

УДК 541.127

(C) 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 жидкокристаллического 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.

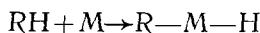
## ОГЛАВЛЕНИЕ

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

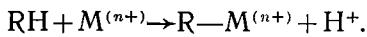
## I. ВВЕДЕНИЕ

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 органический (алкильный, арильный, винильный, этинильный, ацильный и т. п.) радикал. В дальнейшем  $\sigma$ -связь М—С может разрываться; естественно, в каталитических процессах разрыв этой связи обязательен. Расщепление связи С—Н при непосредственном участии иона переходного металла происходит по механизму окислительного присоединения (ОП)

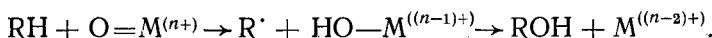


или электрофильного замещения



В случае электрофильного металлирования ароматического ядра реакция протекает в две стадии, причем на первой электрофильная частица присоединяется к арену с образованием интермедиата Уэлланда. 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  $\sigma$ -органильного лиганда в координационную сферу комплекса металла. Образование слабых внутри- или внешнесферных аддуктов алканов с металлокомплексами или  $\pi$ -комплексов ароматических и других ненасыщенных молекул с металлсодержащими фрагментами совсем не обязательно приводит к последующему расщеплению связи C—H; такая координация может быть названа предактивацией C—H-соединения.

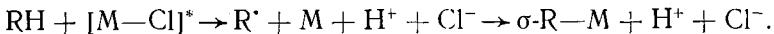
Во вторую группу целесообразно включить реакции, в которых расщепление связи C—H происходит под воздействием комплекса металла, однако ни на одной стадии непосредственно  $\sigma$ -связь C—M не возникает. Функция комплекса металла при этом чаще всего заключается в отрыве от молекулы RH электрона или 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  $P^{\cdot\cdot}Fe^V=O$ ). 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 реагент. 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  $\sigma$ -органильного производного металла, и весь процесс в этом случае попадает в первую группу. По такой схеме может протекать, например, фотохимическое металлирование С—Н-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 гидроксилировать ароматические соединения, была открыта еще в прошлом веке [4], начало исследований активации С—Н-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 С—Н в связанном с металлом через атом азота, фосфора или другого элемента лиганда) 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 Н—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  $Ig(III)$  [18] и  $Ti(II)$  [19] катализируют Н—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 алkenов (см. [22—27]).

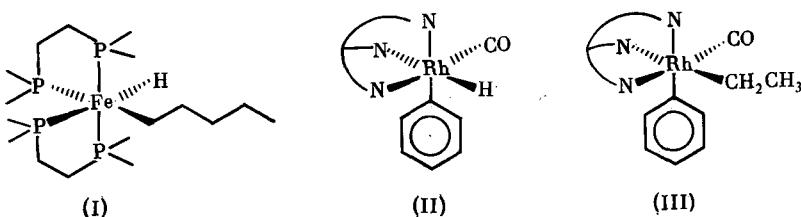
Примеров активации С—Н-связи комплексами металлов в высокой степени окисления с образованием металлоорганических соединений до сих пор известно очень немного. Так,  $PtCl_6^{2-}$  фотохимически дегидрирует алканы и платинирует арены [28], а  $\sigma$ -метильный комплекс  $Lu(III)$  вступает в реакцию обмена с  $^{13}CH_4$  [29]. В конце 80-х годов интенсивность исследований активации связи С—Н 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 Р-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. № 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. № 3—4.

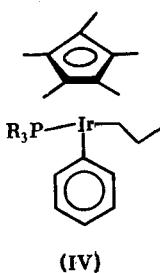
## II. АКТИВАЦИЯ УГЛЕВОДОРОДОВ ПО МЕХАНИЗМУ ОКИСЛИТЕЛЬНОГО ПРИСОЕДИНЕНИЯ

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

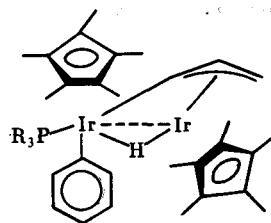
В последние годы открыты и подробно изучены многочисленные реакции ОП компонентов связи С—Н к комплексам металлов по схеме  $RH + ML_n \rightarrow R-ML_n-H$ . В такие реакции вступают алканы, арены, олефины и монозамещенные ацетилены. Часто взаимодействие протекает в растворе при комнатной температуре, 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].



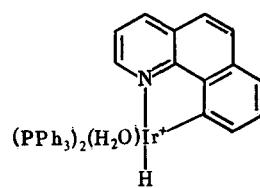
Иногда в результате термической и фотохимической активации могут образовываться различные продукты. Например, если при нагревании раствора карбонилэтиленового комплекса  $[RhHBp_3^*(CO)(C_2H_4)]$ , где  $Pz^*$  — 3,5-диметилпираизол, в бензоле происходит отщепление  $\pi$ -этиленового лиганда и образуется 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  $Cp^*Ir(H)(\eta^3-C_3H_5)$ , где  $Cp^*$  — пентаметилцикlopентадиенил, 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 металлокомплексами по механизму ОП сходным образом. Однако иногда обнаруживаются и различия. Например, при циклометаллировании 7,8-бензохинолина комплексом  $[Li(PPh_3)_2]SbF_6$ , где L — 1,5-циклооктадиен, во влажном  $CH_2Cl_2$  образуется соединение (VI) [56], в то время как при протекании аналогичной реакции с 8-метихинолином связь С—Н в метильной группе не расщепляется, а происходит лишь координация атома Ir с атомом N и группой  $CH_3$ .



(IV)

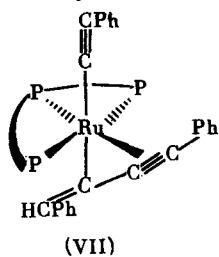


(V)

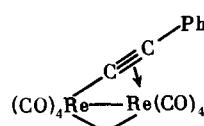


(VI)

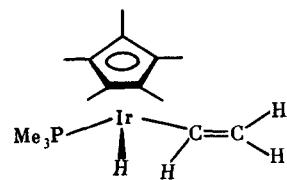
Комплексы легко расщепляют связь C—H в ацетиlenaх, причем частоты молекулы ацетиленов вступают также и в другие превращения. Так, взаимодействие RuH<sub>4</sub>(Cytpp), где Cytpp = PhP[(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>P(C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>, с избытком фенилацетиленов дает (VII) [57]. Облучение раствора фенилацетиленов и Re<sub>2</sub>(CO)<sub>10</sub> в эфире приводит к биядерному гидридному производному (VIII) [58].



(VII)



(VIII)



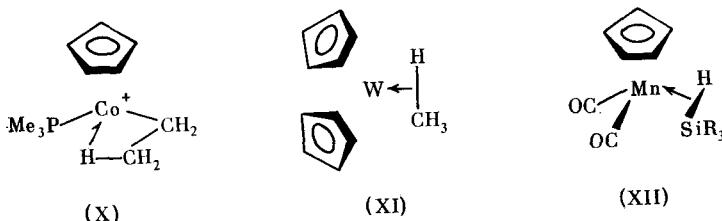
(IX)

Известны относительно немногочисленные примеры ОП этиленов по связи C—H. В результате термолиза циклогексилгидридного комплекса Cp\*Ir(PMe<sub>3</sub>)(H)(C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>) в растворе циклогексана в присутствии этилена образуются продукт внедрения в связь C—H (IX) и  $\pi$ -этиленовый комплекс Cp\*Ir(PMe<sub>3</sub>)(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>) [59]. Наконец, компоненты C—H-связи в аллильном положении также способны окислительно присоединяться к комплексам металлов: облучение раствора  $\pi$ -пропенового производного Cp\*Re(CO)(CH<sub>2</sub>CHCH<sub>3</sub>) дает  $\eta^3$ -аллилгидридный комплекс Cp\*Re(CO)··(H)( $\eta^3$ -CH<sub>2</sub>CHCH<sub>2</sub>) [60].

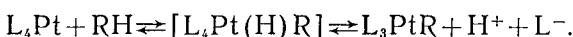
## 2. Механизм реакции

Расщеплению связи C—H 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 C—H с атомом металла комплекса (агостическая связь C—H—M) [61, 65]. Такая связь имеется, например, в комплексе (X) [66]. Исследование кинетики восстановительного отщепления молекулы CH<sub>4</sub> от комплексов Cp<sub>2</sub>\*W(CH<sub>3</sub>)H [67] или Cp<sub>2</sub>W(CH<sub>3</sub>)H [68] позволило выявить промежуточное образование « $\sigma$ -комплекса» метана (XI). Существование аналогичного интермедиата постулировано в реакции отщепления CH<sub>4</sub> от метилгидридного производного Re [69]. Можно считать, что  $\sigma$ -комpleксы алканов возникают в процессе осуществления реакции ОП, приводящей к образованию алкилгидридов. В моделирующей такой процесс фотохимической реакции расщепления связи Si—H комплексом CpMn(CO)<sub>3</sub> первой стадией может быть вытеснение одного лиганда CO лигандом R<sub>3</sub>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 комплексе.

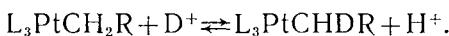
се. Взаимодействие связи С—Н с металлокомплексом может осуществляться через посредство лиганда. Так, методом рентгеноструктурного анализа установлено взаимодействие С—Н...О=Re в оксокомплексе рения [73]. Применение метода ЯМР позволило обнаружить короткоживущие аддукты *bis*-[гидро-*трист*-(пиразолил)борато]cobальта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



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]):

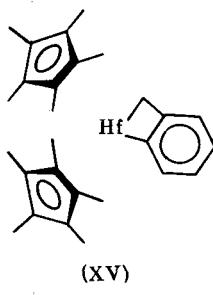
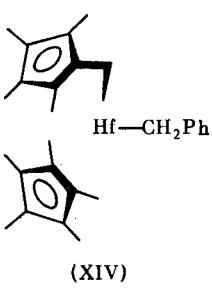
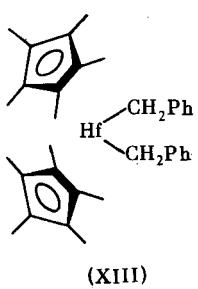


При повороте алкильной группы R в координационной сфере заметно усиливаются нуклеофильные свойства атома углерода, что должно облегчать электрофильную атаку на него катиона дейтерия D<sup>+</sup>



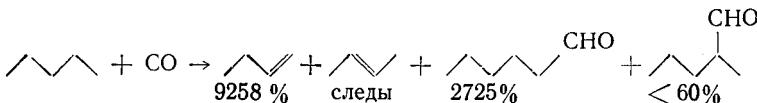
Синхронно с приближением  $D^+$  происходит поворот алкильной группы и образуется агостическая связь C—H—Pt. Поскольку очевидно, что в алкильном радикале R до его отщепления от Pt несколько атомов H могут заместиться на D, предложенный механизм хорошо объясняет множественный характер H-D-обмена в присутствии 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 металлизирования (XV) [82]. Реакция протекает в несколько стадий, причем был выделен промежуточный комплекс (XIV). Введение в фенильное ядро различных заместителей практически не сказывается на скорости металлизирования, что позволило авторам [82] рассматривать превращение (XIV)→(XV) не как типичное электрофильное металлизирование 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 Н-Д-обмен в аллильном положении алканов с  $\text{CD}_3\text{COOD}$  [83]. Предполагают, что обмен проходит с обратимым промежуточным образованием  $\pi$ -алкенового комплекса  $\text{Pd}(\text{II})$  и его превращением в  $\pi$ -аллилгидридное производное  $\text{Pd}(\text{IV})$ . Описан Н-Д-обмен в алкилсилах, катализируемый комплексом Os [84]. Комpleксы металлов дегидрируют алканы до алканов: 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  $C_{11}$ , а нонен-1 вовсе не обнаруживается [90]. Облучение светом раствора  $RhCl(CO)(PBu_3)_2$  в пентане в присутствии циклогексилизоцианида приводит к получению иминов с небольшим выходом [91]. Наконец, в тех же условиях удается силировать арены триэтилсиланом или гексаметилдисиланом [92]. Следует отметить, что при фотосенсибилизации ртутью из циклогексана и метанола образуются дициклогексан, циклогексилкарбинол и этиленгликоль [93].

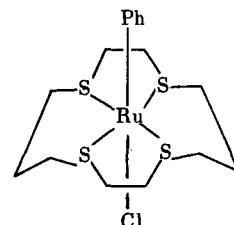
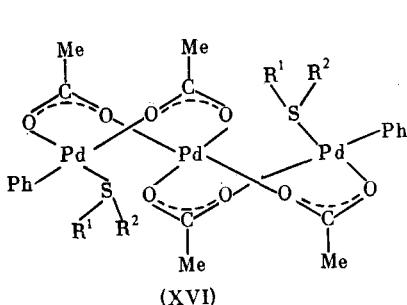
Была исследована кинетика «гидрометилирования ацетилена метаном» в присутствии никельорганических катализаторов [94]. Использование в аналогичной системе  $^{13}\text{CH}_4$  позволило показать, что образование пропена идет по меньшей мере по двум маршрутам, причем вклад маршрута, в котором участвует метан, составляет лишь  $\sim 20\%$  [95]. Вместе с тем подробное исследование «гидрометилирования ацетилена метаном» в присутствии Pt(bipy)Cl<sub>2</sub> в диметилформамиде показало, что продукты превращений смеси  $^{13}\text{CH}_4$  и C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> не содержат  $^{13}\text{C}$  и по составу и количественному выходу не отличаются от продуктов превращения чистого C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> [95].

### III. РЕАКЦИИ УГЛЕВОДОРОДОВ С СОЕДИНЕНИЯМИ ВЫСОКОВАЛЕНТНЫХ МЕТАЛЛОВ

Если взаимодействие C—H-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 металлирование связи C—H

В последние годы электрофильное замещение комплексами атома водорода в ароматическом ряду подробно изучалось на примере реакций циклометаллации 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 биарилов (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 тиокраунэфирам в присутствии  $\text{Al}_2(\text{CH}_3)_6$  при нагревании в бензоле образует фенильное производное (XVII) [106].



(XVII)

Получаемые путем металлирования 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 биарилов и производных Pt(II) [107]. Металлирование 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 ( $\lambda = 365 \text{ nm}$ ), 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  $\text{Pd}$  и  $\text{CH}_3\text{OOC}\text{CCF}_3$ , с выходом более 60% в расчете на  $\text{Pd}(\text{II})$  [116, 117]. Предполагают, что продукт образуется при атаке молекулой растворителя на возникающий в результате электрофильного замещения  $\sigma$ -метильный комплекс  $\text{Pd}(\text{II})$ . В этих условиях арены активируются гораздо легче: трифтормасляная группа замещает водород в ядре *n*-ксилола более чем в 50 раз быстрее, чем в метильной группе. Окисление алканов кислородом в водных растворах солей  $\text{Hg}(\text{II})$  при УФ-облучении включает, как предполагают [118], промежуточное образование [в результате электрофильной атаки  $\text{Hg}(\text{II})^*$  на RH] алкилрутных соединений, однако для полного доказательства требуются дополнительные исследования. Также не доказано промежуточное образование  $\sigma$ -алкильных комплексов  $\text{Pt}(\text{IV})$  при фотохимическом дегидрировании *n*-гексана до  $\pi$ -гексенового комплекса  $\text{Pt}(\text{II})$  (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  $\text{Pt}(\text{IV})$  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 оксокомpleксы, способные окисгенировать углеводороды:  $[\text{Ru}^{VI}\text{L}_2(\text{O})_2]^{2+}$  ( $\text{L}$  — 6,6'-дихлорбипиридил) [122] и  $[\text{Os}^{VI}(\text{CN})_4(\text{O})_2]^{2-}$  [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  $\text{Pd}$  [129] и Cr [130], способны стехиометрически окисгенировать 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 окисгенирование субстрата оксосоединением, которое регенерируется при взаимодействии с  $\text{ROOH}$ . Альтернативным механизмом может являться образование радикалов  $\text{HO}^\cdot$  при действии комплекса на  $\text{ROOH}$ . Так протекает гидроксилирование бензола системой  $\text{H}_2\text{O}_2$ — $\text{Fe}(\text{III})$  [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



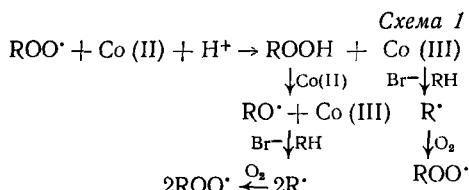
который затем гидроксилирует алкан.

Алканы, растворенные в CH<sub>3</sub>CN, при облучении их в анаэробных условиях под действием гетерополикислот претерпевают превращение в алкены, димеры, N-алкилацетамиды, алкилметилкетоны, а также H<sub>2</sub> [140, 141]. Реакция начинается с переноса электрона или атома H от RH на фотовозбужденную частицу полиоксометаллата. Образовавшийся радикал R<sup>·</sup> превращается в алкан или взаимодействует с молекулой растворителя. Восстановленная частица оксокоединения под действием Pt(O) реокисляется, выделяя H<sub>2</sub>. Использование в темновых реакциях, катализируемых гетерополикислотами, системы ROOH—CCl<sub>4</sub> (или CBr<sub>4</sub>) вызывает галогенирование алкана, а при взаимодействии алканов с системой ROOH—C(NO<sub>2</sub>)<sub>4</sub> образуются нитроалканы [142].

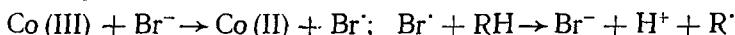
#### IV. ОКИСЛЕНИЕ НАСЫЩЕННЫХ И АЛКИЛАРОМАТИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ КИСЛОРОДОМ

##### 1. Инициирование процесса окисгенирования 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<sup>3+</sup>+RH→M<sup>2+</sup>+R<sup>·</sup>+H<sup>+</sup>, после чего R<sup>·</sup> быстро взаимодействует с кислородом: R<sup>·</sup>+O<sub>2</sub>→ROO<sup>·</sup>. Продолжение цепи осуществляется по реакции ROO<sup>·</sup>+RH→ROOH+R<sup>·</sup>. 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 «cobальт-бромидном катализе» окисления углеводородов [144, 145] в результате взаимодействия одного радикала ROO<sup>·</sup> 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<sup>·</sup>, как было показано на примере окисления *n*-нитроэтилбензола при 140°С в присутствии Mn(OOCCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> [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<sup>+</sup> дает радикалы HO<sup>·</sup>(2Cu<sup>+</sup>+O<sub>2</sub>+2H<sup>+</sup>→2Cu<sup>2+</sup>+H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>; Cu<sup>+</sup>+H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>+H<sup>+</sup>→Cu<sup>2+</sup>+HO<sup>·</sup>+H<sub>2</sub>O), гидроксилирующие далее бензол в гидрохинон. Восстановление образующейся Cu(II) может осуществляться электрохимически [147]. Взаимодействие O<sub>2</sub> с комплексом меди(I)

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

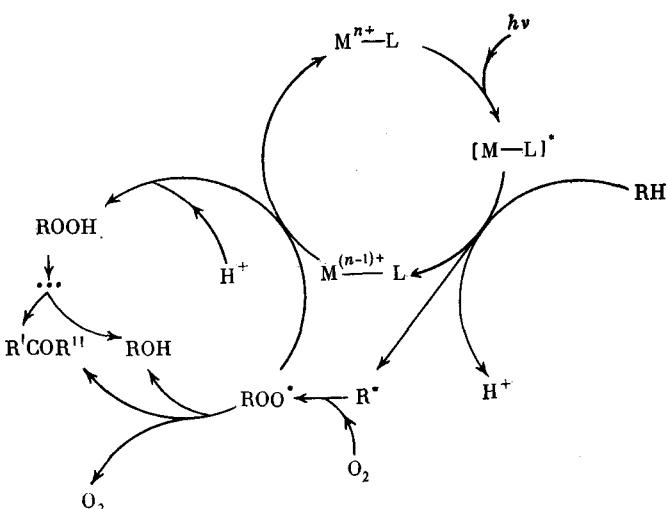
## 2. Фотокаталитическое жидкофазное оксигенирование

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  $\text{Cr}_4\text{O}_9^{2-}$  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 Н из RH к кислородному лиганду), представлен на схеме 2.

Схема 2

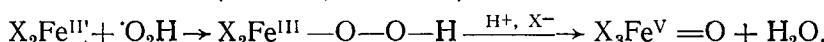


Однако на самом деле механизм, по крайней мере при использовании галогенидов, по-видимому, сложнее. Так, фотооксигенирование алканов, катализируемое комплексом  $\text{AuCl}_4^-$ , протекает с индукционным периодом (который оказался особенно велик в случае бромидов  $\text{CuBr}_2$ ,  $\text{FeBr}_3$

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  $\text{Py}_4\text{FeCl}_2$  (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 P-450. Вместе с тем в окислении алканов системой Gif активную роль играет оксеноидная частица  $\text{Fe}^{\text{V}}=\text{O}$ , внедряющаяся в связь C—H ( $\text{X}=\text{OH}, \text{OCOCH}_3$ ):



Таким образом, по мнению авторов работы [167], в которой приводятся свидетельства образования такой частицы, система Gif может рассматриваться как модель цитохрома P-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 пиридинина [169].

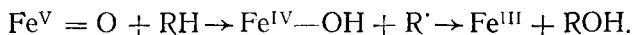
## V. БИОЛОГИЧЕСКОЕ ОКИСЛЕНИЕ И ЕГО ХИМИЧЕСКИЕ МОДЕЛИ

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 *цикло-1,2-дигидроксциклогексадиен-3,5* [173]. Клетки высших животных и человека также способны окислять соединения, содержащие связи C—H, причем гидроксилирование протекает с непременным участием восстановителя, когда из двух атомов молекулы  $\text{O}_2$  один внедряется в связь C—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 P-450

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

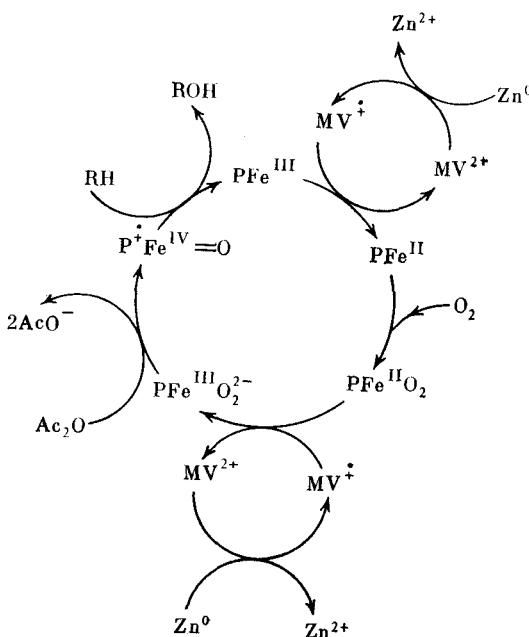
дины и жирные кислоты) [176—178]. Активный центр фермента включает гемовое железо (ион которого образует комплекс с порфирином). Под действием  $O_2$  и восстановителя в активном центре возникает фрагмент  $Fe^V=O$ , окисляющий алкан по схеме



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 ангирид, показан на схеме 3 [189].

Схема 3

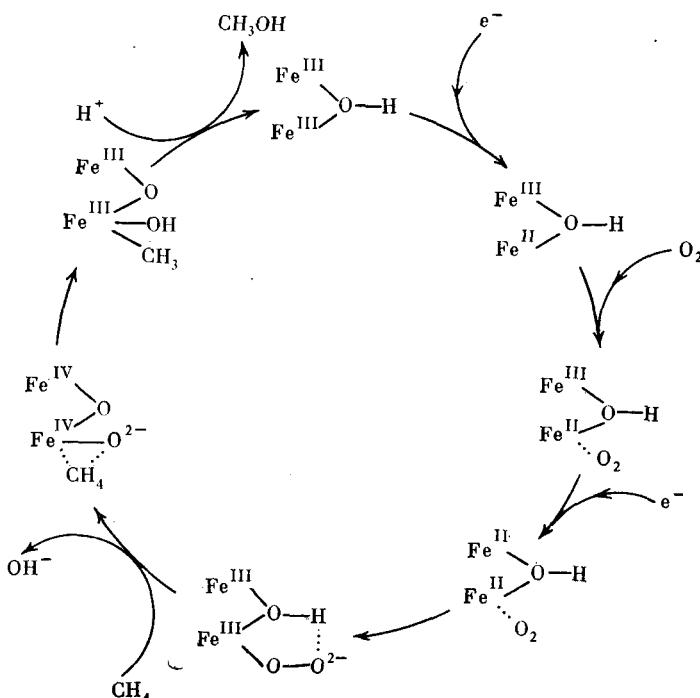


Вместо пары  $O_2$ —восстановитель можно использовать оксосоединения, содержащие уже частично восстановленный атом кислорода:  $PhIO$  [190],  $H_2O_2$  [191—193],  $NaOCl$  [194, 195],  $KHSO_5$  [196],  $XeO_3$  [197]. Отметим, что при окислении алканов в присутствии цитохрома P-450 или его моделей 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  $\alpha$ -никотиновой кислоты (окисление  $PhIO$ ) [199, 200],  $Fe(ClO_4)_2$  (окисление пероксибензоатами) [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 метанмонооксигеназа (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 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 биядерный  $\mu$ -оксокомплекс Fe, O<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub>COOH и Zn [208]; кластер Mn<sub>3-4</sub>O<sub>1-2</sub>Py<sub>x</sub>RCOO<sub>y</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>4</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-связи. 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 Уденфранда, 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  $\text{O}_2$  гидроксилировать 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 гидроксилированием 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 пирокатехазы 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. Бисцикlopентадиенилгидридные 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  $[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{IrH}_2]_3 \cdot \cdot \text{PW}_{12}\text{O}_{40}$  активирует связи C—H в аренах, алканах и алильных группировках [222]. Метильная группа заместителя в рутенийсодержащем кластере окислительно присоединяется к рутениевому центру [223]. При фотолизе комплекса  $\text{Cp}^*\text{Ir}(\text{CO})\text{H}_2$  в матрице метана при 12 К наблюдается окислительное присоединение метана [224]. В присутствии силана комплекс  $\text{Cp}_2\text{Ta}(\text{CH}_3)(\text{PMc}_3)$  реагирует с бензолом при фотолизе (350 нм) или при нагревании ( $100^\circ\text{C}$ ) с образованием метана и соединения  $\text{Cp}_2\text{Ta}(\text{C}_6\text{H}_5)(\text{PMc}_3)$  [225]. Силаны R<sub>3</sub>SiH реагируют с гидридом ReH<sub>7</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, в результате чего расщепляется связь Si—H и образуются производное ReH<sub>6</sub>(SiR<sub>3</sub>)(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub> и H<sub>2</sub> [226]. В работе [227] удалось наблюдать образование  $\eta^2$ -аренового комплекса с частицей  $\text{Cp}^*\text{Rh}(\text{PMc}_3)$ , который может переходить в арилгидрид  $\text{Cp}^*\text{Rh}(\text{PMc}_3) \cdot \cdot (\text{H})\text{Ag}$ . Описана функционализация соединений, содержащих связи C—H, путем внедрения изонитрильной группировки. В этой реакции участвуют комплексы  $\text{Cp}^*\text{ML}_2$  [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  $\text{RhCl}(\text{CO})(\text{PMc}_3)_2$  образуются 1,1-дизамещенные этены. Так, реакция  $\mu$ -гексана с фенилакцептиленом 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 фосфиногидридными комплексами молибдена  $\text{MoH}_4(\text{PMcPh}_2)_4$  [231]. Циклоалканы могут быть дегидрированы в мягких условиях в присутствии комплексов металлов VIII группы и губчатого активного урана U\* [232]. При взаимодействии комплексов  $(\text{Me}_3\text{P})_3\text{RhCH}_3$  с бензолом или толуолом при  $70^\circ\text{C}$  образуются произ-

водные  $(Me_3P)_3RhAr$  [233]. Реакции радикальной частицы тетрамезитилпорфиринатного комплекса родия  $TMPRh$  с метаном в растворе бензола дает комплексы  $TMPRhMe$  и  $TMPRhH$  [234]. Образующиеся при соконденсации арилгалогенидов и магния из газовой фазы магнийорганические соединения состава  $C_6H_5Mg_nX$  ( $n=2-4$ , 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 *тетракис*-(трифенилfosфин)гидридонеопентиосмием(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 трифтормукусной 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 трифтормацетатом  $Co(III)$  с выходом метилтрифтормацетата  $90 \pm 10\%$  в расчете на  $Co(III)$  [245]. В присутствии ацетата палладия(II) циклогексан и другие алканы карбонилируются 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 трифтормацетата 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 алкилтрифтормацетат и кетон (или фенилтрифтормацетат). 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°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-гидроксилирование  $N$ -бензоил-2-метиламилина триметиламиноксидом проходит в присутствии соли  $\text{Cu(II)}$ ; промежуточно образуется производное  $\text{Cu(III)}$  [261]. Добавки солей железа(III) повышают квантовые выходы продуктов фотогидроксилирования 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 инициируемому цепному радикальному окислению алканов в жидкой фазе [266—269], а также кобальт-бромидному катализу [270]. Триядерный карбоксилатный комплекс ртутия 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 окисгирование алканов и алкиларomaticских 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 гидроксилирование бензола дикислородом в присутствии  $\text{FeCl}_3$ , пирокатехина и пиридина в ацетонитриле [277]. Наконец, оказалось, что метан функционализируется кросс-димеризацией с метanolом в инициируемой 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  $\text{Gif}$  [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 никелиновой кислотой и дикислород [286] или пероксид водорода [287]. Такие системы могут рассматриваться как модели оксигеназ. В работе [288] обсуждается механизм гидроксилирования 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 Р-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 азидопорфиринатные и другие комплексы  $\text{Cr(III)}$ ,  $\text{Mn(III)}$  и  $\text{Fe(III)}$  катализируют селективное гидроксилирование алканов при низких температурах молекулярным кислородом в отсутствие восстановителя [307—309]. Предложена полностью неорганическая модель цитохрома Р-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-диметилциклогептана [315] и этана [316], катализируемое ММО. Субстратная специфичность в окислении растворимой формой этого фермента, выделенной из *Methyloccoccus capsulatus*, подробно обсуждается в работе [317]. Интересно, что гидроксилирование метана с участием *Methylosinus trichosporium*, приводящее к образованию метанола, наблюдается лишь при обработке микроорганизмов циклогептаном [318]. Биядерный комплекс железа с мостиковыми оксокомплексами может служить структурной моделью ММО [319].

В работах [320, 321] предложены фотохимические модели монооксигеназного окисления дикислорода, причем роль света заключается в возбуждении сенсибилизатора, способного генерировать восстановительную компоненту, необходимую в реакции. Обсуждаются реакции биометического 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 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 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  $[Mn_4O_2(OCCPh_3)_6(H_2O)_2]$  катализирует окисление алканов алкилгидропероксидом или иодозобензолом [336]. В присутствии азотистого основания в комплексах железа с бисимидаэтилметаном 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]. Комpleксы  $V_2W_4O_{19}^{4-}$ ,  $V_{10}O_{28}^{6-}$  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 Хюкеля 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., Dubbeck 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. Fujisawa 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., Замащиков 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. Ениколопян Н. С., Гюлумян Х. Р., Григорян Э. А.//Там же. 1979. Т. 249. С. 1980.
21. Шульпин Г. Б., Розенберг Л. П., Шибаева Р. П., Шилов А. Е.//Кинетика и катализ. 1979. Т. 20. С. 1570.
22. Baudry D., Ephritikhine M., Felkin H.//J. Chem. Soc. Chem. Communns. 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. Communns. 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. Communns. 1983. P. 41.
32. Шилов А. Е., Шульпин Г. Б.//Успехи химии. 1987. Т. 56. С. 754.
33. Артамкина Г. А., Белецкая И. П.//Журн. Всесоюз. хим. о-ва им. Д. И. Менделеева. 1986. Т. 31. С. 196.
34. Катализ в С<sub>1</sub>-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.//Металлоорган. химия. 1988. Т. 1. С. 994.
40. Соловейчик Г. Л.//Там же. 1988. Т. 1. С. 729.
41. Трифонов А. А., Бондарев 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. Maxaev B. D., 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. Баерий 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. Moussiev 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. Communns. 1988. P. 1511.
54. Ghosh C. K., Graham W. A. G.//J. Amer. Chem. 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.//Металлоорган. химия. 1988. Т. 1. С. 945.
59. Stuttland 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. Гинзбуре А. Г., Багатурьянц А. А.//Металлоорган. 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. A., Hoff C. D.//J. Amer. Chem. Soc. 1989. V. 111. P. 3627.
65. Гинзбуре 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. Локшин В. Б., Гринвальд И. И.//Металлоорган. 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. Communns. 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., Кущ Л. А., Кущ 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. Ogawa F., Yamagami 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.//*Металлоорган. химия.* 1989. Т. 2. С. 1301.
108. Низова Г. В., Шульпин Г. Б.//*Там же.* 1990. Т. 3. С. 463.
109. Gourson 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., Мирошниченко Н. А.//*Кинетика и катализ.* 1987. Т. 28. С. 187.
119. Митченко С. А., Замащиков 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. Communns.* 1987. P. 1376.
123. Yam 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. Daire E., Mimoun H., Saussine L.//*Nouv. J. Chem.* 1984. V. 8. P. 271.
131. Глушакова В. Н., Скородумова Н. А., Грязина 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. Communns.* 1988. P. 1406.

136. Moiseev I. I., Gekhman A. E., Shishkin D. I.//*New J. Chem.* 1989. V. 13. P. 683.  
 137. Мoiseeva Н. И., Гехман А. Е., Блюмберг Э. А., Moiseev И. И.//Кинетика и катализ. 1988. Т. 29. С. 970.  
 138. Карабанов 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., Шахтахтинский 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-Raqab 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. Bacicocchi 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., Кущ 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., Chenchaiah 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., Скуратов Ю. И.//Успехи химии. 1989. Т. 58. С. 234.  
 175. Shilov A. E.//*J. Mol. Catal.* 1988. V. 47. P. 351.  
 176. Freitz 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. Карапсевич 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. Communns.* 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., Morville A.//*J. Chem. Soc. Chem. Communns.* 1989. P. 421.
204. Shimoda M., Ono M., Okura I.//*J. Mol. Catal.* 1989. V. 52. P. L37.
205. Акентьевна 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. Communns.* 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. Communns.* 1989. P. 447.
218. Куликова В. С., Хенкин А. М., Шилов А. Е.//*Кинетика и катализ.* 1988. Т. 29. С. 1278.
219. Матевосян С. Р., Уткин Н. Б., Безбородов А. М.//*Биохимия.* 1989. Т. 54. С. 1394.
220. Сахаров А. М., Муминов Я. В., Скибиди 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. Communns.* 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., Hessell E. T.//*New J. Chem.* 1989. V. 13. P. 725.
229. Jones W. D., Hessell E. T.//*Organometallics.* 1990. V. 9. P. 718.
230. Tokunaga Y., Sakakura T., Tanaka M.//*Mol. Catal.* 1989. V. 56. P. 305.
231. Пивоваров А. П., Ноффе 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., Muettterties 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. P. 5471.
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. Communns.* 1989. P. 1324.
257. Muzart J.//*Synth. Communns.* 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. Communns.* 1990. P. 566.
262. Sedlák P., Luňák S., Brodilová J., Lederer P.//*React. Kinet. Catal. Lett.* 1989. V. 39. P. 249.
263. Luňák S., Sedlák 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., Олейда 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 ССРР.* 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. Communns.* 1990. P. 250.
272. Wagnerová D. M., Mach I., Luňák S., Veprén-Siška J.//*Collect. Chech. Chem. Communns.* 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., Sohkowiak A., Jeon S., Sawyer D. T.//*Ibid.* 1990. V. 112. P. 879.
287. Sheu C., Richert S. A., Cofré 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. *Methylotropy 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. Communns.* 1990. V. 168. P. 206.
294. Postlind H.//*Ibid.* 1990. V. 168. P. 261.
295. Ремизов В. А., Арчаков А. И., Калякин 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., Соловьев 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. Communns* 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. Communns.* 1989. P. 1187.

308. *Ellis P. E., jr., Lyons J. E.*//*Ibid.* 1989. V. 1189.  
 309. *Ellis P. E., jr., Lyons J. E.*//*Ibid.* 1989. V. 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. Communns.* 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. *Maglizzzo 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