

У С П Е Х И Х И М И И

Г. XXXV

1966 г.

Вып. 8

УДК 547.24 : 547.438

НОВОЕ В ОБЛАСТИ ИССЛЕДОВАНИЯ ОКИСЛЕНИЯ МЕТАЛЛООРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

T. Г. Брилкина и В. А. Шушунов

ОГЛАВЛЕНИЕ

1. Введение	1430
2. Окисление металлоорганических соединений кислородом	1430
3. Окисление металлоорганических соединений перекисями	1438

I. ВВЕДЕНИЕ

Химия металлоорганических соединений имеет более чем столетнюю историю. Еще в середине прошлого века были синтезированы некоторые органические соединения цинка^{1, 2}, бора^{3, 4}, свинца⁵ и олова^{6, 7}.

В настоящее время разработан ряд методов синтеза, позволяющий получать разнообразные органические соединения того или иного металла, в том числе органические соединения, содержащие несколько атомов различных металлов.

Исследованию свойств и реакций металлоорганических соединений уделялось и уделяется очень большое внимание, потому что такие соединения и их реакции представляют большой интерес как теоретического, так и прикладного характера. Одной из наиболее важных реакций металлоорганических соединений является реакция окисления их кислородом и перекисями. Хорошо известно, что некоторые металлоорганические соединения, например, соединения магния, цинка и бора чрезвычайно легко окисляются кислородом, однако систематические исследования в этом направлении начали проводить в последние десять лет.

В ряде недавно выполненных исследований⁸⁻¹⁵ было убедительно доказано, что реакция металлоорганических соединений с кислородом сопровождается образованием металлоорганических перекисей, которые в дальнейшем претерпевают те или иные быстро протекающие превращения, в том числе взаимодействие с исходными металлоорганическими соединениями. В связи с этим возникла необходимость проведения исследования реакций металлоорганических соединений с различными перекисями.

Систематические работы по изучению реакции металлоорганических соединений с кислородом и перекисями успешно проводятся как в СССР, так и за границей. Из таких работ особенно отчетливо выделяются исследования Г. А. Разуваева, характеризующиеся широтой охвата соответствующей области химии металлоорганических соединений, последовательностью и полнотой исследования.

2. ОКИСЛЕНИЕ МЕТАЛЛООРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ КИСЛОРОДОМ

Металлоорганические соединения чрезвычайно сильно отличаются по своему отношению к кислороду. В то время как органические соединения щелочных и щелочноземельных металлов, а также цинка, кадмия, бора, алюминия и титана часто самовоспламеняются уже при комнатной температуре, органические производные германия, олова и свинца

в обычных условиях обладают высокой устойчивостью по отношению к кислороду; кремнийорганические соединения крайне медленно окисляются кислородом даже при повышенной температуре.

Не подлежит сомнению, что на реакционную способность большое влияние оказывает энергия связей металл-углерод и металл-кислород, а также электронная структура атомов металлов в металлоорганических соединениях. В реакциях таких соединений с кислородом существенную роль могут играть также образование неорганических и органических перекисей, различных комплексов и ассоциатов, температура и природа растворителя.

В настоящее время не представляется возможным построить строго обоснованную единую схему механизма реакции окисления кислородом любых металлоорганических соединений. Это обусловлено главным образом тем, что в литературе отсутствуют данные, количественно характеризующие влияние указанных выше факторов на скорость взаимодействия металлоорганических соединений с кислородом. Так, например, энергия связи металл-углерод известна лишь для очень небольшого числа соединений¹⁶. Однако, несмотря на эти трудности, целесообразно обобщить полученные многими исследователями обширные сведения, касающиеся окисления металлоорганических соединений кислородом, и попытаться обнаружить характерные особенности механизма этих реакций. До сих пор такая задача никем не ставилась, хотя в некоторых работах^{17, 18} рассматривается механизм окисления кислородом органических соединений некоторых, главным образом щелочных металлов.

Окисление металлоорганических соединений кислородом — сложный процесс, состоящий из нескольких элементарных стадий химического превращения, число которых зависит от конкретных условий проведения реакции. В зависимости от этих условий может происходить образование тех или иных промежуточных или конечных стабильных продуктов химического превращения металлоорганических соединений.

Целесообразно рассмотреть сначала окисление кислородом таких металлоорганических соединений, которые очень легко вступают в эту реакцию уже при комнатной или даже при более низкой температуре. Наиболее характерной особенностью этой группы соединений является то, что образование металлоорганических перекисей происходит значительно быстрее, чем их дальнейшее превращение. Такое соотношение скоростей образования и разложения металлоорганических перекисей дает возможность использовать реакцию металлоорганических соединений с кислородом для получения тех или иных органических перекисных соединений, что представляет интерес для препаративной химии.

Предполагается^{14, 19-21}, что первым элементарным актом в реакции металлоорганических соединений с кислородом является образование кислородсодержащего комплекса:



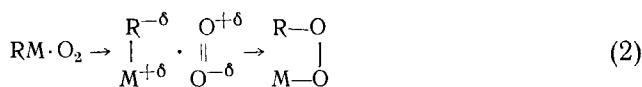
Здесь М — атом одновалентного металла, R — алкил или арил.

Предположение об образовании кислородсодержащего комплекса металлоорганических соединений в значительной степени может быть обосновано тем, что органические соединения многих металлов образуют прочные комплексы с эфирами, аминами и некоторыми другими соединениями. Более того, во многих случаях образуются очень прочные комплексы, состоящие из органических соединений двух различных металлов.

Степень прочности образующегося по реакции (1) комплекса безусловно зависит от ряда причин и, прежде всего, от природы исходных металлоорганических соединений. Возможно, что при соответствующих ус-

ловиях такие комплексы будут довольно устойчивыми, и их диссоциация на исходные продукты будет происходить медленно, а поэтому тем или иным методом их существование может быть доказано. Несколько лет назад была сделана попытка экспериментально подтвердить образование такого комплекса при окислении три-*n*-бутилбора кислородом²⁰. Полученные результаты позволили сделать однозначный вывод о наличии в реакционной смеси прочного комплекса $(C_4H_9)_3B \cdot O_2$. Однако при более тщательном проведении эксперимента другими исследователями²² было убедительно доказано, что результаты работы²⁰ не воспроизводятся, и, следовательно, они ошибочны. При внимательном рассмотрении результатов, полученных другими учеными при исследовании окисления бороганических соединений кислородом, можно прийти к выводу, что в этой реакции образуется лишь неустойчивый кислородсодержащий комплекс.

Образующийся комплекс может далее перегруппировываться с образованием соответствующей металлоорганической перекиси¹⁷:



Точно так же происходит перегруппировка в металлоорганических соединениях двух- и трехвалентных металлов:



Аналогичным образом можно представить дальнейшее окисление $RMOOR$, R_2MOOR и $RM(OOR)_2$ с образованием, соответственно $M(OOR)_2$, $RM(OOR)_2$ и $M(OOR)_3$.

Образование металлоорганических перекисей было обнаружено при окислении кислородом многих металлоорганических соединений. Еще в 1890 г. было установлено, что реакция диэтилцинка с кислородом сопровождалась образованием перекисного соединения предположительного состава $C_2H_5ZnOOC_2H_5$ ²³. Однако с полной уверенностью можно сказать, что в этом случае образовалось не металлоорганическое перекисное соединение, а перекись диэтилового эфира, использованного в качестве растворителя.

Окисление кислородом алкильных производных щелочных и щелочноzemельных металлов, а также цинка, бора и алюминия в ряде случаев может быть проведено таким образом, что выход образовавшихся металлоорганических перекисей достигает 70—90%^{10, 11}. Это дает возможность использовать реакцию металлоорганических соединений с кислородом для получения алкильных гидроперекисей, выделяемых из реакционной смеси после гидролиза металлоорганических перекисей. Такой метод иногда имеет значительные преимущества перед другими методами синтеза алкильных гидроперекисей.

В зависимости от условий окисления образовавшиеся металлоорганические перекиси могут претерпевать в дальнейшем различные превращения. Это прежде всего взаимодействие с исходным металлоорганическим соединением, приводящее к образованию алкоголята:



Аналогично протекает превращение органических производных двух- и трехвалентных металлов.

Наряду с межмолекулярным превращением металлоорганических перекисей может происходить также их внутримолекулярное превращение:



Далее необходимо отметить возможность взаимодействия металлоорганических перекисей с промежуточными или конечными продуктами их превращения. Реакция в этом случае сопровождается разрывом связей углерод-углерод или углерод-водород.

Наконец, имеется вполне определенная вероятность взаимодействия металлоорганических перекисей с растворителем.

Таким образом, высокий выход металлоорганических перекисей, образующихся при окислении металлоорганических соединений кислородом, может быть достигнут лишь при определенных условиях проведения реакции (низкая температура, низкая концентрация окисляемых металлоорганических соединений и относительно высокая концентрация кислорода в растворе). Эти условия необходимы для того, чтобы скорость образования металлоорганических перекисей значительно превышала скорость ее превращения по тому или иному пути.

Выяснению закономерностей окисления металлоорганических соединений кислородом во многом могли бы способствовать кинетические исследования этой реакции. Однако такие исследования весьма немногочисленны и поэтому о механизме взаимодействия металлоорганических соединений с кислородом приходится судить лишь по результатам работ, в которых указан выход соответствующих соединений, образовавшихся при определенных условиях проведения реакции. Без сомнения, такие данные в ряде случаев недостаточно надежны, так как некоторые продукты окисления металлоорганических соединений кислородом, например, металлоорганические перекиси, являются неустойчивыми соединениями, и их выход зависит от продолжительности опыта.

Образование металлоорганических перекисей при взаимодействии алкильных производных металлов с кислородом доказано многими авторами, хотя в подавляющем большинстве случаев такие перекисные соединения не были выделены из реакционной смеси. Иначе обстоит дело при окислении кислородом арильных производных металлов. В этом случае были предприняты попытки обнаружить образовавшиеся при окислении соответствующих металлоорганических соединений гидроперекиси или перекиси, содержащие перекисную группу, связанную непосредственно с ароматическим радикалом^{10, 24}. Однако определенных результатов при этом не было получено. Было найдено, что при окислении фенилмагнийгалогенидов, *p*-бромфенилмагнийбромида и мезитилмагнийбромида кислородом при -75° в серном эфире образуются перекисные соединения, выход которых составляет 1—9% от рассчитанного количества¹⁰. Однако эти соединения не были выделены из реакционной смеси и идентифицированы, а их наличие было установлено лишь методом иодометрического титрования.

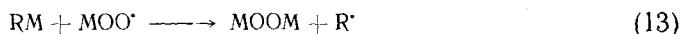
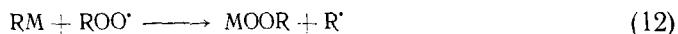
В другой работе²⁴ было проведено более тщательное исследование окисления арильных соединений лития и магния. Было установлено, что реакция фенилмагнийгалогенидов с кислородом в серном эфире даже при -120° протекает с образованием только неперекисных соединений. Окисление 9-антраниллития в сильно разбавленном растворе при -75° сопровождалось образованием перекисных соединений, после гидролиза

которых было найдено 9,6 мол. % перекиси водорода и 14 мол. % неидентифицированной органической перекиси. Окисление антраксилмагнийбромида кислородом приводило к образованию перекисных соединений, гидролиз которых давал только перекись водорода (12,5 мол. %)²⁴.

Таким образом, результаты цитированных работ не однозначны, что отмечают и сами авторы. Можно предположить, что образовавшиеся перекисные соединения являются продуктами окисления растворителя. Это предположение подтверждается тем, что при реакции фенилмагнийгалогенидов с кислородом наблюдалось образование бензойной кислоты, являющейся, по-видимому, продуктом окисления *α*-фенилэтилового спирта, присутствие которого в реакционной смеси также было установлено. Перекись водорода, вероятно, является продуктом гидролиза перекиси лития или перекиси магния. Образование этих перекисей при окислении соответствующих арильных производных кислородом вполне возможно, хотя, к сожалению, в цитированных работах это не было выяснено.

Если бы образование металлоорганических перекисей происходило только по реакциям (1) — (4), а их превращение только по реакциям (5) — (9), то при окислении металлоорганических соединений кислородом или воздухом не должно было бы наблюдаться образования углеводородов. Однако в таких реакциях многократно наблюдалось образование углеводородов состава R—R и R—H. Так, например, при окислении фениллития кислородом в бензоле в качестве основных продуктов реакции были выделены дифенил и фенолят лития в приблизительно равных количествах²⁵. Окисление толиллития кислородом в серном эфире сопровождалось образованием ряда соединений, в числе которых были толуол и продукты димеризации толильных радикалов²⁶. Образование дифенила наблюдалось также при окислении кислородом фенилмагнийбромида²⁷⁻²⁹, дифенилмагния³⁰, дифенилцинка^{30, 31}, дифенилрутти³² и трифенилалюминия³³. Выход дифенила сильно зависел от условий проведения реакции и главным образом от природы использованного растворителя. При окислении фенилмагнийбромида кислородом в серном эфире наблюдалось образование бензола, выход которого достигал 10,6 %. Окисление дифенилцинка кислородом при комнатной температуре также сопровождалось образованием бензола, выход которого при проведении реакции в циклогексане и хлороформе составлял 28 и 32 % соответственно. Если эту реакцию проводили в четыреххлористом углероде, то вместо бензола происходило образование хлорбензола, выход которого достигал 58 %³¹.

Образование углеводородов при окислении некоторых металлоорганических соединений в жидкой фазе кислородом легко можно объяснить, если допустить частичное или полное протекание этой реакции по свободно-радикальному механизму. Схему такого механизма можно представить как наличие следующих элементарных стадий химического превращения:

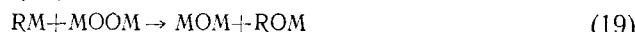


Здесь SH — растворитель или какое-либо другое соединение, присутствующее в реакционной смеси.

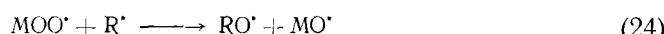
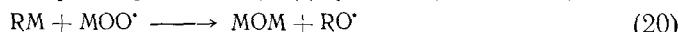
Если R — алкильный радикал, то, как известно, реакция (11) протекает очень легко и с очень низкой энергией активации. Поэтому при окислении алкильных производных металлов реакции (14) — (18) играют заметную роль лишь при очень низкой концентрации кислорода в реакционной смеси. Обрыв цепей при окислении алкильных производных металлов кислородом в основном происходит при участии перокси-радикалов.

Если скорость реакции (12) много больше скорости реакции (13), то при окислении металлоорганического соединения кислородом в таких условиях образуется преимущественно металлоорганическая перекись, а не перекись металла.

Образовавшиеся по реакциям (12) и (13) перекисные соединения могут взаимодействовать с исходными металлоорганическими соединениями по реакциям (5) и (19):



Совершенно иначе дело обстоит в том случае, если R — арильный радикал. Как известно, кислород не присоединяется к арильным радикалам с образованием перокси-радикалов, и поэтому реакции (14), (15), (17) и (18) в этом случае играют значительную роль. Можно предположить, что окисление кислородом таких металлоорганических соединений протекает через элементарные реакции (10), (13) и (20) — (27):



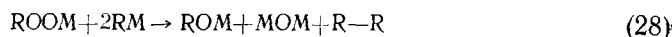
Обрыв цепей в этом случае осуществляется по реакциям (15) и (25) — (27), а также, в зависимости от природы растворителя, он возможен по реакциям (17) и (18). Подтверждением правильности нашего предположения о возможности реакции (17) может служить образование бензилтрихлорида при окислении дифенилцинка кислородом в хлороформе или в четыреххлористом углероде³¹.

Если проводить окисление кислородом смеси алкильных и арильных производных одного и того же металла, то при этом, кроме рассмотренных стадий, следует учитывать еще возможность взаимодействия арильных металлоорганических соединений с алкильной металлоорганической перекисью, а также с алкилперокси-радикалами. Это проявляется, например, в том, что добавки алкилмагнийгалогенидов к раствору фенилмагнийгалогенидов резко повышают выход фенола, образующегося при окислении смеси этих металлоорганических соединений кислородом^{34, 35}.

Реакции (19), (22) и (26) характерны лишь для того случая, когда при окислении арильных металлоорганических соединений кислородом образуются более или менее устойчивые перекиси металлов. В других же случаях, когда такие перекиси не образуются, из рассмотренной схемы механизма окисления арильных металлоорганических соединений кислородом необходимо исключить реакции (19), (22) и (26). Например,

это может иметь место в реакции кислорода с арильными производными бора и алюминия.

Образование углеводородов при окислении металлоорганических соединений кислородом некоторые исследователи¹⁸ объясняют как результат тримолекулярной реакции (28):



Однако против такого утверждения можно сделать следующие возражения. Во-первых, отсутствуют достаточно убедительные данные об образовании перекисей типа ROOM при окислении арильных металлоорганических соединений. Во-вторых, согласно механизму тримолекулярной реакции (28), нельзя объяснить образование углеводородов RH, хотя в ряде случаев, как указывалось выше, образование таких соединений весьма характерно. Наконец, в-третьих, в реакции (28) не учитывается участие растворителя, несмотря на то, что в настоящее время имеется значительное число исследований, в которых специально или косвенно установлено участие растворителя в таких процессах. Так, окисление толиллития кислородом в диэтиловом эфире приводит к образованию толуола и метилтолилкарбинола²⁶. В случае фенилмагний-бромида наблюдалось образование метилфенилкарбинола²⁷. Фенол и дифенил, образующиеся при окислении дифенилмагния кислородом в дейтерированном бензole, содержат дейтерированные фенильные радикалы³⁰. Аналогично при окислении дифенилцинка в дейтерированном бензole образуется дейтерированный дифенил³⁰. Та же реакция в дейтерированном хлороформе сопровождалась образованием бензола, содержащего 60% дейтерия³¹.

Приведенные данные позволяют сделать вывод, что при окислении металлоорганических соединений кислородом углеводороды образуются не по реакции (28), а в результате возникновения свободных радикалов. Аналогичный вывод был сделан при исследовании продуктов окисления триалкилборов в жидкой фазе³⁶.

Кинетические исследования окисления диметил- и диэтилцинка^{37, 38} и триэтил- и три-*n*-пропилбора³⁹ кислородом в газовой фазе также приводят к заключению о свободно-радикальном механизме этой реакции.

Рассмотренная выше схема механизма цепного окисления металлоорганических соединений кислородом позволяет объяснить более легкую окисляемость алкильных производных металлов по сравнению с арильными производными. Это различие связано в основном с большой склонностью алкильных радикалов вступать в реакцию с кислородом с образованием соответствующих перокси-радикалов и с полным отсутствием такой способности у арильных радикалов. Поэтому окисление легко окисляющихся алкильных металлоорганических соединений кислородом проходит с образованием меньшего числа продуктов реакции, чем это наблюдается при окислении соответствующих арильных металлоорганических соединений. Так, например, при окислении дибутилцинка кислородом в диэтиловом эфире при 0° выход металлоорганической перекиси достигал 90% от теоретически возможного количества¹¹. В то же время при окислении дифенилцинка кислородом в циклогексане образуются в основном бензол, фенол и дифенил³¹.

Вполне возможно, что, в зависимости от конкретных условий проведения реакции, процесс может протекать как с участием свободных радикалов, так и путем молекулярной перегруппировки кислородсодержащего комплекса. Состношение скоростей этих двух процессов может изменяться в очень широких пределах.

Следует особо отметить работы, посвященные исследованию окисления титанорганических соединений кислородом.

Химия титанорганических соединений в настоящее время находится еще в самой начальной стадии своего развития, о чем можно судить, например, по недавно опубликованному обзору⁴⁰. Систематические исследования в этом направлении успешно проводят Рazuваев с сотрудниками. Было обнаружено, что кислород чрезвычайно легко окисляет дициклопентадиенилтитан⁴¹, циклопентадиенилфенилтитан⁴², дифенилтитан⁴³ и дициклопентадиенилдифенилтитан⁴¹. Характерно, что скорость окисления дициклопентадиенилдифенилтитана очень сильно зависит от природы растворителя, в котором проводят реакцию^{41, 44}.

В работах других авторов также отмечена весьма легко протекающая реакция кислорода с дициклопентадиенилтитаном⁴⁵, trimетилцикlopентадиенилтитаном^{46, 47}, трихлоридом метилтитана⁴⁸ и трихлоридом этилтитана^{48, 49} и тетраметилтитаном⁵⁰.

Механизм окисления органических соединений ртути, кремния, олова и свинца существенно отличается от рассмотренного выше. Здесь прежде всего следует отметить, что скорость окисления органических соединений этих металлов кислородом в очень сильной степени зависит от природы входящих в них органических радикалов, а также валентного состояния атома металла. Так, например, диалкил- и диарилпроизводные олова^{51–62} и свинца^{63–65}, алкил- и арилгидриды кремния^{66–72} и олова^{41, 54, 73–76} легко окисляются кислородом. Тетраалкильные, и тем более тетраарильные производные кремния, олова и свинца в большинстве случаев отличаются высокой устойчивостью по отношению к кислороду, которая заметно понижается при переходе от органических производных кремния к соответствующим соединениям свинца. Так, например, тетрафенилкремний заметно не окисляется при нагревании на воздухе до 400°⁷⁷. В противоположность этому тетрафенилсвинец воспламеняется на воздухе при значительно более низкой температуре⁷⁸.

Влияние природы органических радикалов, входящих в состав тетраалкильных соединений кремния, олова и свинца, на скорость реакции этих соединений с кислородом проявляется очень сильно. Обнаружено, что замена в тетраалкилсвинце первичных алкильных радикалов на вторичные сопровождается существенным повышением скорости окисления таких свинецорганических соединений кислородом^{79, 80}. Особенно легко окисляется кислородом тетрабензилсвинец⁸¹.

Большой интерес представляет исследование окисления ртутьорганических соединений кислородом. За исключением одной очень старой работы⁸², до последнего времени в литературе отсутствовали публикации, посвященные изучению таких реакций, так как давно сложилось мнение⁸³, что органические соединения ртути обладают высокой устойчивостью по отношению к кислороду. Такое неверное мнение убедительно опровергается результатами работ Рazuваева с сотрудниками, в которых было показано, что в ряде случаев ртутьорганические соединения очень легко окисляются кислородом. Так например, дициклогексилртуть в изопропиловом спирте со значительной скоростью окисляется уже при комнатной температуре⁸⁴. Аналогичным образом ведут себя дизопропилртуть^{85–87}, ди-трет.-амилртуть⁸⁶ и дibenзилртуть⁸⁶.

Характерной особенностью окисления диалкилртутных соединений кислородом является образование сложной смеси продуктов реакции. Так, например, при окислении дизопропилртуты кислородом в четыреххлористом углероде образовались изопропилмеркурхлорид, ацетон, хлористый изопропил, хлороформ, окись и двуокись углерода и металлическая ртуть⁸⁶. Это дало основание сделать предположение об образовании ртутьорганического перекисного соединения^{84, 86} и об участии свободных радикалов в реакции диалкилртуты с кислородом⁸⁶. Предположение об участии свободных радикалов в реакциях некоторых ртуть- и свинецорганических соединений с кислородом подтверждается результатами исследования характера протекания процесса. При окислении

кислородом как динизопропилртути⁸⁷, так и тетраэтилсвинца⁸⁸, наблюдается отчетливо выраженный период индукции. Кроме того, обнаружено, что добавки ингибиторов сильно тормозят реакцию динизопропилртути с кислородом⁸⁷.

Характерной особенностью реакции кислорода с алкильными соединениями ртути и металлов 4B группы периодической системы элементов является большой температурный коэффициент скорости⁸⁷⁻⁹⁰, из-за которого при низкой температуре такие реакции идут очень медленно, а при повышенной температуре одновременно протекает несколько параллельных и последовательных химических процессов. Образующиеся перекисные соединения при повышенной температуре с большой скоростью взаимодействуют с исходными металлоорганическими соединениями или с продуктами их превращения, и поэтому в реакционной смеси очень трудно обнаружить соединения, содержащие в своем составе перекисный кислород.

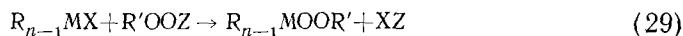
Если в металлоорганических соединениях кроме связей металл-углерод имеются еще связи металл-металл, то это приводит к значительному повышению их реакционной способности. В зависимости от природы металлов, образующих связь металл-металл, скорость реакции таких соединений с кислородом изменяется в очень широких пределах. Реакции такого типа соединений, в том числе и с кислородом, подробно рассмотрены в обзоре⁹¹.

3. ОКИСЛЕНИЕ МЕТАЛЛООРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ ПЕРЕКИСЯМИ

Реакции металлоорганических соединений с органическими и неорганическими перекисями весьма многочисленны и разнообразны. Их изучению в последнее десятилетие посвящено очень много работ. Наиболее крупный вклад в исследование реакций металлоорганических соединений с перекисями внес Разуваев, который совместно с сотрудниками опубликовал значительное число работ, содержащих результаты систематического исследования взаимодействия органических соединений ряда металлов с алкильными и ацильными перекисями.

В зависимости от природы исходных соединений и условий проведения реакции изменяется характер взаимодействия металлоорганических соединений с перекисями. Механизм этих процессов может быть как гомолитическим, так и гетеролитическим. В ряде случаев он отличается большой сложностью.

Наиболее характерным для гетеролитических реакций металлоорганических соединений с перекисями является нуклеофильное замещение:



Здесь $n \geq 1$, M — металл, R — алкил или арил, R' — металл, водород, алкил- или арил-радикал, X — OH, NH₂, галоид, алкил-, арил-, аллокси-, арилокси-радикал или некоторый другой заместитель, Z — металл или водород.

Реакция (29) в некоторых случаях протекает обратимо.

Следует отметить, что если M — ртуть, кремний, германий, олово или свинец, а X — алкил или арил, то реакция (29) весьма затруднительна и протекает чрезвычайно медленно. Если же для увеличения ее скорости повысить температуру, то при этом органические соединения таких металлов взаимодействуют с перекисями преимущественно по гомолитическому механизму с разрывом связи кислород-кислород.

По реакции (29) можно получить самые разнообразные металлоорганические перекисные соединения, т. е. соединения, содержащие одновременно металл и перекисный кислород. Так, например, при взаимодействии

вии гидроперекисей с окисями, гидроокисями, алкоголятами, гидридами или амидами щелочных и щелочноземельных металлов получаются соответствующие металлоорганические перекиси^{92–102}. Перекисные соединения образуются также при взаимодействии гидроперекисей с диалкилцинком¹², диалкилкадмием¹⁰³ и с триалкилалюминием¹⁵. При взаимодействии гидроперекисей с металлоорганическими соединениями, содержащими связанный с металлом галоид, гидроксильный или аминный радикал, были получены бор-¹⁰⁴, кремний-^{105–112}, германий-^{113, 114}, олово-^{114–116} и свинецорганические¹¹⁴ перекиси.

Если вместо гидроперекисей использовать безводную перекись водорода, то можно получить органометаллические перекиси.

Различие между металлоорганическими и органометаллическими перекисями заключается в том, что в первых соединениях имеется связь «углерод — перекисный кислород», а во вторых — связь «металл — перекисный кислород — металл».

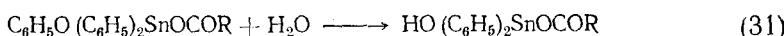
Все металлоорганические перекисные соединения обладают рядом общих свойств. Они в большинстве случаев легко подвергаются гидролизу и быстро разлагаются при взаимодействии с соединениями, содержащими подвижный водород. Все металлоорганические перекисные соединения являются сильными окислителями и очень легко окисляют, например, органические соединения многих металлов, что уже было отмечено в первой части нашего обзора.

Очень интересным гетеролитическим превращением металлоорганических перекисей является внутримолекулярная перегруппировка некоторых из их представителей:

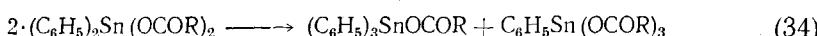
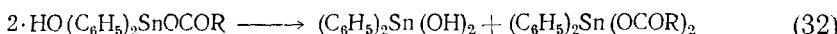


Можно с достаточным основанием предположить, что перегруппировка металлоорганических соединений в этом случае протекает по механизму, аналогичному известной гетеролитической перегруппировке нерэфиров. Такое предположение довольно убедительно подтверждается результатами исследования кинетики гетеролитической перегруппировки ряда перацильных соединений трифенилолова.

Было установлено, что продукт реакции (30) в исследованном нами случае легко гидролизуется водой:

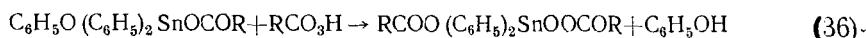


Ацилоксигидроксидифенилолово претерпевает дальнейшее превращение, обусловленное легко протекающим диспропорционированием соответствующих оловоорганических соединений:



Предположение о протекании реакций диспропорционирования убедительно подтверждается результатами исследования состава реакционной смеси, образовавшейся при различных условиях гидролиза. Так, при гидролизе водным серным эфиrom ацетата фенилоксидифенилолова, являющегося, в свою очередь, продуктом перегруппировки перацетата трифенилолова, был обнаружен и выделен ацетат трифенилолова.

Можно было бы предположить, что образовавшееся по реакции (30) оловоорганическое соединение будет взаимодействовать далее с перекисью:



Вновь образовавшееся по реакции (36) оловоорганическое перекисное соединение аналогично реакции (30) должно было бы претерпевать превращение с потерей перекисного кислорода. Однако, как было установлено, этого не происходило, и выход фенола никогда не превышал одного моля на моль исходного оловоорганического соединения.

В зависимости от природы исходного оловоорганического соединения и условий проведения опыта скорость образования перацилтрифенилолова по реакции:

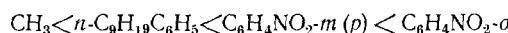


может быть больше или меньше скорости реакции (30). Различие в молекулярности, а, следовательно, и в порядке этих реакций, дает возможность по кинетическим данным установить, какой из этих процессов является более медленным.

Если в исходном оловоорганическом соединении — $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{SnX}$ — заместитель X является гидрокси-, метокси- или нитрофеноксигруппой, то реакция (37) протекает очень быстро, и скорость образования неперекисного оловоорганического соединения $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{SnOCOR}$ определяется скоростью реакции (30). Наоборот, если в исходном оловоорганическом соединении заместителем X являются хлор или ацилоксигруппа, то реакция (37) протекает много медленнее перегруппировки образовавшегося из исходных веществ оловоорганического перекисного соединения. В этом случае скорость образования ацилоксифенилоксидифенилолова, а, следовательно, скорость понижения концентрации перекисных соединений в реакционной смеси определяется скоростью взаимодействия исходных веществ.

Перегруппировка оловоорганических перекисных соединений, включающих в себя ацилперокси-радикал, является реакцией первого порядка. Скорость этой реакции в сильной степени зависит от природы как самого оловоорганического перекисного соединения, так и растворителя, а также от температуры.

В зависимости от природы радикала R в $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{SnOOCOR}$ скорость перегруппировки этих соединений в безводном метиловом спирте возрастает в ряду:



Замена метилового спирта на толуол приводит к увеличению скорости перегруппировки ацилперокситрифенилолова. Если в метиловом спирте эта реакция протекает с большой скоростью в области изменения температуры от -20 до 10° , то в толуоле она протекает приблизительно с такой же скоростью в области изменения температуры от -30 до 0° .

При взаимодействии ацетата трифенилолова с перуксусной кислотой в толуоле реакция (38) протекает много медленнее реакции (30). Это вполне понятно, потому что образование перацетата трифенилолова связано с вытеснением слабой кислотой более сильной кислоты из ее соли. Скорость понижения концентрации перекисных соединений в реакционной смеси в этом случае определяется скоростью бимолекулярной реакции (37).

В процессе реакции ацетата трифенилолова с перуксусной кислотой происходит выделение уксусной кислоты. Оказалось, что добавки уксусной кислоты в значительной степени понижают скорость взаимодействия

перуксусной кислоты с ацетатом трифенилолова в толуоле. Исследование кинетики этой реакции показало, что свободная энергия активации закономерно повышается, а энтропия активации понижается с ростом концентрации уксусной кислоты в реакционной смеси.

Следует отметить, что реакция перуксусной кислоты с ацетатом трифенилолова в толуоле с измеримой скоростью протекает при температуре порядка 5—30°, когда термическое разложение карбоновых перкислот еще совсем незначительно.

Аналогично протекает перегруппировка некоторых органических соединений кремния¹⁰⁵, германия¹¹³ и свинца¹¹⁷.

Интересные результаты были получены при исследовании взаимодействия этокситриэтилолова с перекисью бензоила^{118, 119}. В инертном растворителе, например в бензоле, эта реакция сопровождается образованием бензоата диэтилэтоксиолова и этилбензоата с выходом 80—90 %. Предполагается^{118, 119}, что в этом случае сначала образуется пербензоат триэтилолова, который затем по реакции (30) претерпевает гетеролитическую перегруппировку.

Спонтанный распад металлоорганических перекисных соединений по гомолитическому механизму часто сопровождается образованием сложной смеси химических соединений. Эти соединения являются продуктами взаимодействия первичных и вторичных радикалов с растворителем или с другими веществами, присутствующими в реакционной смеси. Образование свободных радикалов при спонтанном распаде металлоорганических перекисных соединений доказывается инициированием полимеризации различных мономеров, обусловленным введением добавок, например кремнийорганических^{105, 106} и оловоорганических^{120—122} перекисей.

Реакции металлоорганических соединений с органическими перекисями во многих случаях протекают также с участием свободных радикалов. Наиболее интересные результаты исследования такого типа превращения металлоорганических соединений получены Разуваевым с сотрудниками.

Исследование реакций металлоорганических соединений Разуваев начал более тридцати лет назад. Уже в то время при изучении термического разложения органических соединений ртути им были получены первые сведения относительно образования свободных арильных радикалов в растворе^{123—125}. В последующих работах было доказано образование свободных радикалов как при термическом, так и при фотохимическом разложении ряда металлоорганических соединений. Такие результаты, например, были получены при исследовании термического разложения дифенилртути^{123—127}, тетраэтилсвинца¹²⁸, гексаэтилдисвинца¹²⁸, а также при фотохимическом разложении диметилртути^{129—130}, дифенилртути^{21, 131—135} и некоторых других органических соединений ртути^{136—139}.

Для доказательства образования свободных радикалов при термическом или фотохимическом разложении металлоорганических соединений успешно был использован метод меченых атомов^{21, 126, 127, 133, 134}. Этим методом был доказан также обмен органическими радикалами металлоорганических соединений с растворителем.

В дальнейшем Разуваевым с сотрудниками было обнаружено, что кислород и органические перекиси существенно ускоряют разложение металлоорганических соединений и их обмен органическими радикалами с растворителем^{21, 126}. Таким образом была установлена взаимная связь термического и фотохимического разложения металлоорганических соединений с окислением их кислородом и перекисями.

Из многочисленных гомолитических реакций металлоорганических соединений с перекисями подробно изучено лишь взаимодействие алкильных и ацильных перекисей с органическими соединениями ртути¹⁴⁰, кремния^{141—143}, германия¹⁴⁴, олова^{142, 143} и свинца^{141, 142, 145}.

Перекись бензоила реагирует с диэтил-, дизопропил- и дифенилрутутью¹⁴⁰ с образованием сложной смеси продуктов, что, вероятно, обусловлено одновременным протеканием молекулярных и свободно-радикальных процессов.

Довольно легко протекает взаимодействие дизопропилрутуты с трет.-бутилгидроперекисью. Предполагается, что эта реакция протекает через образование ртутьорганического перекисного соединения.

Тетраалкильные производные кремния, германия, олова и свинца при 80—95° легко реагируют с ацильными перекисями, причем направление реакции сильно зависит от металла. Так, если при взаимодействии перекиси бензоила с тетраэтилсиланом^{141, 142} и с гексаэтилдисиланом¹⁴³ не наблюдается разрыва Si—C-связи, то в случае тетраэтилгермания образуются соединения, для которых характерен разрыв связи Ge—C¹⁴⁴. В еще большей степени это проявляется в реакциях ацильных перекисей с тетраэтиловым¹⁴² и тетраэтилсвинцом^{141, 142}, а также с гексаэтилдиоловом¹⁴² и гексаэтилдисвинцом¹⁴⁵. В известной степени аналогично протекает реакция трет.-бутилперекиси при 130—150° с тетраэтилгерманием¹⁴⁴, тетраэтиловым¹⁴² и с гексаэтилдиоловом¹⁴³.

На основании экспериментальных результатов был сделан вывод, что реакции ацильных и алкильных перекисей с алкильными производными ртути, кремния, германия, олова и свинца протекают полностью или частично с участием свободных радикалов.

Образование свободных радикалов при окислении металлоорганических соединений кислородом или перекисями может быть использовано для инициирования различных цепных реакций. Из числа таких реакций особый интерес представляет радикальная полимеризация. Наиболее важные в этом отношении результаты были получены при исследовании полимеризации, инициированной бор- и алюминийорганическими соединениями в присутствии кислорода или перекисей.

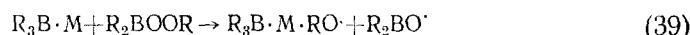
В настоящее время твердо установлено, что триалкилборные соединения в присутствии кислорода являются мощными инициаторами радикальной полимеризации многих непредельных соединений.

Первые работы по исследованию бороганических соединений как инициаторов полимеризации непредельных соединений были опубликованы в 1957 г.^{146—149}. Вслед за этими публикациями появились и другие сообщения^{150—158}, в которых содержатся более или менее подробные сведения об инициирующей способности различных триалкилборных соединений и о механизме протекающих при этом реакций.

Сначала было обнаружено, что трибутилбор инициирует полимеризацию акрилонитрила^{146, 149}, метилметакрилата^{147, 149}, этилена¹⁴⁸, стирола^{147, 149}, винилхлорида, винилацетата и *n*-бутилванилового эфира¹⁴⁹. Было установлено, что полимеризация акрилонитрила в эмульсии при 20 и 50° в присутствии трибутилбора происходит лишь в присутствии кислорода¹⁵⁰; было доказано образование при этом соединений перекисного характера типа R_2BOOR , $RB(OOR)_2$ или $B(OOR)_3$. Действительно, добавление изобутилдиизобутилпероксибора к акрилонитрилу вызывает его полимеризацию¹⁵⁹, что с другой стороны, указывает на гомолитическую диссоциацию этого бороганического перекисного соединения.

В работах^{153, 155—158} предполагается более сложный механизм инициирования полимеризации, чем окисление триалкилборных соединений кислородом до соответствующих перекисей с последующей их гомолитической диссоциацией. Сначала было сделано предположение, что образуется комплекс $R_3B \cdot O_2$, который и является инициатором полимеризации¹⁵⁵. Однако, как мы уже отмечали ранее, такой комплекс если и образуется, что вполне возможно, то он быстро перегруппированывается в более устойчивое перекисное соединений или же распадается на исходные компоненты.

Следует отметить, что в литературе имеются противоречивые данные относительно роли бороганических перекисей при инициировании радикальной полимеризации. В работе¹⁵⁹ показано, что изобутилдиизобутилпероксибор по инициирующей способности совсем не отличается от триизобутилбора в присутствии воздуха. В то же время в работе¹⁵⁶ утверждается, что ни три-*n*-бутилбор, ни его перекись сами по себе не являются хорошими инициаторами полимеризации метилметакрилата, но вместе эти соединения весьма активны. На основании этого было сделано предположение, что инициирование протекает через следующие стадии:



Здесь М — молекула мономера.

Исследование влияния соотношения $[R_3B] : [O_2]$ на степень полимеризации и на ее начальную скорость показало, что когда это соотношение близко к единице, то процесс протекает наиболее легко¹⁵⁸. При $[R_3B] \ll \ll [O_2]$ все бороганическое соединение превращается в перекись, а при $[R_3B] \ll [O_2]$ образовавшаяся перекись очень быстро расходуется при взаимодействии с R_3B , и поэтому полимеризация также быстро прекращается. Здесь, так же как и в работе¹⁵⁶, предполагается, что образование радикалов происходит легко лишь при взаимодействии триалкилбора с его перекисью.

Роль кислорода в реакциях полимеризации, инициированной триалкилбором, могут играть некоторые другие кислородсодержащие соединения — перекись водорода, перекись марганца, окись меди и т. д.¹⁵³.

Алюминийорганические соединения, так же как и бороганические соединения, в присутствии кислорода или перекисей инициируют радикальную полимеризацию.

Инициирование полимеризации некоторых мономеров триалкиалюминием изучали в ряде работ^{160—167}. Было установлено¹⁶¹, что полимеризация хлористого винила, инициированная триэтилалюминием в присутствии кислорода, протекает с индукционным периодом. Наличие индукционного периода авторы объясняют предварительным окислением исходного алюминийорганического соединения кислородом. В результате этой реакции образуются соединения, содержащие окисный и перекисный кислород, внедренный по связи «алюминий — углерод». Такие алюминийорганические перекисные соединения с различной степенью легкости взаимодействуют с алюминийорганическими соединениями, содержащими еще неокисленные связи «алюминий — углерод». Эта стадия¹⁶¹ и обуславливает инициирующую способность системы «триалкиалюминий — кислород». Вместо триалкиалюминиевых соединений для этой цели можно использовать алкил-алкооксиалюминиевые соединения различной степени замещения алкильных радикалов алкосильными радикалами. Исследование инициирующей способности таких соединений, в частном случае этильных производных алюминия, показало, что в присутствии кислорода диэтилэтилоксиалюминий является наиболее активным инициатором полимеризации хлористого винила.

Было изучено также влияние природы алкильных радикалов в триалкиалюминии на их инициирующую способность в присутствии кислорода¹⁶³. Авторы пришли к выводу, что алюминий органические соединения вызывают радикальную полимеризацию только в условиях, обеспечивающих их превращение в соответствующие перекисные соединения.

Исследована инициирующая активность триалкиалюминиевых соединений в присутствии органических перекисей^{162, 163, 168}.

Триэтилалюминий уже при 0° энергично реагирует с гидроперекисью кумила¹⁶³ с выделением этана и образованием алюминийорганического

перекисного соединения, которое, в зависимости от концентрации реагирующих компонентов, более или менее быстро претерпевает дальнейшее превращение.

Установлено, что система «триэтилалюминий — гидроперекись кумиля» плохо инициирует полимеризацию винилацетата. Если вместо триэтилалюминия взять диэтилэтилоксиалюминий, то в этом случае система является хорошим инициатором полимеризации того же мономера. Если вместо диэтилэтилоксиалюминия использовать этилдиэтилоксиалюминий, то при этом наблюдается значительное понижение инициирующей способности.

Система из триэтил- или триизобутилалюминия и перекиси бензола является хорошим инициатором радикальной полимеризации винилацетата, метилметакрилата и акрилонитрила^{162, 168}. Оказалось, что эти инициаторы вызывают полимеризацию мономеров даже при -30° . Замена алкильного производного алюминия на алcoxильное сопровождается полной потерей инициирующей способности в присутствии перекиси бензоила.

В работе¹⁶⁸ изучена кинетика полимеризации винилацетата, инициированная триэтилалюминием в присутствии перекиси бензоила.

ЛИТЕРАТУРА

1. E. Frankland, Ann., **71**, 171, 213 (1849), **85**, 329 (1853), **99**, 333 (1856).
2. A. M. Бутлеров, Ann., **144**, 2 (1867).
3. E. Frankland, Ann., **124**, 129 (1862), J. Chem. Soc., **15**, 363 (1862), Proc. Roy. Soc., **12**, 123 (1863).
4. E. Frankland, B. Duppia, Proc. Roy. Soc., **10**, 568 (1859).
5. C. Löwig, Ann., **88**, 318 (1853).
6. C. Löwig, Ann., **84**, 320 (1853).
7. A. Cahours, Ann., **114**, 244 (1860).
8. А. М. Сладков, В. А. Маркевич, И. А. Явич, Л. К. Лунева, В. Н. Чернов, ДАН, **119**, 1159 (1958).
9. Г. А. Разуваев, А. И. Граевский, ЖХХ, **32**, 1006 (1962).
10. C. Walling, S. A. Bickler, J. Am. Chem. Soc., **75**, 4372 (1953); **77**, 6032 (1955).
11. H. Hock, F. Ernst, Ber., **92**, 2716 (1959).
12. M. H. Abraham, Chem. Ind., **25**, 750 (1959); J. Chem. Soc., **1960**, 4130.
13. R. C. Petry, F. H. Verhoeck, J. Am. Chem. Soc., **78**, 6416 (1956).
14. M. H. Abraham, A. G. Davies, Chem. Ind., **50**, 1622 (1957); J. Chem. Soc., **1959**, 429.
15. A. G. Davies, C. D. Hall, J. Chem. Soc., **1963**, 1192.
16. В. И. Веденеев, Л. В. Гурвич, В. Н. Кондратьев, В. А. Медведев, Е. Л. Франкевич, Энергии разрыва химических связей, Изд. АН СССР, М., 1962.
17. A. G. Davies, Organic Peroxides, London, 1961.
18. H. Hock, H. Kropf, F. Ernst, Angew. Chem., **71**, 541 (1959).
19. J. R. Johnson, M. G. Van Campen, J. Am. Chem. Soc., **60**, 121 (1938).
20. N. L. Zutty, F. J. Welch, J. Org. Chem., **25**, 861 (1960).
21. Г. А. Разуваев, Г. Г. Петухов, Тр. по химии и хим. технол., Горький, **1961**, 150.
22. A. G. Davies, D. G. Hare, O. R. Khan, J. Chem. Soc., **1963**, 1125.
23. R. Demuth, V. Meyer, Ber., **23**, 394 (1890).
24. H. Hock, F. Ernst, Ber., **92**, 2732 (1959).
25. H. A. Razevitz, H. Gilman, J. Am. Chem. Soc., **61**, 1603 (1939).
26. E. Müller, T. Töppel, Ber., **72**, 273 (1939).
27. H. Wuyts, C. r., **148**, 930 (1909); Bull. Soc. chim. Belges, **36**, 222 (1927); C., **1927**, I, 2995.
28. H. Gilman, J. A. Leermakers, Iowa State Coll. J. Sci., **4**, 323 (1930); C., **1931**, II, 1128.
29. C. W. Porter, C. Steel, J. Am. Chem. Soc., **42**, 2650 (1920).
30. Г. А. Разуваев, Р. Ф. Галиуллина, Г. Г. Петухов, Н. В. Лиховидова, ЖХХ, **33**, 3358 (1963).
31. Р. Ф. Галиуллина, О. Н. Дружков, Г. Г. Петухов, Г. А. Разуваев, ЖХХ, **35**, 1164 (1965).
32. E. Dreher, R. Otto, Ber., **2**, 542 (1869).
33. Г. А. Разуваев, Е. В. Митрофанова, Г. Г. Петухов, Р. В. Каплин, ЖХХ, **32**, 3454 (1962).
34. Д. Иванов, Bull. Soc. chim. France (4), **39**, 47 (1926); C., **1926**, I, 2679.
35. M. S. Kharasch, W. B. Reynolds, J. Am. Chem. Soc., **65**, 501 (1943).
36. S. B. Mirwiss, Там же, **83**, 3051 (1961).
37. H. W. Thompson, N. S. Kelland, J. Chem. Soc., **1933**, 746, 756.

38. С. Н. Bamford, D. M. Newitt, Там же, **1946**, 688.
39. С. Н. Bamford, D. M. Newitt, Там же, **1946**, 695.
40. Г. А. Разуваев, В. Н. Латяева, Усп. химии, **34**, 585 (1965).
41. Г. А. Разуваев, В. Н. Латяева, Л. И. Вышинская, ЖХХ, **31**, 2667 (1951).
42. Г. А. Разуваев, В. Н. Латяева, Л. И. Вышинская, ДАН, **156**, 1121 (1964).
43. Г. А. Разуваев, В. Н. Латяева, А. В. Малышева, Г. А. Кильякова, ДАН, **150**, 566 (1963); J. Organomet. Chem., **2**, 388 (1964).
44. Г. А. Разуваев, В. Н. Латяева, Л. И. Вышинская, Тр. по химии и хим. технол., Горький, **1961**, 616.
45. А. К. Fischer, G. J. Wilkinson, J. Inorg. Nucl. Chem., **2**, 149 (1956).
46. K. Clauss, H. Bestian, Ann., **654**, 8 (1962).
47. U. Giannini, S. Cesca, Tetrahedron Letters, **14**, 19 (1960); РЖХим., **1961**, 9Ж228.
48. C. Beerman, H. Bestian, Angew. Chem., **71**, 618 (1959).
49. C. E. Bawn, J. Gladstone, Proc. Chem. Soc., **1959**, 227.
50. H. J. Berthold, G. Groh, Ztschr. anorg. allgem. Chem., **319**, 230 (1963).
51. C. Löwig, Ann., **84**, 308 (1852).
52. E. Frankland, Ann., **85**, 329 (1853).
53. A. Grimm, Ann., **92**, 383 (1854).
54. R. Chambers, P. C. Scherer, J. Am. Chem. Soc., **48**, 1054 (1926).
55. E. Krause, R. Becker, Ber., **53**, 173 (1920).
56. C. A. Kraus, W. N. Greer, J. Am. Chem. Soc., **47**, 2568 (1925).
57. P. Pfeiffer, Ber., **44**, 1269 (1911).
58. E. Krause, R. Pohland, Ber., **57**, 532 (1924).
59. K. A. Jensen, N. Clauson-Kaas, Ztschr. anorg. allgem. Chem., **250**, 277 (1943).
60. H. G. Kuivila, E. R. Jakusik, J. Org. Chem., **26**, 1431 (1961).
61. H. G. Kuivila, A. K. Sawyer, A. G. Atmouq, Там же, **26**, 1426 (1961).
62. Н. Н. Землянский, Е. М. Панов, К. А. Кочешков, ДАН, **146**, 1335 (1962).
63. J. Tafel, Ber., **44**, 323 (1911).
64. A. Goibach, Helv. chim. Acta, **14**, 1436 (1931).
65. E. Krause, G. G. Reissans, Ber., **55**, 888 (1922).
66. A. E. Feinholz, A. C. Bond, K. E. Wilzbach, H. J. Schlesinger, J. Am. Chem. Soc., **69**, 2692 (1947).
67. A. Stöck, C. Somieski, Ber., **52**, 695 (1919).
68. H. Clasen, Angew. Chem., **70**, 179 (1958).
69. H. H. Anderson, J. Am. Chem. Soc., **80**, 5083 (1958).
70. R. Pizzotti, Rend. ist. Lombardo Sci., **78**, 1 (1943—1944); С. А., **42**, 3314 (1948).
71. E. W. Balis, H. A. Liebhafsky, D. H. Getz, Ind. Eng. Chem., **41**, 1459 (1949).
72. А. Д. Петров, В. А. Пономаренко, ДАН, **90**, 387 (1953).
73. R. H. Bullard, R. A. Vingee, J. Am. Chem. Soc., **51**, 892 (1929).
74. Н. Н. Anderson, Там же, **79**, 4913 (1957).
75. C. R. Dillard, E. H. McNeill, D. E. Simmons, J. B. Yeldell, Там же, **80**, 3607 (1958).
76. H. Gilman, J. Eisch, J. Org. Chem., **20**, 763 (1955).
77. Ю. Рохов, Д. Херд, Р. Льюис, Химия металлоганических соединений, М., ИЛ, 1963.
78. А. Polis, Ber., **20**, 716 (1887).
79. F. Heine, E. Nebe, Reimann, Ztschr. anorg. allgem. Chem., **251**, 125 (1943),
80. G. Grütter, E. Krause, Ber., **50**, 574 (1917).
81. E. Krause, O. Schlötig, Ber., **63**, 1381 (1930).
82. E. Dreher, R. Otto, Ber., **2**, 542 (1869).
83. E. Krause, A. von Grosse, Die Chemie der Metall-organischen Verbindungen, Berlin, 1937.
84. Г. А. Разуваев, Г. Г. Петухов, С. Ф. Жильцов, Л. Ф. Кудрявцев, ДАН, **135**, 87 (1960).
85. Г. А. Разуваев, Г. Г. Петухов, С. Ф. Жильцов, Л. Ф. Кудрявцев, ДАН, **141**, 107 (1961).
86. Г. А. Разуваев, С. Ф. Жильцов, О. Н. Дружков, Г. Г. Петухов, ДАН, **152**, 633 (1963).
87. Ю. А. Александров, О. Н. Дружков, С. Ф. Жильцов, Г. А. Разуваев, ДАН, **157**, 1395 (1964).
88. В. А. Шушунов, Т. Г. Брилкина, Ю. А. Александров, Тр. по химии и хим. технол., Горький, **1959**, 329.
89. Ю. А. Александров, Б. А. Радбиль, В. А. Шушунов, Там же, **1960**, 388.
90. Ю. А. Александров, Т. Г. Брилкина, В. А. Шушунов, Там же, **1961**, 3.
91. Н. С. Вязанкин, О. А. Круглая, Усп. химии, **35**, 1388 (1966).
92. К. И. Иванов, Промежуточные продукты и промежуточные реакции окисления углеводородов, Гостопиздат, 1949.
93. Н. А. Соколов, Л. Н. Четырбок, В. А. Шушунов, ЖХХ, **33**, 2027 (1963).
94. Н. А. Соколов, В. А. Шушунов, В. А. Яблоков, Тр. по химии и хим. технол., Горький, **1962**, 58.
95. J. D'Ans, H. Gold, Ber., **92**, 2559 (1959).
96. В. А. Беляев, М. С. Немцов, ЖХХ, **31**, 3855, 3861 (1961); **32**, 3113 (1962).

97. L. G. Нимберг, J. Org. Chem., **24**, 1789 (1959).
 98. Синтезы органических препаратов, Сб. 4, ИЛ, 1949, стр. 337.
 99. С. С. Медведев, Е. Н. Алексеева, Ber., **65**, 133 (1932).
 100. A. Rieche, F. Hitz, Ber., **62**, 2458 (1929); **63**, 2504 (1930).
 101. H. Hock, W. Susemihl, Ber., **66**, 61 (1933).
 102. N. A. Milas, D. M. Surgenor, J. Am. Chem. Soc., **68**, 205 (1946).
 103. A. G. Davies, J. E. Packer, Chem. Ind., **36**, 1177 (1958); J. Chem. Soc., **1959**, 3164.
 104. A. G. Davies, R. B. Moodie, Chem. Ind., **50**, 1622 (1957); J. Chem. Soc., **1958**, 2372.
 105. E. Buncel, A. G. Davies, Chem. Ind., **1957**, 492; J. Chem. Soc., **1958**, 1550.
 106. W. Hahn, L. Metzinger, Makromol. Chem., **21**, 113 (1956).
 107. H. Jenker, Naturforsch., **11B**, 757 (1956).
 108. R. A. Pike, L. H. Schaffer, Chem. Ind., **39**, 1294 (1957).
 109. A. Simon, H. Arnold, J. prakt. Chem., **8**, 241 (1960).
 110. R. R. Hiatt, Canad. J. Chem., **42**, 985 (1964).
 111. Ю. А. Ольдекоп, М. М. Азановская, А. Н. Харитонович, ЖОХ, **31**, 126 (1961).
 112. Т. И. Юрженко, А. К. Литковец, ДАН, **136**, 1361 (1961); **142**, 1316 (1962); **154**, 679 (1964).
 113. A. G. Davies, C. D. Hall, Chem. Ind., **51**, 1695 (1958); J. Chem. Soc., **1959**, 3835.
 114. A. Rieche, J. Dahlman, Angew. Chem., **71**, 194 (1959); Ann., **675**, 19 (1964).
 115. A. Rieche, T. Bertz, Angew. Chem., **70**, 507 (1958).
 116. D. L. Alleston, A. G. Davies, J. Chem. Soc., **1962**, 2465.
 117. В. А. Шушунов, Т. Г. Брилкина, ДАН, **141**, 1391 (1961).
 118. Г. А. Разуваев, Ж. ВХО, им. Менделеева, **7**, 325 (1962).
 119. Н. С. Вязанкин, Г. А. Разуваев, О. С. Дьячковская, О. А. Щепеткова, ДАН, **143**, 1348 (1962).
 120. Ю. А. Александрофф, В. А. Шушунов, ДАН, **140**, 595 (1961); Тр. по химии и хим. технол., Горький, **1961**, 644.
 121. Пат. ГДР, 20284 (9.XI.1960); РЖХим., **1962**, 5Л116.
 122. Пат. ФРГ, 1081891 (24.XI.1960); РЖХим., **1962**, 5Л111.
 123. Г. А. Разуваев, М. М. Котон, ЖОХ, **1**, 864 (1931).
 124. Г. А. Разуваев, М. М. Котон, ЖОХ, **4**, 647 (1934).
 125. Г. А. Разуваев, М. М. Котон, ЖОХ, **5**, 361 (1935).
 126. Г. А. Разуваев, Г. Г. Петухов, Ю. А. Каплин, ДАН, **135**, 342 (1960).
 127. Г. А. Разуваев, Г. Г. Петухов, Л. Ф. Кудрявцев, М. А. Шубенко, ЖОХ, **33**, 2764 (1963).
 128. Г. А. Разуваев, Н. С. Вязанкин, Н. Н. Вышинский, ЖОХ, **29**, 3662 (1959); **30**, 4099 (1960).
 129. Г. А. Разуваев, Ю. А. Ольдекоп, Уч. записки Горьковского ун-та, **15**, 85 (1949).
 130. Г. А. Разуваев, Ю. А. Ольдекоп, З. Н. Манчинова, ЖОХ, **22**, 480 (1952).
 131. Г. А. Разуваев, Ю. А. Ольдекоп, ДАН, **64**, 77 (1949).
 132. Г. А. Разуваев, Ю. А. Ольдекоп, ЖОХ, **19**, 736, 1483 (1949).
 133. Г. А. Разуваев, Г. Г. Петухов, А. Ф. Рекашева, Г. П. Миклухин, ДАН, **90**, 569 (1953).
 134. Г. А. Разуваев, Г. Г. Петухов, Б. Г. Затеев, ДАН, **127**, 348 (1959).
 135. Г. А. Разуваев, Г. Г. Петухов, Ю. А. Каплин, Л. Ф. Кудрявцев, ДАН, **141**, 371 (1961).
 136. Г. А. Разуваев, Ю. А. Ольдекоп, ЖОХ, **19**, 1487 (1949).
 137. Г. А. Разуваев, Ю. А. Ольдекоп, ЖОХ, **20**, 181 (1950).
 138. Г. А. Разуваев, Ю. А. Ольдекоп, М. Н. Королева, ЖОХ, **21**, 650 (1951).
 139. Ю. А. Ольдекоп, Н. Н. Золотарева, ЖОХ, **22**, 478 (1952).
 140. Г. А. Разуваев, Е. В. Митрофанова, Н. С. Вязанкин, ДАН, **144**, 132 (1962).
 141. Г. А. Разуваев, О. С. Дьячковская, Н. С. Вязанкин, О. А. Щепеткова, ДАН, **137**, 618 (1961).
 142. Г. А. Разуваев, Н. С. Вязанкин, О. С. Дьячковская, ЖОХ, **32**, 2161 (1962).
 143. Н. С. Вязанкин, Г. А. Разуваев, О. А. Круглая, Изв. АН СССР, ОХН, **1962**, 2008.
 144. Н. С. Вязанкин, Е. Н. Гладышев, Г. А. Разуваев, ДАН, **153**, 104 (1963).
 145. Г. А. Разуваев, Н. С. Вязанкин, О. А. Щепеткова, ЖОХ, **30**, 2498 (1960).
 146. Г. С. Колесников, Л. С. Федорова, Изв. АН СССР, ОХН, **1957**, 236.
 147. Г. С. Колесников, Н. В. Климентова, Там же, **1957**, 652.
 148. Г. С. Колесников, Т. А. Соболева, Хим. наука и пром., **2**, 663 (1957).
 149. J. Figikawa, T. Tsugita, S. Itoie, J. Polymer Sci., **26**, 234 (1957).
 150. Г. С. Колесников, Л. С. Федорова, Изв. АН СССР, ОХН, **1958**, 906; Высокомол. соед., **1**, 1266 (1958).
 151. Г. С. Колесников, Т. А. Соболева, Изв. АН СССР, ОХН, **1958**, 242.
 152. Г. С. Колесников, Н. В. Климентова, Высокомол. соед., **1**, 362 (1959).

153. J. Furukawa, T. Tsuruta, J. Polymer Sci., **28**, 227 (1958).
154. N. Ashikari, Там же, **28**, 250 (1958).
155. N. Ashikari, A. Nishimura, Там же, **31**, 249 (1958).
156. C. E. Bawn, D. Margerison, N. M. Richardson, Proc. Chem. Soc., **1959**, 397.
157. N. L. Zutty, F. J. Welch, J. Polymer Sci., **43**, 445 (1960).
158. F. J. Welch, Там же, **61**, 243 (1962).
159. A. G. Davies, D. G. Nage, R. F. White, J. Chem. Soc., **1961**, 341.
160. Г. А. Разуваев, А. И. Граевский, О. И. Демин, Ю. Г. Сухарев, Тр. по химии и хим. технол., Горький, 1960, **373**.
161. Г. А. Разуваев, К. С. Минскер, Ю. А. Сангалов, А. И. Граевский, ДАН, **151**, 110 (1963); Высокомол. соед., **6**, 269 (1964).
162. Е. Б. Миловская, П. И. Долгопольская, Там же, **5**, 151 (1963).
163. Е. Б. Миловская, Т. Г. Журавлева, П. И. Долгопольская, Изв. АН СССР, Сер. хим., **1964**, 720.
164. J. Furukawa, T. Tsuruta, S. Shiotani, J. Polymer Sci., **40**, 237 (1959).
165. J. Furukawa, T. Tsuruta, T. Fueno, Makromolek. Chem., **30**, 109 (1959).
166. Японск. пат. 15289 (4.IX.1961); РЖХим., **1963**, 10Т81.
167. Ам. пат. 3070585 (14.IV.1959); РЖХим., **1964**, 17C153.
168. Е. Б. Миловская, Т. Г. Журавлева, Высокомол. соед., **6**, 412, 1035 (1964).

Гос. университет
г. Горький