В., Покуца А. П., Тимохин В. И. и др.//Нефтехимия. 1990. Т. 30. С. 84.
268. Кучер Р. В., Покуца А. П., Тимохин В. И.//Докл. АН СССР. 1990. Т. 310. С. 642.
269. Паничева Л. П., Третьяков Н. Ю., Яковлева С. А., Юффа А. Я.//Кинетика и катализ. 1990. Т. 31. С. 96.
270. Haruštiak M., Hronec M., Ilavský J.//J. Mol. Catal. 1989. V. 53. P. 209.
271. Davis S., Drago R. S.//J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1990. P. 250.
272. Wagnerová D. M., Mach I., Luňák S., Vepřen-Šiška J.//Collect. Czech. Chem. Commun. 1989. V. 54. P. 3124.
273. Шульпин Г. Б., Кац М. М., Ледерер П., Мацова Е.//Тез. докл. II Всесоюз. симп. по гомогенному катализу. Донецк, 1988. С. 75.
274. Attanasio D., Suber L.//Inorg. Chem. 1989. V. 28. P. 3779.
275. Jintoku T., Takaki K., Fujiwara Y. et al.//Bull. Chem. Soc. Japan. 1990. V. 63. P. 438.
276. Kunai A., Wani T., Uehara Y. et al.//Ibid. 1989. V. 62. P. 2613.
277. Funabiki T., Tsujimoto M., Ozawa S., Yoshida S.//Chem. Lett. 1989. P. 1267.
278. Ferguson R. R., Crabtree R. H.//New J. Chem. 1989. V. 13. P. 647.
279. Barton D. H. R., Halley F., Ozbalik N., Mehl W.//Tetrahedron Lett. 1989. V. 30. P. 6615.
280. Balavoine G., Barton D. H. R., Boivin J. et al.//New J. Chem. 1989. V. 13. P. 691.
281. Balavoine G., Barton D. H. R., Boivin J. et al.//Ibid. 1990. V. 14. P. 175.
282. Barton D. H. R., Doller D., Ozbalik N. et al.//Tetrahedron Lett. 1990. V. 31. P. 353.
283. Nam W., Valentine J. S.//New J. Chem. 1989. V. 13. P. 677.
284. Balavoine G., Barton D. H. R., Boivin J., Gref A.//Tetrahedron Lett. 1990. V. 31. P. 659.
285. Barton D. H. R., Halley F., Ozbalik N. et al.//J. Amer. Chem. Soc. 1989. V. 111. P. 7144.
286. Sheu C., Sokkowiak A., Jeon S., Sawyer D. T.//Ibid. 1990. V. 112. P. 879.
287. Sheu C., Richert S. A., Cojré P. et al.//Ibid. 1990. V. 112. P. 1936.
288. Eberhardt M. K., Ramirez G., Ayala E.//J. Org. Chem. 1989. V. 54. P. 5922.
289. Large P. J., Bamforth C. W. Methylotrophy and Biotechnology. Essex: Longman Sci. Techn., 1988. 303 p.
290. Oxidases and Related Redox Systems/Eds T. E. King, H. S. Mason, M. Morrison N. Y.: A. R. Liss, 1988. 789 p.
291. Basis and Mechanisms of Regulation of Cytochrome P-450/Eds K. Ruckpaul, H. Rein. Berlin: Akad. Verlag. 1989. 245 p.
292. Malatesta V.//Free Radicals in Synthesis and Biology/Ed. F. Minisci. Kluwer Acad. Publ., 1989. P. 437.
293. McFadden J. J., Gronwald J. W., Eberlein C. V.//Biochem. and Biophys. Res. Commun. 1990. V. 168. P. 206.
294. Posilind H.//Ibid. 1990. V. 168. P. 261.
295. Ремизов В. А., Арчаков А. И., Карякин А. В., Бызова Н. А.//Биохимия. 1990. Т. 55. С. 37.
296. Mansuy D., Battioni P., Battioni J.-P.//Eur. J. Biochem. 1989. V. 184. P. 267.
297. Sakurai H., Mori Y., Shibuya M.//Inorg. chim. acta. 1989. V. 162. P. 23.
298. Васильева Л. Л., Лукашева Е. А., Соловьева А. Б., Пивницкий К. К.//Журн. физ. химии. 1990. Т. 64. С. 531.
299. Mahy J.-P., Bedi G., Battioni P., Mansuy D.//New J. Chem. 1989. V. 13. P. 651.
300. Inchley P., Smith J. R. L., Lower R. J.//Ibid. 1989. V. 13. P. 669.
301. Battioni P., Lallier J.-P., Barloy L., Mansuy D.//J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1989. P. 1149.
302. Tsuchiya S., Seno M.//Chem. Lett. 1989. P. 263.
303. Tatsumi T., Nakamura M., Tominaga H.//Ibid. 1989. P. 419.
304. Карасевич Е. И., Рубайло В. Л., Хенкин А. М.//Тез. докл. II Всесоюз. симп. по гомогенному катализу. Донецк, 1988. С. 61.
305. Quintana C. A., Assink R. A., Shelnutt J. A.//Inorg. Chem. 1989. V. 28. P. 3421.
306. Collman J. P., Tanaka H., Hembre R. T., Brauman J. I.//J. Amer. Chem. Soc. 1990. V. 112. P. 3689.
307. Ellis P. E., jr., Lyons J. E.//J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1989. P. 1187.

308. Ellis P. E., jr., Lyons J. E.//Ibid. 1989. P. 1189.
309. Ellis P. E., jr., Lyons J. E.//Ibid. 1989. P. 1315.
310. Herron N.//New J. Chem. 1989. V. 13. P. 761.
311. Belal R., Momenteau M., Meunier B.//Ibid. 1989. V. 13. P. 853.
312. Traylor T. G., Xu F.//J. Amer. Chem. Soc. 1990. V. 112. P. 178.
313. Riley P., Hanzlik R. P.//Tetrahedron Lett. 1989. V. 30. P. 3015.
314. Watanabe Y., Ishimura Y.//J. Amer. Chem. Soc. 1989. V. 111. P. 8047.
315. Ruzicka F., Huang D.-S., Donnelly M. I., Frey P. A.//Biochemistry. 1990. V. 29. P. 1696.
316. Shimoda M., Ono M., Okura I.//J. Mol. Catal. 1989. V. 52. P. L37.
317. Green J., Dalton H.//J. Biol. Chem. 1989. V. 264. P. 17698.
318. Shimoda M., Okura I.//J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1990. P. 533.
319. Feng X., Bott S. G., Lippard S. J.//J. Chem. Soc. 1989. V. 111. P. 8046.
320. Wagnerová D. M.//Proc. VI Symposium on Photochemical and Thermal Reactions of Coordination Compounds. Smolenice, Czechoslovakia, 1988. P. 177.
321. Shelnutt J. A., Trudell D. E.//Tetrahedron Lett. 1989. V. 30. P. 5231.
322. Magliozzo R. S., Peisach J.//Inorg. Chem. 1989. V. 28. P. 608.
323. El-Mansi E. M., Hopper D. J.//Biochem. Soc. Trans. 1989. V. 17. P. 898.
324. Reeve C. D., Carver M. A., Hopper D. J.//Biochem. J. 1989. V. 263. P. 431.
325. Myllylä R., Kaska D. D., Kivirikko K. I.//Ibid. 1989. V. 263. P. 609.
326. Ziering D. L., Pascal R. A., jr.//J. Amer. Chem. Soc. 1990. V. 112. P. 834.
327. Rajasekharan S., Rajasekharan R., Vaidyanathan C. S.//Arch. Biochem. Biophys. 1990. V. 278. P. 21.
328. Zylstra G. J., Gibson D. T.//J. Biol. Chem. 1989. V. 264. P. 14940.
329. Nakai C., Horiike K., Kuramitsu S. et al.//Ibid. 1990. V. 265. P. 660.
330. Libby R. D., Rotberg N. S., Emerson J. T. et al.//Ibid. 1989. V. 264. P. 15284.
331. Drew M. G. B., Trocha-Grimshaw J., McKillop K. P.//Polyhedron. 1989. V. 8. P. 2513.
332. Kitajima N., Fujisawa K., Moro-oka Y.//Inorg. Chem. 1990. V. 29. P. 357.
333. Labat G., Meunier B.//New J. Chem. 1989. V. 13. P. 801.
334. Labat G., Meunier B.//J. Org. Chem. 1989. V. 54. P. 5008.
335. Sakurai H., Tsuchiya K.//FEBS Lett. 1990. V. 260. P. 109.
336. Taft K. L., Kulawiec R. J., Sarneski J. E., Crabtree R. H.//Tetrahedron Lett. 1989. V. 30. P. 5689.
337. Guillot G., Mulliez E., Leduc P., Chottard J.-C.//Inorg. Chem. 1990. V. 29. P. 577.
338. Nishida Y., Kikuchi H.//Z. Naturforsch. 1989. B. 44b. S. 245.
339. Carrano C. J., Carrano M. W., Sharma K. et al.//Inorg. Chem. 1990. V. 29. P. 1865.
340. Funabiki T., Inoue T., Kojima H. et al.//J. Mol. Catal. 1990. V. 59. P. 367.

Институт химической физики  
им. Н. Н. Семёнова АН СССР, Москва