

УДК 547:546+547.243+547.254.8

ПЕРЕКИСНЫЕ МЕТАЛЛООРГАНИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ И ИХ ПРЕВРАЩЕНИЯ

Г. А. Разуваев, Т. Г. Брилкина

Дан обзор экспериментальных работ по синтезу и реакциям перекисных металлоорганических соединений. Рассмотрены реакции металлоорганических соединений с кислородом и органическими перекисными соединениями, приводящие к образованию как перекисных, так и неперекисных продуктов. Обсуждены возможные направления и механизмы химических превращений перекисных металлоорганических соединений.

Библиография — 274 ссылки.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	2196
II. Реакции металлоорганических соединений с кислородом и перекисными соединениями	2196
III. Реакции перекисных металлоорганических соединений	2216

I. ВВЕДЕНИЕ

Успехи в области химии органических перекисей в последние годы широко освещаются в многочисленных обзорах и монографиях, обсуждаются на Всесоюзных и Международных конференциях. Вопросы же синтеза перекисных металлоорганических соединений (МОС) и их химические превращения изучены еще мало, хотя эти соединения несомненно интересны как в смысле их теоретического исследования, так и практического использования. В Горьком этим вопросам уделяется большое внимание с разных точек зрения: проводятся систематические исследования синтеза и реакций перекисных МОС, их роли при автоокислении МОС, изучаются механизмы реакций МОС с различными перекисными соединениями, выясняется инициирующая способность перекисных МОС и систем МОС — кислород, МОС — перекись в свободно-радикальных процессах.

Представляется целесообразным рассмотреть основные направления этих работ, привлекая по мере необходимости данные других исследователей. В обзор не включаются сведения о перекисных соединениях бора, фосфора и переходных металлов. Об этих соединениях имеется обширный литературный материал, рассмотрение которого невозможно в рамках настоящей статьи. Для соединений бора (R_3B) и фосфора (R_3P и R_5P) мы приводим результаты лишь некоторых исследований, подтверждающие схемы реакций их химических аналогов. Наибольшее внимание в обзоре уделяется работам последних лет.

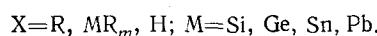
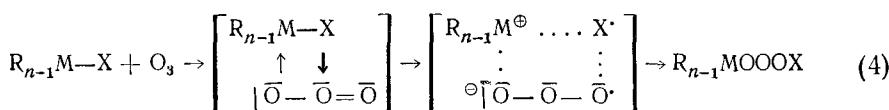
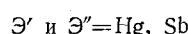
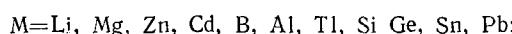
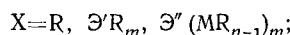
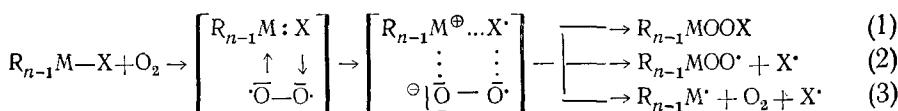
II. РЕАКЦИИ МОС С КИСЛОРОДОМ И ПЕРЕКИСНЫМИ СОЕДИНЕНИЯМИ

Многие МОС окисляются кислородом воздуха с образованием перекисных соединений. Этот процесс используется как метод синтеза органических гидроперекисей с первичными и вторичными радикалами (на-

пример, окисление соединений магния и алюминия в эфире при низкой температуре с последующим гидролизом образовавшихся при этом металлоорганических перекисей). Для получения перекисных металлоорганических соединений в чистом виде автоокисление МОС обычно не применяется, так как процесс сопровождается побочными молекулярными и радикальными превращениями перекисей.

Известно, что одни МОС, например, соединения элементов I—III групп, легко взаимодействуют с кислородом, другие — окисляются только в жестких условиях (производные элементов IV_б группы). Арильные МОС более стабильны по отношению к кислороду, чем алкильные. Существенное значение имеет длина и строение органического радикала у металла, наличие функциональных групп и т. д.¹⁻³. Окисление МОС кислородом — это сложный химический процесс. В настоящее время убедительно показано⁴, что первичной реакцией при автоокислении многих МОС является бимолекулярное взаимодействие МОС с кислородом. Так реагируют соединения элементов I—III групп, а также многие соединения, имеющие связь М—М. Автоокисление же МОС IV_б группы⁵⁻⁷ инициируется радикалами, образовавшимися при спонтанном распаде МОС на начальной стадии.

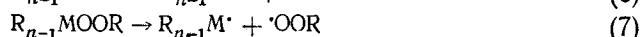
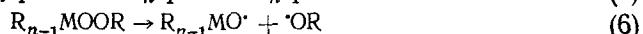
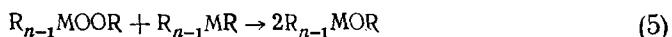
Молекулярное взаимодействие МОС с кислородом (или озоном) осуществляется последовательным протеканием нескольких микростадий: координация кислорода (или озона) с центральным атомом МОС за счет *p*-электронов кислорода и вакантных атомных орбиталей гетероатома, электрофильная атака координированным кислородом связей М—С или М—М и последующая передача электрона, приводящая к образованию либо перекисного металлоорганического соединения, либо органических, металлоорганических или пероксильных радикалов^{4, 8-12}.



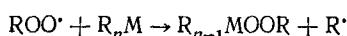
Высокое сродство озона к электрону обуславливает образование реакционного комплекса МОС — озон в случае таких соединений, которые в подобную реакцию с кислородом в обычных условиях не вступают. Окисление озоном органических соединений элементов IV_б группы — алкилметаллов, гексаалкилдиметаллов, галогенсодержащих производных олова и свинца, трехзамещенных органосилианов и других соединений идет при низкой температуре (от комнатной до —68 и даже —100°)¹³⁻²⁷.

Образовавшаяся по реакции (1) металлоорганическая перекись в условиях автоокисления может реагировать с исходным МОС, давая аллоксипроизводное, либо распадаться на радикалы с разрывом связей

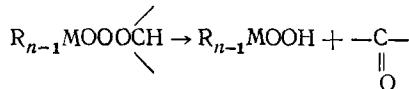
O—O или M—O:



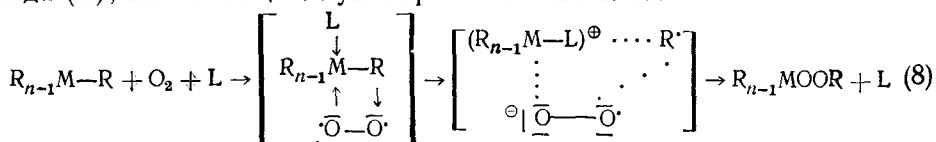
Радикалы, образовавшиеся при распаде комплекса МОС — кислород (уравнения (2) и (3)) и при распаде перекиси (уравнения (5) — (7)), вступают в обычные реакции радикальных превращений в клетке или в объеме растворителя. В развивающемся процессе автоокисления среди этих превращений очень важной реакцией является гомолитическое замещение органического радикала в МОС пероксильным радикалом:



Образовавшийся по реакции (4) триоксид, в котором X — первичный или вторичный алкильный радикал, распадается до металлоорганической гидроперекиси и карбонильного соединения:



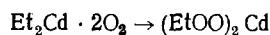
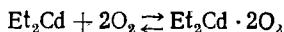
На бимолекулярное взаимодействие МОС с кислородом или озоном (уравнения (1) и (4)) весьма сильное влияние оказывает специфическая сольватация МОС. Реакцию можно катализировать введением лиганда (L), повышающего нуклеофильность металла.



В случае заполнения лигандами всей координационной емкости МОС координация O_2 или O_3 с гетероатомом становится невозможной, и МОС проявляет повышенную устойчивость к окислению.

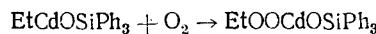
Образование свободных радикалов при автоокислении МОС доказывается применением меченых соединений (^{14}C , D). Так, например, окисление Ph_2Li и фенильных производных R_2M ($M = \text{Mg, Zn, Cd}$) в меченом бензole проходит с участием Ph-радикалов, которые, реагируя с растворителем, дают наполовину меченный дифенил. Фенол, выделенный из продуктов гидролиза реакционной смеси, получается только за счет МОС^{28—32}. Отмечены также реакции Ph-радикалов с другими растворителями (циклогексан, CHCl_3 , CCl_4)^{32—35} и ускоряющее действие добавок (простые эфиры)^{28, 36—39}.

В отличие от Ph_2Cd , окисление которого идет по цепному свободно-радикальному механизму³⁵, реакция Et_2Cd с кислородом (n -гептан, -80°) проходит без участия свободных радикалов. Это было подтверждено автоокислением Et_2Cd в присутствии эффективных ингибиторов (*o*-фенилендиамин, гальвиноксил, фенотиазин), использованных ранее для доказательства свободно-радикального механизма окисления диметилкадмия и бороганических соединений⁴⁰. При автоокислении Et_2Cd в гептане впервые экспериментально удалось показать образование сравнительно устойчивого в растворе обратимого комплекса МОС — кислород, превращающегося затем в перекисный продукт⁴¹:



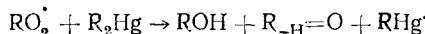
Комплекс диэтилкадмий — кислород образуется в широком интервале температуры ($-80 \div +20^\circ$). Медленное превращение его в этилперокси-производное кадмия можно наблюдать даже при комнатной температуре. Добавки веществ, содержащих атомы с электронодонорными свойствами, катализируют обратимое превращение комплекса в перекисное соединение.

Замена одного Ph-радикала в Ph_2Zn или Ph_2Cd на группу Ph_3SiO сильно сказывается на отношении гетеросилоксанов PhMOSiPh_3 ($\text{M} = \text{Zn, Cd}$) к кислороду. Например, PhZnOSiPh_3 ⁴² и PhCdOSiPh_3 ⁴³ практически не окисляются молекулярным кислородом при обычных условиях; так же ведет себя $\text{CH}_3\text{CdOSiP}_3$ ⁴³. Алкильное производное EtZnOSiPh_3 медленно поглощает кислород, но все же более устойчиво к O_2 по сравнению с диалкил- и дифенилцинком. В то же время EtCdOSiPh_3 в бензоле при комнатной температуре окисляется легко, при этом с выходом 92% образуется кадмийорганическая перекись⁴³:

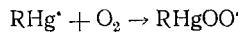
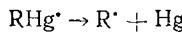


Первичные алкильные соединения ртути ($\text{Et}_2\text{, Hg, (n-Pr)}_2\text{Hg}$) устойчивы к действию кислорода. Соединения же с вторичными (циклогексил, изопропил) и третичными (трет-амил) радикалами автоокисляются по свободно-радикальному процессу, включающему на начальной стадии бимолекулярное взаимодействие МОС с кислородом (уравнение (1)) и образование неустойчивой перекиси, реагирующей далее по уравнениям (5) и (7)^{33, 44-51}.

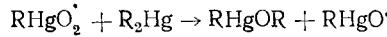
Алкилперокси-радикалы (RO_2^\cdot) выступают как окислители:



Радикалы RHg^\cdot , образующиеся как на начальной стадии, так и в развившемся процессе за счет распада RHgOR ^{44, 52}, распадаются в свою очередь на ртуть и алкильный радикал или окисляются до перокси-радикалов^{33, 44}:



Последние, как и RO_2^\cdot , окисляют МОС с образованием конечных продуктов:



Образовавшееся алкилоксипроизводное ртути реагирует с кислородом легче, чем исходное R_2Hg , также по цепному свободно-радикальному механизму⁵².

Дициклогексилртуть окисляется воздухом со значительной скоростью уже при комнатной температуре. Основными продуктами окисления в изопропиловом спирте при 60° являются циклогексанол, циклогексанон и металлическая ртуть⁴⁹. Продуктами окисления $(i\text{-Pr})_2\text{Hg}$ в циклогексане, циклогексене и бензоле при 50° являются Hg , изопропилат изопропилртути, гидроокись изопропилртути, ацетон, изопропиловый спирт, пропан, пропилен. В бензоле кроме указанных соединений обнаружены небольшие количества ($\sim 5\%$) фенильных производных: изопропилфенилртуть, Ph_2Hg , дифенил и изопропилбензол⁴⁸. Участие растворителя подтверждено изотопным и масс-спектрометрическим методами с использованием при окислении $(\text{CH}_3)_2\text{CHOD}$, $(\text{CH}_3)_2\text{CDOH}$ и меченых ^{14}C изопропилового спирта или R_2Hg ⁴⁵. Образование свободных радикалов при автоокислении R_2Hg ⁴⁸⁻⁵⁰ экспериментально подтверждено также методом ингибиторов^{33, 44}.

Известно, что бороганические соединения легко окисляются кислородом с образованием большого числа различных продуктов, соотношение которых весьма сильно зависит от температуры реакции и природы растворителя. Предполагается³, что первичный молекулярный комплекс R_3B — кислород превращается в более или менее стабильную бороганическую перекись в соответствии с уравнением (1). Перекись далее по уравнению (5) переходит в алcoxипроизводное или распадается с образованием свободных радикалов.

Окисление органических соединений алюминия в основном проходит аналогично окислению боралкилов. Впервые образование алюминийорганической перекиси было доказано в работе⁵³ и подтверждено затем низкотемпературным окислением Et_3Al ⁵⁴⁻⁵⁶. Первичной стадией процесса является реакция (1). Последующее взаимодействие перекиси с неокисленным МОС по уравнению (5) приводит к образованию соответствующих алкоголятов алюминия — основных продуктов окисления R_3Al при умеренной температуре. Так, выход перекисного соединения при окислении Et_3Al сухим воздухом в $\text{\textit{n}}$ -гептане в интервале температуры $-75 \div +25^\circ$ тем выше, чем меньше начальная концентрация Et_3Al и чем ниже температура реакции. В отдельных случаях выход перекиси достигает 50 %. При 25° перекись в продуктах реакции не обнаруживается⁵⁵. Как и в случае боралкилов, наблюдается последовательность в окислении связи $C-Al$, причем скорость окисления в зависимости от числа окисленных алкильных групп сильно различается. Например, в гептане (20—50°) скорости окисления Et_3Al , Et_2AlOEt и $Et(EtO)_2Al$ относятся как 100 : 25 : 1⁵⁶. Хотя $Et_3(EtO)Al$ также окисляется с большой скоростью, при полном окислении Et_3Al в этих условиях выход $(EtO)_2AlEt$ невелик, так как это соединение вступает в реакцию обмена радикалами с исходным МОС. Эта реакция идет с большой скоростью уже при 5—10°:

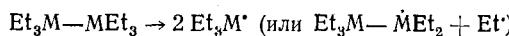
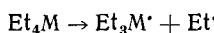


При окислении Et_2AlBr ($-30 \div +30^\circ$) такого обмена нет и реакция сопровождается образованием только $(EtO)_2AlBr$ ⁵⁶.

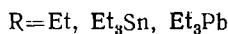
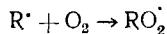
Обнаружено, что Ph_3Al окисляется в бензole, $\text{\textit{n}}$ -гексане, $\text{\textit{n}}$ -нонане и дизтиловом эфире медленнее, причем в процессе окисления участвует растворитель^{50, 57, 58}. Так, при окислении Ph_3Al в бензole найден фенол (после гидролиза) и дифенил, в эфире — фенол, ацетофенон, ацетальдегид, окись алюминия.

Окисление Et_3Tl идет без образования свободных радикалов. Образующаяся по реакции (1) перекись обладает меньшей способностью к распаду и изомерным превращениям, чем алюминиевый аналог. Поэтому при окислении Et_2Tl в $\text{\textit{n}}$ -октане при -70° удалось получить перекись $Et_2TlOOEt$ ⁵⁹.

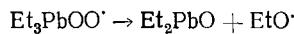
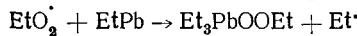
Органические соединения R_4M (где $M=Si, Ge, Sn, Pb$; R — алкил) в большинстве случаев обладают высокой стабильностью по отношению к кислороду. Они заметно реагируют с кислородом при достаточно высокой температуре. Первичной реакцией при автоокислении таких МОС, а также симметричных биметаллоорганических соединений R_3M-MR_3 является гомолитический распад исходного соединения по связи металл — углерод или металл — металл, например:



Развитие цепного свободно-радикального процесса обусловлено образованием и дальнейшим превращением перекисных радикалов:

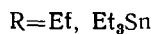
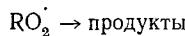
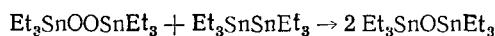
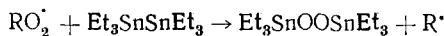


В случае Et_4Pb (80—130°, без растворителя или в алканах) кроме реакций RO_2^\cdot -радикалов с исходным МОС и реакций их распада



имеют место реакции вырожденного разветвления цепи на перекисном продукте и ряд других побочных превращений перекисного продукта^{6, 7, 60—62}.

Особенностью автоокисления Et_6Sn_2 (60—90°, без растворителя или в алканах) является отсутствие вырожденного разветвления, что обусловлено высокой реакционной способностью перекисного соединения по отношению к исходному МОС^{60, 61, 63, 64}:

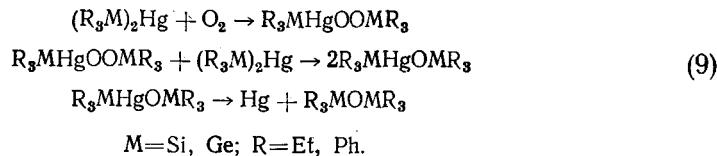


Образование перекиси в небольших количествах при окислении Et_6Sn_2 показано методом ИК-спектроскопии⁶³.

Автоокисление Et_6Pb_2 (40—90°, без растворителя, в углеводородах или в Et_4Pb) на начальных стадиях проходит аналогично окислению Et_6Sn_2 с преимущественным разрывом связи $Pb—Pb$ ^{60, 61, 63—65}. Кинетические характеристики процесса более сложные, так как с развитием процесса проявляются «предельные» закономерности, обусловленные влиянием продуктов реакции. Не исключается также роль стерических факторов. Последним, например, объясняется большая активность Ph_6Pb_2 , чем Ph_6Sn_2 , к *t*-BuO₂-радикалам⁶⁶.

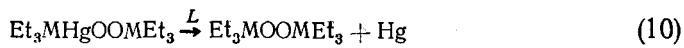
Фотоинициированное окисление соединений R_4M ($M = Sn, Pb$) с одинаковыми и различными алкильными радикалами^{67—69}, а также $(Et_3Sn)_2O$ ⁷⁰, сравнительно быстро идет при комнатной температуре, а Et_6Sn_2 ⁷¹ окисляется даже при температуре в интервале —30—0°. В цепном свободно-радикальном процессе с превращением в пероксирадикалы радикальных пар, образовавшихся при фотолизе связей $M—C$ или $M—M$, конкурирует фотосенсибилизированное окисление МОС, первичным продуктом которого является соответствующее перекисное металлоорганическое соединение. В ряде случаев выход перекиси достигает 15—25%^{68, 69}. Радикалы образуются в результате фотораспада образовавшихся перекисей по связи $O—O$.

Повышение реакционной способности МОС металлов IVб группы к кислороду наблюдается при замене в R_4M органического радикала на элементоорганические радикалы типа $\mathcal{E}MR_3$, где \mathcal{E} — элемент II и V групп^{7, 61, 64, 65, 72, 73}. Реакции таких соединений с кислородом проходят в очень мягких условиях, по механизму бимолекулярного взаимодействия без участия свободных радикалов^{74—79}. В соответствии с уравнениями (1) и (5) образуются диметаллоксаны, например:

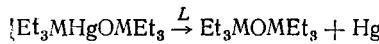


При $R = Et$ образовавшиеся диметаллоксаны ответственны за автокаталитический характер окисления МОС. Однако при автоокислении $(Ph_3Ge)_2Hg$ гексафенилдигерманоксан катализически неактивен⁸⁰.

Взаимодействие $(Et_3Ge)_2Hg$ и $(Et_3Si)_2Hg$ (0° , алканы) с кислородом ускоряется малыми добавками лигандов (NH_3 , амины, пиридин, Ph_3P и др.)⁷⁴⁻⁷⁷. Характер процесса и кинетические параметры соответствуют катализической реакции с образованием комплекса МОС — лиганд (уравнение (8)). Образовавшаяся перекись вступает в конкурирующие реакции катализического распада с лигандом L: (уравнение (10)) и реакции с исходным МОС (уравнение (9))

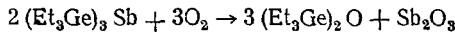


причем возможен также катализитический распад образовавшегося при этом оксипроизводного⁷⁹:



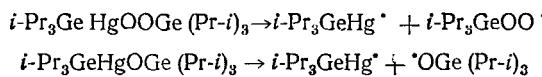
В определенных условиях (высокая концентрация лиганда) реакция идет нацело по уравнению (10)⁷⁶.

При окислении $(Et_3Ge)_3Sb$ в η -октане при 18° согласно уравнению:



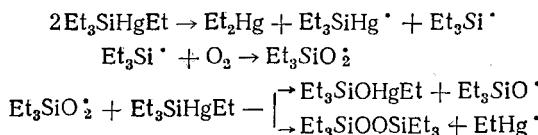
характер механизма автоокисления в зависимости от ассоциации исходного соединения изменяется от реакции без образования свободных радикалов (в случае полиассоциатов) до цепного свободнорадикального — для мономерной формы $(Et_3Ge)_3Sb$ ^{81, 82}.

По свободнорадикальной схеме окисляется $[(i-Pr)_3Ge]_2Hg$, что отличает это соединение от этильного аналога. Сравнительно высокая температура окисления ($\sim 50^\circ$) создает условия термического гомолиза образовавшихся на начальной стадии перокси- и оксипроизводных^{83, 84}:



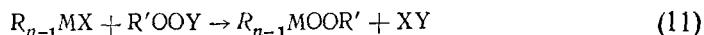
Добавки ингибитора резко снижают скорость окисления исходного МОС.

Радикальными превращениями объясняется образование перекиси триэтилсилила при автоокислении этил(триэтилсилил) ртути⁸⁵:



При автоокислении МОС часто образуется большое число разнообразных продуктов, обусловленных различными промежуточными и побочными реакциями; особо следует отметить процессы, вызванные реакциями перекисей с МОС. Очевидно, что знание природы этих реакций немаловажно для общего понимания механизма образования и химического превращения перекисных металлоорганических соединений. Поэтому целесообразно остановиться более подробно на реакциях МОС с органическими и элементоорганическими перекисями.

В зависимости от природы исходных соединений и условий реакции, характер взаимодействия МОС с перекисями может сильно изменяться, реакция может проходить с образованием или без образования перекисных металлоорганических соединений. Механизм этих процессов может быть как гетеролитическим, так и гомолитическим, и часто отличается большой сложностью. Интересной реакцией гетеролитического взаимодействия МОС с органическими и элементоорганическими перекисными соединениями является реакция нуклеофильного замещения. Проходит она с сохранением О—О-связи и поэтому положена в основу главного метода синтеза перекисных МОС. Реакция идет по общему уравнению:

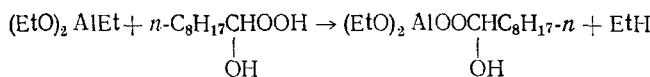


где $n \geq 1$, M — металл, R — алкил или арил, R' — металл, водород, алкил, X—OH, NH₂, NR₂, галоген, алкил, арил, аллокси-, арилокси-радикал или другой заместитель, Y — металл или водород. В ряде случаев реакция (11) является обратимой, и для смещения равновесия ее проводят в присутствии оснований (NH₃, амин, пиридин и др.) или отнимающих воду средств (безводные сульфаты натрия или магния).

По реакции (11) получены самые разнообразные перекисные металлоорганические соединения. Например, при взаимодействии органических гидроперекисей с амидами Li, Na, K получены чистые перекисные соединения этих металлов типа ROOM (R=t-Bu, (CH₂)₂PhC, (CH₃)Ph₂C, Ph₃C) в кристаллическом состоянии, чего не удается достичнуть при синтезе их другими способами⁸⁶⁻⁹⁰.

Полностью алкилированные или арилированные МОС кадмия и ртути реагируют с гидроперекисями с замещением углеводородного радикала. Реакции осложняются как легким окислением образовавшейся перекисью исходного МОС, не вошедшего в реакцию, так и реакциями распада перекисей. В случае МОС кадмия возможно образованиеmono- и диперекисных производных, например, PhCdOOBu-t и Cd(OOBu-t)₂⁹¹. Соединения ртути R₂Hg (R-n- и t-Pr, Ph) в реакции с t-BuOOH дают только моноперекисное производное, выделить которое не удается из-за дальнейшего превращения его в условиях синтеза (70—100°) по уравнениям (5) и (7)⁹²⁻⁹⁶. Аналогичные реакции промежуточно образующегося перекисного соединения имеют место при взаимодействии RHgCCl₃ (R-n- и t-Pr, Ph) с t-BuOOH (80°)⁴⁶. Достаточно стабильные Hg-органические перекиси получены из натриевой соли гидроперекиси кумила и этил- или фенилмеркурхлорида^{97, 98} или его замещенных XC₆H₄HgCl (X-p-Cl, p-CH₃O) в растворе толуола⁹⁹. Аналогично получена менее стабильная PhCH₂HgOOC(CH₃)₂Ph⁹⁸ и диперекись ртути [Ph(CH₃)₂·COO]₂Hg¹⁰⁰.

Полные алкильные или арильные производные алюминия и таллия также легко замещают органический радикал на пероксигруппу. При реакции Ph₃Al с гидроперекисями трет-бутила или кумила (комнатная температура, толуол) перекись Ph₂AlOO^t не была выделена, поскольку она легко переходит в арилоксипроизводное¹⁰¹. В реакции (EtO)₃Al с Ph(CH₃)₂COOH или диэтоксипроизводного (EtO)₂AlCl с солью этой гидроперекиси была выделена и охарактеризована перекись (EtO)₂AlOOOC(CH₃)₂Ph^{54, 102}. При наличии у атома алюминия одновременно аллокси- и алкильной групп в реакции с ROOH идет замещение последней на пероксигруппу:

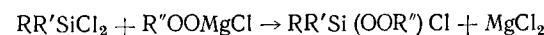


Образующаяся перекись в условиях реакции превращается в неустойчивую полимерную перекись $[-\text{Al}(\text{O}-)\text{OOC}(\text{C}_8\text{H}_{17})\text{O}-]_n$.¹⁰³

Из МОС таллия реакциями нуклеофильного замещения получены достаточно стабильные перекиси, имеющие связь $\text{Tl}-\text{C}$. При реакции Et_3Tl с чистой H_2O_2 в зависимости от соотношения реагентов, можно получить как Et_2TlOOH (с выходом 50%), которая сохраняется в течение нескольких часов при $0-5^\circ$, так и устойчивую при комнатной температуре органоталлиевую перекись $\text{Et}_2\text{TlOOEt}_2$.¹⁰⁴ Перекиси $\text{Et}_2\text{TlOOR}'$ ($\text{R}'=t\text{-Bu, Ph}(\text{CH}_3)_2\text{C}$), устойчивые в обычных условиях, с хорошим выходом (60—80%) образуются при реакции Et_3Tl с соответствующими гидроперекисями (0° , бензол).¹⁰⁵ В аналогичной реакции с трифенилгермильной гидроперекисью получена биметаллоорганическая перекись $\text{Et}_2\text{TlOOGePh}_3$ (80%).^{104, 106} Гидроперекись Ph_3SiOOH реагирует с Et_3Tl , однако образующаяся при этом перекись перегруппированывается в $\text{Et}_2\text{TlOSi}(\text{PhO})\text{Ph}_2$.¹⁰⁶

Особенно успешно реакция нуклеофильного замещения (уравнение (11)) применены для синтеза перекисных соединений элементов IV β группы — перекисей структуры $\text{R}_3\text{MOOR}'$ и органометаллических перекисей $\text{R}_3\text{M}-\text{OOM}'\text{R}_3'$, симметричных и несимметричных, с одинаковыми и разными центральными атомами металла. Из третичных гидроперекисей и R_3SiX ($\text{X}=\text{Cl, Br, NEt}_2$) в присутствии оснований при $0-5^\circ$ получены стабильные Si-органические перекиси $\text{R}_3\text{SiOOCR}'\text{R}''\text{R}'''$ ($\text{R}=\text{CH}_3, \text{Et, Ph; R}', \text{R}''=\text{CH}_3$ или Ph)¹⁰⁷⁻¹¹¹, из вторичной гидроперекиси — $\text{R}_3\text{MOOCH}(\text{CH}_3)\text{Ph}$ ($\text{M}=\text{Si, Ge, Sn; R}=\text{CH}_3, \text{Et, n-Pr}$).¹¹² Перекись водорода и хлориды кремния в присутствии аммиака дают симметричные кремнийорганические перекиси с одинаковыми и различными радикалами у атома кремния $\text{R}_3\text{SiOOSiR}_3$ ($\text{R}=\text{CH}_3, \text{Et, n-Pr, Ph}$)^{113, 114} и $\text{R}_2\text{R}'\text{SiOOSiR}'\text{R}_2$ ($\text{R}=\text{CH}_3, \text{Ph; R}'=\text{CH}_3, \text{Ph, p-BrC}_6\text{H}_4, \text{p-CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4$)¹¹⁵⁻¹¹⁷. Из элементоорганических гидроперекисей и алкил(арил)галогенидов кремния по реакции (11) осуществлен синтез несимметричных органокремниевых перекисей $\text{Ph}_3\text{SiOOSiR}_3$ ($\text{R}=\text{CH}_3, \text{Et, n-Pr, n-Bu, n-C}_5\text{H}_{11}, \text{n-C}_6\text{H}_{13}, \text{Ph}$)^{118, 119}, $\text{Ph}_3\text{SiOOSi}(\text{CH}_3)_2\text{R}$ ($\text{R}=n\text{-Bu, Ph, p-BrC}_6\text{H}_4, \text{p-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4, \text{p-CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4$)^{116, 120} и биэлементоорганических перекисей $\text{R}'\text{R}''\text{R}'''-\text{SiOOGePh}_3$ ($\text{R}', \text{R}''=\text{CH}_3$ или $\text{Ph, Et, n-Pr, n-Bu, n-C}_5\text{H}_{11}$)^{118, 121, 122}.

Недавно оригинальным способом¹²³ получен ряд устойчивых диалкил(арил)-*тет*-алкилпероксихлорсиланов. Синтез осуществлялся взаимодействием $\text{RR}'\text{SiCl}_2$ с *тет*-алкилпероксигидроксидами в молярном соотношении 1 : 1:



R и $\text{R}'=\text{CH}_3, \text{Et, CH}=\text{CH}_2, \text{CH}_2\text{Cl, Ph;}$

$\text{R}''=t\text{-C}_4\text{H}_9, t\text{-C}_5\text{H}_{11}$.

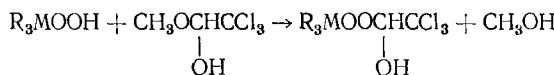
Замещение второго атома хлора происходит с трудом, даже при значительном избытке $\text{R}''\text{OOGCl}$. Перекиси структуры $\text{RR}'\text{Si}(\text{OOR}'')_2$ получаются при этом в небольших количествах ($\sim 6\%$). При действии же на пероксихлорсиланы алкильных гидроперекисей в присутствии аммиака или пиридина при 0° легко можно получить диперекисные соединения кремния, содержащие одинаковые или различные алкилперокси-группы у атома кремния¹²³:



R и $\text{R}'=\text{CH}_3, \text{Et, Ph; R}''=t\text{-C}_4\text{H}_9;$

$\text{R}'''=t\text{-C}_4\text{H}_9, t\text{-C}_5\text{H}_{11}, \text{C}(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_{11}$

В синтетическом плане интересна также реакция элементоорганических гидроперекисей Ph_3SiOOH и Ph_3GeOOH с метилполуацеталем хлорала (комнатная температура, CH_2Cl_2 или CHCl_3 как растворитель). В этой реакции с достаточно хорошими выходами получаются Si- и Ge-органические перекисные соединения, содержащие функциональные группы в алкилпероксигруппе¹²⁴:

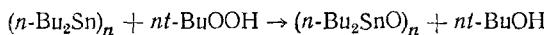


При использовании в качестве исходных веществ алcoxси- или оксипроизводных алкилолова и соответствующих гидроперекисей по реакции (11) с хорошим выходом (~92%) выделены оловоорганические перекиси $\text{Et}_3\text{SnOOR}'$ ($\text{R}' = t\text{-Bu}$, $\text{Ph}(\text{CH}_3)_2\text{C}$)¹²⁵. Таким же образом получена перекись $\text{Et}_3\text{SnOOBu-s}$ ¹²⁶.

Нуклеофильное замещение изоцианатной группы, связанной с элементом IV группы, на алкилперокси-группу показано на примере реакции $n\text{-Bu}_3\text{MNCO}$ и $n\text{-Bu}_2\text{M}(\text{NCO})_2$ ($\text{M} = \text{Ge, Sn}$) с гидроперекисями *трет*-бутила и кумила. Реакция идет легко при комнатной температуре, но осложняется побочным взаимодействием гидроперекисей с HNCO ¹²⁷.

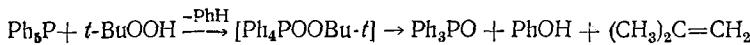
Термически малостабильные перекиси свинца, $\text{Et}_3\text{PbOOR}'$ ($\text{R}' = t\text{-Bu}$, $\text{Ph}(\text{CH}_3)_2\text{C}$) образуются из алcoxси-, гидрокси- или оксипроизводных свинца и гидроперекисей¹²⁸⁻¹³⁰. При реакции Et_3PbOH с дигидроперекисью пара-дизопропилбензола в довольно чистом состоянии была выделена твердая перекись $[\text{Et}_3\text{PbOO}(\text{CH}_3)_2\text{C}]_2\text{C}_6\text{H}_4$ ¹²⁸.

Из МОС олова и свинца, имеющих связи $\text{M}-\text{M}$, в реакциях с гидроперекисями перекисные МОС не образуются. Происходит расщепление связи металл — металл, например¹³¹.

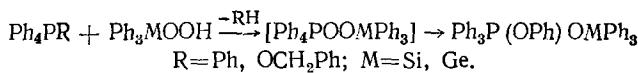


Гексаэтилдисвинец в аналогичной реакции с кумильной гидроперекисью (15—20°, *n*-гексан, *n*-нонан) легко превращается в $\text{Et}_3\text{PbOC}(\text{CH}_3)_2\text{Ph}$ и Et_3PbOH , которые при избытке гидроперекиси замещают свои функциональные группы на пероксигруппу¹²⁸.

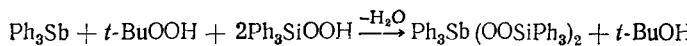
Фенильные производные пятивалентных фосфора и сурьмы в реакциях с гидроперекисями замещают одну Ph-группу на алкилперокси-группу. Пентафенилсурьма Ph_5Sb при комнатной температуре реагирует с *t*-BuOOH и $\text{Ph}(\text{CH}_3)_2\text{COOH}$ в абсолютном пиридине с количественным образованием стабильных перекисей $\text{Ph}_5\text{SbOOR}'$ ¹³², которые можно также получить с хорошими выходами из солей гидроперекисей $\text{R}'\text{OOM}$ ($\text{M} = \text{Na, Li}$; $\text{R}' = t\text{-Bu}$, $\text{Ph}(\text{CH}_3)_2\text{C}$, $\text{Ph}_2(\text{CH}_3)\text{C}$, Ph_3C) и галогенидов тетрафенилстибона¹³³. Реакция Ph_5P с *t*-BuOOH в пиридине, диоксане или эфире происходит сложнее, однако главным направлением (80—85%) реакции также является образование промежуточного перекисного соединения, которое сразу же распадается¹³²



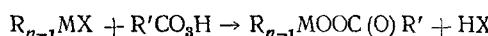
В реакциях Ph_5P или бензилокситетрафенилфосфора с Ph_3SiOOH и Ph_3GeOOH перекисные соединения также не были выделены, поскольку они в момент образования изомеризовались в неперекисные продукты¹³⁴:



Те же гидроперекиси, а также Ph_3SnOOH в реакциях с Ph_3SbBr в присутствии триэтиламина дают биметаллоорганические перекиси $\text{Ph}_3\text{SbOOMPh}_3$ ($M=\text{Si, Ge, Sn}$), которые выделены в чистом виде¹³⁵. Смешанную диперекись сурьмы и кремния, $\text{Ph}_3\text{Sb}(\text{OOSiPh}_3)_2$, можно получить при действии на Ph_3Sb смеси гидроперекисей трет-бутила и Ph_3SiOOH ¹³⁶.



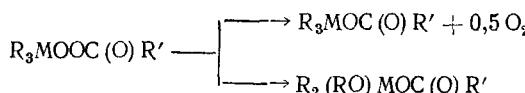
Попытки синтеза соединений типа пероксиэфиров реакцией нуклеофильного замещения алкильных или функциональных групп в МОС ацильными гидроперекисями не увенчались успехом. Получающиеся по уравнению:



$\text{M}=\text{Hg, Sn, Ph; R и R}'=\text{алкил или арил; X=OH, OR'', OCOCH}_3$.

$\text{M=Ti; R=Et; R}'=\text{алкил; X=Et, OH,}$

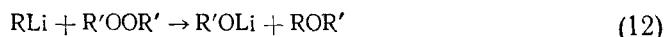
перацильные соединения или сразу же распадаются с выделением кислорода, как в случае МОС ртути и таллия^{104, 137-139} или перегруппировываются, как в случае производных олова и свинца¹⁴⁰⁻¹⁴³. Для последних, в зависимости от природы радикала R, эти два направления могут быть конкурирующими¹⁴³⁻¹⁴⁶.



а для диперацильного производного дифенилолова — равновероятны^{ми}¹⁴⁷. Промежуточно образующиеся в реакции $\text{Et}_2\text{Pb}(\text{OH})_2$ и $\text{Et}_2\text{Sn}(\text{OH})_2$ с перкаприновой кислотой диперекиси количественно распадаются до кислорода и дикарбоната диэтилметалла^{147, 148}. Таким образом, реакции МОС с перекисями, содержащими кислый атом водорода (с гидроперекисями и перкислотами), приводят к образованию более или менее устойчивых перекисных МОС. Более разнообразны реакции МОС с другими перекисными соединениями — алкильными и ацильными перекисями, пероксиэфирами. Реакции эти обычно не сопровождаются образованием перекисных металлоорганических соединений. В зависимости от природы перекисного соединения и металла в МОС они могут идти либо гетеролитическим путем, или с промежуточным образованием активных комплексов МОС — перекись, претерпевающих в дальнейшем как гетеролитические, так и гомолитические превращения. Такой механизм присущ реакциям перекисей с соединениями металлов, имеющих электронные лагуны (II, III группа). Многие реакции МОС с перекисями проходят как цепные свободнорадикальные процессы. При этом на первой стадии перекись распадается до свободных радикалов, реагирующих затем с металлоорганическим соединением. Таким путем осуществляются реакции указанных перекисей с МОС IV группы. Перекиси могут действовать и как окислители, например, в реакциях с органическими соединениями металлов со свободным электронным дублетом (P(III), Sb(III)). Реакции МОС с перекисными соединениями достаточно полно рассмотрены нами в обзорных работах^{2, 149}, поэтому мы приведем лишь краткое обобщение результатов работ Горьковской группы химиков.

Реакции литийорганических соединений с алкильными перекисями протекают с гетеролизом перекисной группы и существенно зависят от природы органического радикала в МОС и перекиси. Алкиллитиевые

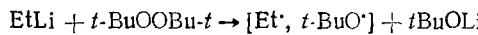
соединения взаимодействуют с алкильными перекисями с образованием несимметричных эфиров и алкоголятов лития по уравнению:



Кинетические исследования реакции RLi ($R=Et, n\text{-}Bu$) с перекисями *трет*-бутила и кумиля^{150, 151} подтверждают ранее высказанное предположение¹⁵², что МОС I группы реагируют с перекисями алкилов по S_N2 -механизму:

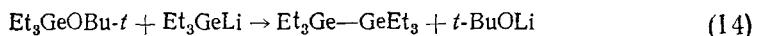


Однако не лишено оснований объяснение механизма реакции (12) с позиций одноэлектронного переноса и образованием радикальной пары, реагирующей как в клетке растворителя, так и вне ее¹⁵³, например:



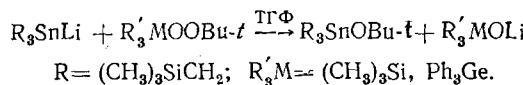
В связи со сказанным представляются интересными результаты, полученные при исследовании реакций соединений типа R_3MLi с органическими и элементоорганическими перекисями¹⁵⁴. В ряду биметаллоорганических соединений, имеющих связь $M-M$, соединения R_3MLi проявляют наибольшую полярность этой связи, и в то же время они являются более слабыми нуклеофильными реагентами, чем RLi . Реакции R_3MLi ($M=Ge, Sn; R=Et, (CH_3)_3SiCH_2$) с перекисью *трет*-бутила, перекисью бензоила, дициклогексилперкарбонатом, а также с элементо- и металлоорганическими перекисями проходят в мягких условиях, причем имеет место нуклеофильная атака R_3M -аниона на один из атомов перекисного кислорода. В случае несимметричных элементоорганических перекисей характер нуклеофильного расщепления связей зависит от природы нуклеофила, стерических эффектов заместителей у перекисной группировки и других факторов.

Реакция R_3MLi с перекисью *трет*-бутила в ТГФ идет в соответствии с уравнением (13), при этом образуются $t\text{-}BuOLi$ и $R_3MOBu-t$ ($M=Sn, Ge; R=Et, (CH_3)_3SiCH_2$). При $M=Ge$ и $R=Et$ выход $Et_3GeOBu-t$ невелик (11%), так как алкогипроизводное в свою очередь вступает в реакцию нуклеофильного замещения с исходным МОС:

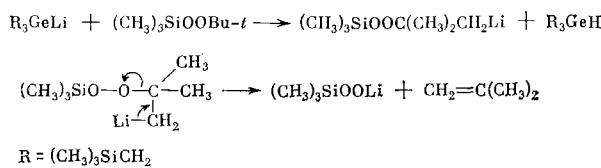


По реакциям (13) и (14) взаимодействуют R_3MLi ($R_3M=Et_3Ge$), $[(CH_3)_3SiCH_2]_3Ge$ и $[(CH_3)_3SiCH_2]_3Sn$ с *bis*(trimетилсилил)перекисью, которая, как известно, обладает большей реакционной способностью к нуклеофильным агентам, чем перекись *трет*-бутила.

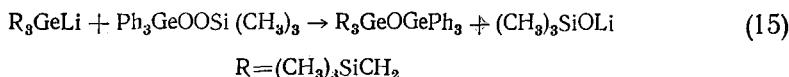
В реакции $[(CH_3)_3SiCH_2]_3SnLi$ с *трет*-бутилперокситриметилсиланом и *трет*-бутилперокситифенилгерманом R_3Sn -анион атакует в перекиси атом кислорода, связанный с *трет*-бутильной группой^{154, 156}:



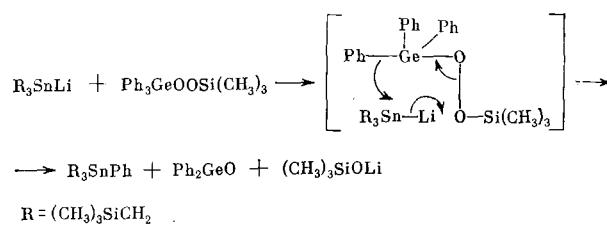
В реакции же гермийного аналога, R_3GeLi , с Si-перекисью получены с высоким выходом продукты, образование которых, по-видимому, обусловлено процессом металлизации *трет*-бутильной группы перекиси на начальной стадии и последующим элиминированием изобутилена. Связь кислород — кислород при этом не разрывается¹⁵⁴:



Реакции R_3GeLi с $Ph_3GeOOBu-t$ и $Ph_3GeOOSi(CH_3)_3$ идут по уравнению (13), причем R_3Ge -анион атакует атом кислорода, связанный с Ph_3Ge -фрагментом перекиси, например:

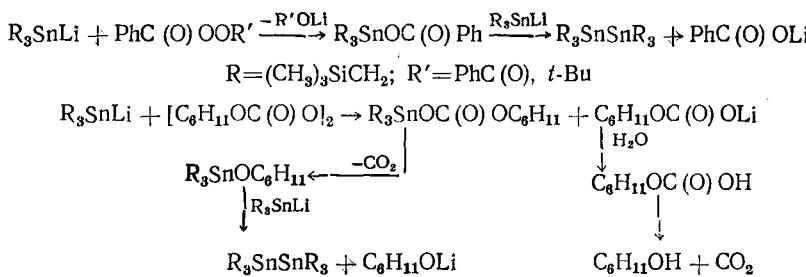


Реакция Sn-аналога с последней перекисью приводит к образованию продукта фенилирования:

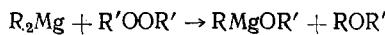


С симметричной перекисью, $Ph_3GeOOGePh_3$ фенилирование не происходит и реакция идет по схеме (15).

Ацильные перекиси (перекись бензоила, дициклогексилперкарбонат) и трет-бутилпербензоат взаимодействуют с R_3SnLi также с гетеролизом перекисной связи ¹⁵⁴:

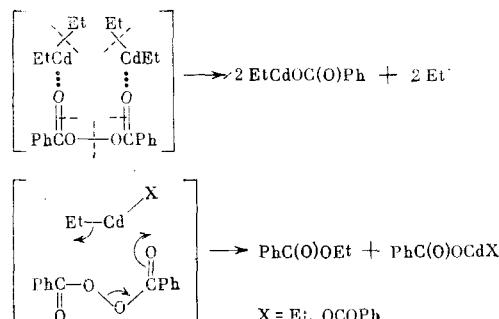


В сходных реакциях R_2Mg ($R = Ph, n-C_5H_{11}$) с алкильными перекисями гетеролитическому расщеплению подвергается лишь одна связь $Mg-C$ ^{61, 157-159}



Особенностью реакций кадмий- и ртутьорганических соединений R_2M ($M = Cd, R = Et, Ph; M = Hg, R = Ph$) с перекисью бензоила является образование донорно-акцепторных комплексов 1:1 и 2:1, в которых возможно как гетеролитическое, так и гомолитическое расщепление связей ^{91, 160}. Превращения в комплексе 1:1 осуществляются без обра-

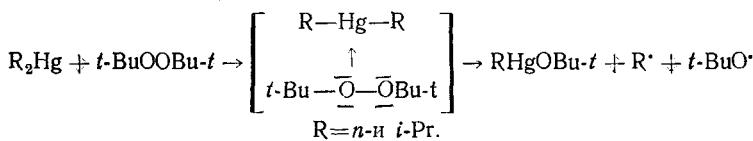
образования свободных радикалов, при распаде комплекса 2:1 гомолитически рвутся связи $M-C$ и $O-O$. Например, в случае кадмия:



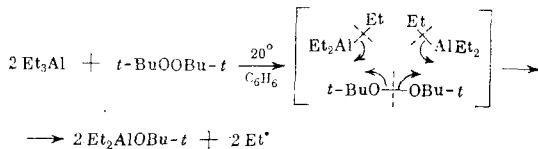
Аналогично реагирует $Ph_3SiOCdR$ ($R=CH_3$, Et) с перекисью бензоила в бензоле. В образующихся координационных комплексах разрываются связи $Cd-C$ и $O-O$ и сохраняется связь $Si-O-Cd$ ⁴³.

Реакции диалкильных соединений R_2Hg с перекисью бензоила приводят к образованию более сложной смеси продуктов. Существенную роль в реакции играют уже свободно-радикальные процессы^{95, 160, 161}. Так, в случае $(i\text{-Pr})_2Hg$ кроме бензоата изопропилртутти выделены бензойная кислота, пропан, пропилен, CO_2 , ртуть.

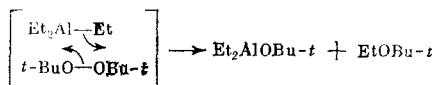
С перекисями алкилов Hg-органические соединения также реагируют через комплексы МОС — перекись, которые распадаются с образованием радикалов, инициирующих дальнейший распад исходных МОС и реакции последних с растворителем^{92-94, 162}.



Реакционная способность органических соединений элементов III группы по отношению к алкильным и ацильным перекисям во многом определяется природой металла. Так, Et_3Al реагирует с перекисью *трет*-бутила аналогично МОС кадмия^{163, 164}:

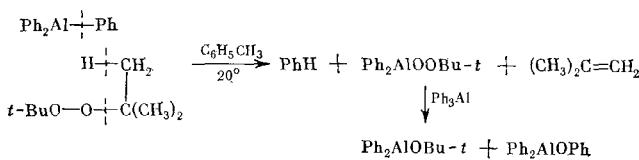


Образование простого эфира обусловлено побочным направлением — гетеролитическим превращением комплекса 1:1:



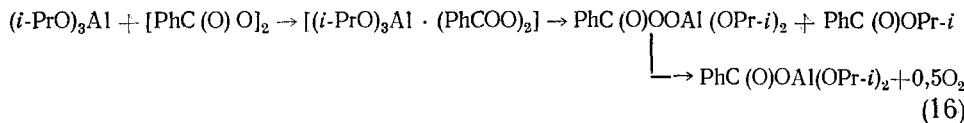
Эфират триэтилалюминия, а также комплекс $Et_3Al \cdot Ph_3P$ не взаимодействуют с перекисью *трет*-бутила при комнатной температуре¹⁶⁵. Малая реакционная способность связи $Al-C$ в эфиратах сохраняется в соединении $(Ph_3Si)_2AlEt$ со связью $Si-Al$ ¹⁶⁶.

В отличие от алкильных производных, Ph_3Al реагирует с перекисью трет-бутила с промежуточным образованием Al-органической перекиси, которая вступает затем в реакцию с исходным МОС^{101, 163};



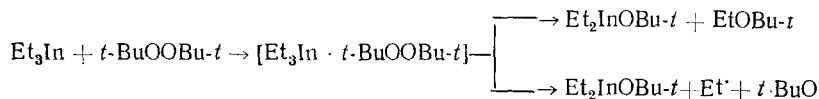
С ацильными перекисями Al-органические соединения взаимодействуют более энергично, чем с алкильными. Реакция перекиси бензоила с Et_3Al в растворе проходит уже при температуре ниже нуля^{164, 167, 168}. Как и в случае перекиси *трет*-бутила, реакции идут с промежуточным образованием донорно-акцепторных комплексов в соотношении МОС — перекись 2 : 1 и 1 : 1, распадающихся гомолитически и гетеролитически соответственно.

При замене алкильной группы в МОС алюминия на алcoxси-группу вероятность гетеролитических процессов становится выше. Такая закономерность отмечена, например, в реакции дициклогексилпероксидикарбоната с $\text{Et}_2\text{AlOC}_6\text{H}_{11}$ и $\text{Et}_2\text{AlOBu}-n$, а также в реакциях перекиси бензоила и ацетилбензоила с EtAl(OEt)_2 ¹⁶⁹. Однако $\text{Et}_2\text{AlOCH}_3$ и $\text{Et}_2\text{AlOBu}-s$ реагируют с перекисью бензоила в основном с образованием комплекса 2:1, распадающегося гомолитически¹⁷⁰. При взаимодействии же триизопропилата алюминия с перекисью бензоила наблюдается образование промежуточного перекисного соединения^{171, 172}.



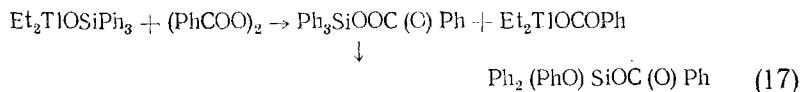
При реакции ацильных перекисей с эфиратом Et_3Al или комплексом $\text{Et}_3\text{Al}\cdot\text{Ph}_3\text{P}$ при комнатной температуре на первой стадии вытесняется донор, а затем образуются промежуточные комплексы в соотношении 2 : 1 и 1 : 1. Соотношение продуктов гомолитического и гетеролитического распада этих комплексов зависит от природы лиганда. Так, $\text{Et}_3\text{Al}\cdot\text{Ph}_3\text{P}$ реагирует с перекисью бензоила в основном гомолитически, в реакции эфирата оба направления являются конкурирующими¹⁶⁵. Комплекс $(\text{Ph}_3\text{Si})_2\text{AlEt}\cdot 2\text{LiBr}\cdot 2\text{TGF}$ с перекисью бензоила реагирует так же, как и с перекисью *трет*-бутила — с преимущественным расщеплением связи $\text{Si}—\text{Al}$ ¹⁶⁶.

Триэтилиндий и триэтилталлий обладают пониженной акцепторной способностью. Поэтому они реагируют с перекисью *трет*-бутила значительно труднее, чем Et_3Al . Реакция Et_3In с перекисью начинается только при 50° , а Et_3Tl реагирует при еще более высокой температуре (100°)¹⁷³. На первой стадии также образуется комплекс, который может распадаться далее гетеролитическим и гомолитическим путем, например:

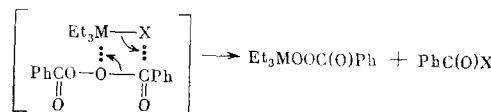


Механизм реакции Et_3Ti с ацильными перекисями аналогичен реакции Et_3Al ^{167, 174, 175}.

При замене одной этильной группы в Et_2Ti на изопропокси-группу при реакции с перекисью бензоила ($\sim 20^\circ\text{C}$) гетеролитическому расщеплению подвергается связь $\text{Ti}—\text{O}$ в таллийорганическом соединении и связь $\text{C}—\text{O}$ в перекисном. Подобно реакции (16), образующийся пербеноат разлагается с выделением кислорода¹⁷⁶. В реакции перекиси бензоила с силилоксипроизводным диэтиталлия ($40—50^\circ$) в комплексе МОС — перекись гетеролитически рвется связь $\text{Si}—\text{O}$ и образуется перацильное производное кремния, которое перегруппированывается¹⁷⁶:



Разнообразнее реакции органических соединений элементов IV группы с перекисями алкилов и ацилов. Характер реакций определяется как природой гетероатома, так и строением металлоорганического и перекисного соединения. Возможны реакции с промежуточным образованием реакционного комплекса, причем, как и в случае рассмотренных выше аллоксипроизводных алюминия и таллия, в этом комплексе гетеролитические превращения могут проходить с сохранением связи $\text{O}—\text{O}$ и образованием перекисных МОС^{108, 177, 178}.



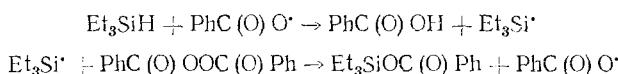
$\text{M}=\text{Sn}; \text{X}=\text{OCH}_3, \text{OEt}, \text{OC}_6\text{H}_{11}\text{-cyclo},$

$\text{OPh}, \text{OCH}_2\text{Ph}$

$\text{M}=\text{Si}; \text{X}=\text{NEt}_2$

Элементорганические перэфиры гетеролитически перегруппированыся ($\text{M}=\text{Sn}, \text{Si}$) по схеме (17) и в незначительной степени распадаются с выделением кислорода ($\text{M}=\text{Si}$). В реакционном комплексе возможен также разрыв связи $\text{O}—\text{O}$, как например при реакции $\text{Et}_3\text{SnNET}_2$ с перекисью бензоила¹⁰⁸.

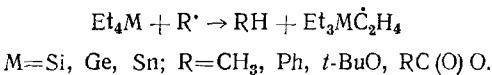
Реакции органогидридов элементов IV группы, R_3MH , с перекисями бензоила или *трет*-бутила не идут при комнатной температуре. Их взаимодействие наблюдается лишь при температуре распада перекиси из радикалы. Так, например, перекись бензоила реагирует с Et_3SiH в отсутствие кислорода и растворителя при $95—97^\circ$. Основными продуктами реакции являются триэтилсилилбензоат, бензойная кислота и CO_2 ¹⁷⁹. Бензоилокси-радикалы распадаются или отрывают гидридный водород МОС, образуя триэтилсилильные радикалы $\text{Et}_3\text{Si}^\cdot$:



Образование свободных органосилильных радикалов R_3Si ($\text{R}=\text{алкил, арил}$) в реакциях гидридов кремния с перекисью *трет*-бутила отмечено в работах^{180, 181}. Недавно, используя метод ЭПР, удалось доказать образование триорганогермильных радикалов, R_3Ge , в реакции R_3GeH ($\text{R}=\text{алкил, фенил}$) с *t*-BuO-радикалами, полученными при фотолизе перекиси *трет*-бутила¹⁸². Радикальный механизм реакций оловоорганических гидридов с алкильными и ацильными перекисями подтвержден применением меченых перекисей. Установлено, что в случае диацильных

перекисей реакция является цепной и станнильные радикалы (R_3Sn^\cdot) индуцируют распад перекиси. Реакция оловоорганических гидридов с перекисью *трет*-бутила или *трет*-бутилкумила радикальная, но не цепная и даже при довольно высокой температуре (130°) металлоорганические радикалы не индуцируют распад перекиси^{183, 184}.

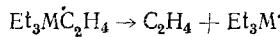
Тетраалкильные соединения, R_4M ($M=Si, Ge, Sn, Pb$) реагируют также с перекисями *трет*-бутила, бензоила или ацетилбензоила и с пер-эфирами лишь при температуре распада перекисных соединений на свободные радикалы^{179, 185-190}. В этих реакциях Et_4Si и Et_4Ge выступают как доноры водорода:



Таким же образом ведут себя радикалы из перекиси в реакции с гексаэтилдисиленом. Связь $Si-Si$ при этом не рвется¹⁹¹:



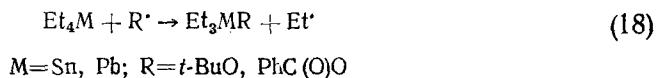
Вторичные Si -органические радикалы рекомбинируют, радикалы $Et_3Ge\dot{C}_2H_4$ наряду с димеризацией в незначительной степени распадаются по связи $M-C$ ¹⁸⁵:



$M=Ge, Sn.$

Радикал $Et_3Sn\dot{C}_2H_4$ не димеризуется, а только распадается по последнему уравнению^{185, 188-190}.

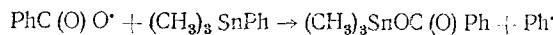
Радикалы из перекиси являются не только акцепторами водорода, они могут также вытеснять этильные радикалы из молекулы. В случае Et_4Pb идет только эта реакция^{189, 190}:



Этильные радикалы диспропорционируют или реагируют с исходным МОС.

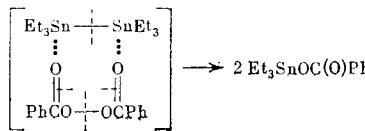
Замена этильной группы в Et_4Sn галогеном или бензоилокси-радикалом не изменяет существенно характера взаимодействия с перекисью бензоила. Образование всех найденных продуктов легко объясняется свободно-радикальной реакцией (18). Однако наряду с этим идет и сопутствующее скрыто-радикальное превращение в циклическом комплексе^{178, 179}. Аналогичные результаты наблюдаются в реакциях перекисей с тетрапропил- и тетраизопропилоловом, а также в реакции перекиси *трет*-бутила с Et_6Sn_2 ^{189, 191}.

Реакции фенильных производных элементов IV группы почти не изучены. В одной из первых работ, выполненных в этом направлении¹⁹², установлено, что Ph_4Pb не реагирует с перекисью ацетила, которая, разлагаясь, взаимодействует с растворителем. Однако при реакции $(CH_3)_3SnPh$ с перекисью бензоила гомолитическому расщеплению подвергается связь металла с фенильным кольцом¹⁹⁰:



Реакции ацильных перекисей с МОС IV группы, имеющими связи металл — металл, сильно отличаются от реакций R_4M . Так, взаимодействие Et_6Sn_2 с перекисью бензоила, ацетилбензоила, дициклогексилпер-

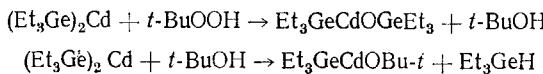
карбонатом проходит в очень мягких условиях и характеризуется не столь большим разнообразием продуктов, обычно присущим свободнорадикальным процессам. Согласно^{189, 193-197}, реакции идут через стадию образования нестойкого циклического комплекса, например:



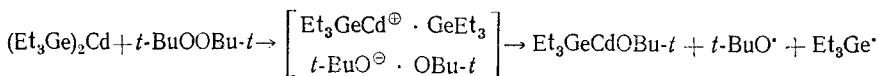
в котором гомолитически расщепляются связи Sn—Sn и O—O без образования свободных радикалов. Отсутствие каких-либо других параллельных реакций подтверждено определением теплового эффекта реакции, оказавшегося равным 108 ккал¹⁹⁸. Скрыто-радикальный характер подтверждается также образованием ацетатного производного МОС в реакции с перекисью ацетилбензоила¹⁹⁵. Аналогично взаимодействуют с перекисью бензоила Et_6Pb_2 ^{128, 195} и оловоорганические соединения с цепями из атомов олова^{196, 199-202}. Полимерное дибутилолово экзотермически реагирует с перекисью бензоила, но при этом, независимо от соотношения реагентов, связь Sn—Sn не разрывается, а образуется 1,2-дибензоилокси-1,1,2,2-тетрабутилдистанан¹³¹.

При исследовании свойств биметаллоорганических соединений с группировками $M-M'-M$ (M — металл IVб группы, M' — элемент группы, отличной от IV) широко изучаются также реакции с органическими перекисями, чтобы иметь возможность сравнить поведение таких соединений и МОС, имеющих связь $M-M$.

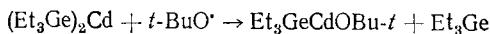
Взаимодействие $(\text{Et}_3\text{Ge})_2\text{Cd}$ с гидроперекисью трет-бутила в растворе гексана ($0-5^\circ$) идет с выделением тепла. Главным направлением реакции является окисление МОС, побочко идет селективный алкоголиз МОС образующимся карбинолом²⁰³:



Поскольку $\text{Et}_3\text{GeHgOGeEt}_3$ ⁷⁰ крайне нестабилен уже при температуре ниже -20° , то в аналогичной реакции $(\text{Et}_3\text{Ge})_2\text{Hg}$ с $t\text{-BuOOH}$ выделены Hg , $(\text{Et}_3\text{Ge})_2\text{O}$ и $t\text{-BuOH}$. При реакции перекиси трет-бутила с $(\text{Et}_3\text{Ge})_2\text{Cd}$ ($\sim 20^\circ$) выделена сложная смесь продуктов, образование которых объясняется механизмом одноэлектронного переноса в комплексе, где МОС является донором электрона²⁰³:



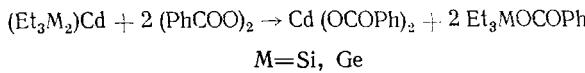
Триэтилгермильные радикалы димеризуются, рекомбинируют с $t\text{-BuO}^\cdot$ радикалами. Последние, кроме рекомбинации, распада и отрыва водорода, индуцируют разложение исходного МОС:



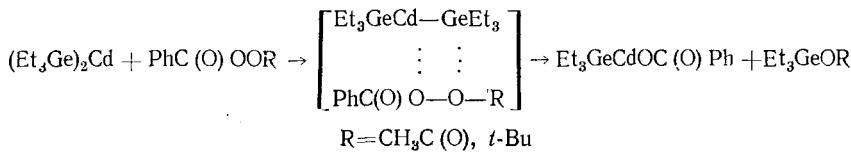
В отличие от рассмотренного соединения, его Hg-аналог не реагирует даже в условиях фотохимического распада перекиси⁷².

С ацильными перекисями соединения типа $[\text{R}_3\text{M}]_n\text{M}'$, где M — элемент IV группы, а M' — элемент II—VI групп, реагируют энергично при комнатной температуре, с выделением тепла и, как в случае Et_6Sn_2 , с промежуточным образованием активных циклических комплексов, распадающихся по скрыто-радикальному механизму^{149, 204, 205}.

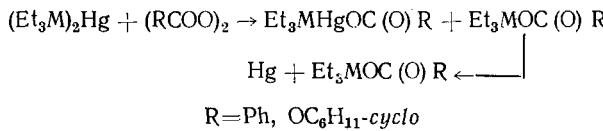
Реакции описываются простыми стехиометрическими уравнениями. При $M' = Cd$ образуются соответствующие бензоаты металлов^{206, 207}



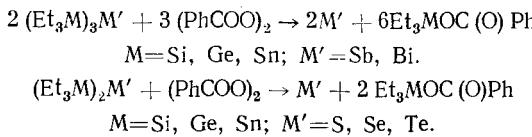
Аналогично реагируют соединения, имеющие связи Ge—Zn²⁰⁸. При изучении реакции бис-(триэтилгермил) кадмия с несимметричными перекисями установлено, что образованию переходного активированного комплекса предшествует ориентация молекул перекисей относительно поляризованной связи Ge—Cd²⁰⁹:



Так же реагируют с перекисью бензоила и дициклогексилперкарбонатом ртутные аналоги, $(Et_3M)_2Hg$ ($M = Si, Ge$)^{72, 73, 209, 210}. Промежуточно образующийся $Et_3MHgOC(O)R$ количественно распадается при этом до металлической ртути и соответствующего $Et_3MOC(O)R$:

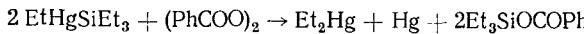


В аналогичной реакции соединения таллия $(Et_3Ge)_3Tl$ свободный металл не выделяется, а, как и в случае кадмивого соединения, образуются бензоаты металлов — таллийбензоат и бензоат триэтилгермания^{211, 212}. В реакциях $(Et_3M)_nM'$ (где $M = Si, Ge, Sn$, а $M' = Sb, Bi$ ²¹³⁻²¹⁵ или S, Se, Te ²¹⁶) с перекисью бензоила количественно выделяется в свободном виде металл M' и образуются бензоаты триэтилметалла, согласно уравнениям:



Перекись ацетила с $(Et_3Si)_2Te$ реагирует с количественным образованием теллура, бензоата и ацетата триэтилкремния²¹⁶.

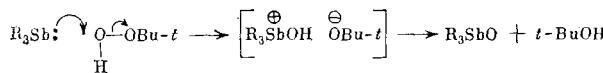
Простыми уравнениями описывается взаимодействие перекиси бензоила с этил (триэтилсилил) ртутью, имеющей одиночную связь $Si—Hg$ ⁷²:



а также с соединениями, содержащими несколько связанных друг с другом атомов различных металлов, например $Et_3GeHgSiEt_3$, $Et_3GeHgSiEt_2SiEt_3$ ⁷³ и с соединениями типа R_3SiSeH ²¹⁷.

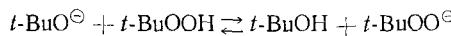
Как известно, реакции алкильных производных V группы с органическими гидроперекисями рассматривают как окислительно-восстановительные реакции, сопровождающиеся переходом центрального элемента в высшую валентность и восстановлением гидроперекисей до соответствующих спиртов. Механизм реакции заключается в нуклеофильной атаке МОС перекисного кислорода с промежуточным образованием

ионной пары, например:

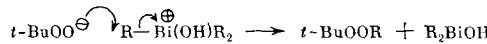


Депротонирование ониевого катиона в ионной паре приводит к образованию триалкилэлементоксида R_3SbO^{218} .

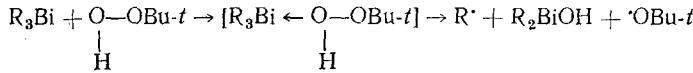
В реакциях триалкилвисмута R_3Bi ($R=CH_3, Et$) с $t\text{-BuOOH}$ на начальной стадии также образуется ионная пара. Однако $Bi(V)$ -состояние менее стабильно, чем $Sb(V)$ -состояние, поэтому в висмутониевом ионе $R_3Bi^{\circ}OH$ нуклеофильно атакуется не водород, а углерод у атома висмута. В конечном итоге происходит диалкилирование МОС висмута без изменения валентности последнего. При атаке $R_3Bi^{\circ}OH$ сильно нуклеофильным перокси-анионом, образующимся в равновесной реакции



получается несимметричная диалкильная перекись:

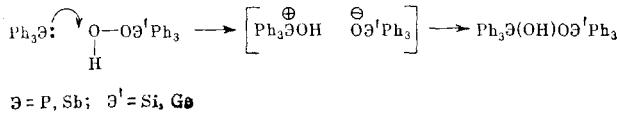


За счет сходных реакций алкилокси- и гидрокси-анионов образуются простой эфир и карбинол. Установлено также, что параллельно с гетеролитическим процессом в незначительной степени идет гомолитическая реакция, включающая индуцированный молекулами гомолиз связей²¹⁸.



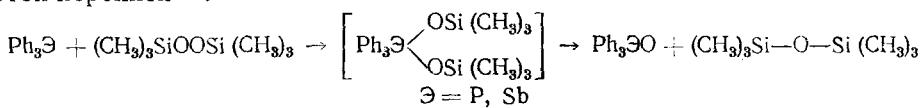
Фенильные производные трехвалентных фосфора, мышьяка и сурьмы, так же как и алкильные соединения, легко окисляются гидроперекисью трет-бутила до соответствующих элементоксидов Ph_3EO . Скорости окисления Ph_3P и Ph_3Sb примерно равны, а Ph_3As реагирует с гидроперекисью в 60 раз медленнее. Такое изменение скорости объясняют наличием двух противоположно действующих факторов: способностью d -орбиталей к образованию π -связи с перекисной группой и энергией связи $\text{E}-\text{O}^{219}$.

В аналогичных реакциях с элементоорганическими гидроперекисями Ph_3SiOOH и Ph_3GeOOH трифенилфосфин или трифенилсурьма нуклеофильно атакуют перекисный кислород, но, в отличие от алкильных гидроперекисей, депротонирование ониевого катиона не происходит, а образуется новая связь элемент — кислород — элемент¹³⁶.

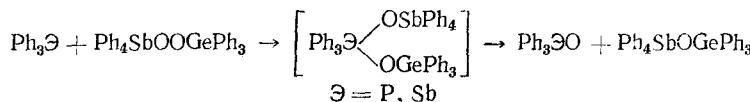


Симметричная перекись *трет*-бутила менее реакционноспособна как окислитель $\text{Ph}_3\text{Э}$. Если Ph_3P все же можно при повышенной температуре (110 — 120°) превратить в Ph_3PO , и при этом образуется *ди*-*трет*-бутиловый эфир, то Ph_3As , Ph_3Sb и Ph_3Bi при таких условиях не реагируют с перекисью *трет*-бутила¹⁵⁵. В сравнении с последней бис(trimетилсилил) перекись является более сильным окислителем. В реакции с Ph_3P уже при 25 — 60° за короткое время количественно образуется Ph_3PO ^{134, 155, 220}.

Так же легко, но с несколько меньшим выходом окисного продукта, реагируют Ph_3As и Ph_3Sb . Трифенилвисмут, однако, инертен к действию и этой перекиси¹⁵⁵:



Подобным образом с образованием двух конечных продуктов реагирует с Ph_3P ¹³⁴ и с Ph_3Sb органометаллическая перекись $\text{Ph}_4\text{SbOOGePh}_3$



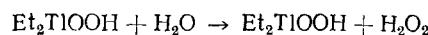
Реакции МОС с кислородом и различными перекисями, как видно из рассмотренного выше, часто протекают с образованием кинетически независимых частиц с неспаренным электроном. Благодаря этому системы МОС — кислород или МОС — перекись могут инициировать различные цепные процессы. Инициирующая способность таких систем изучена как в реакциях полимеризации алканов и их производных, так и в реакциях МОС с различными субстратами. В данном обзоре не представляется возможным подробно обсудить этот вопрос. В качестве примера можно привести инициирование полимеризации некоторых мономеров диалкилртутью или триалкилалюминием в присутствии кислорода^{55, 221–223} либо системой триалкилбор — перекись²²⁴, инициирование окисления растворителя в процессе автоокисления МОС, например изопропилового спирта или *n*-нанана при окислении $(i\text{-Pr})_2\text{Hg}$ ^{33, 44, 45, 50}. Отмечено инициирование реакций Hg -органических соединений типа R_2Hg (R -алкил или арил) с полигалогенметанами кислородом⁴⁷, пербензойной кислотой²²⁵, гидроперекисью и перекисью *трет*-бутила^{93, 94}, перекисью бензоила^{162, 226} и перекисями, полученными на основе циклогексанона²²⁷. Ацильные перекиси инициируют реакции CCl_4 с тетраэтилсиланом^{2, 194, 228}, различными оловоорганическими производными^{192, 194, 195, 229–231}, тетрафенилсвинцом^{192, 230}.

С точки зрения препаративного использования интересна инициированная перекисями реакция превращения ртутных солей карбоновых кислот в Hg -органические соединения^{232–234}.

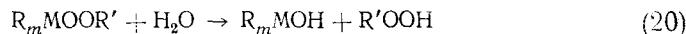
III. РЕАКЦИИ ПЕРЕКИСНЫХ МЕТАЛЛООРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Перекисные металлоорганические соединения обладают большой реакционной способностью. Химические превращения их могут проходить по различным направлениям, включающим как гетеролитические, так и гомолитические разрывы связей в молекуле. В ряде случаев эти направления сопутствуют друг другу. Для некоторых перекисных соединений направление реакции может резко меняться в зависимости от условий ее проведения.

Гетеролитическое расщепление связи $\text{M}—\text{O}$ в перекисных МОС наблюдается в реакциях с H_2O , HCl , H_2SO_4 . Перекисные соединения элементов I — III группы очень легко гидролизуются влагой воздуха^{59, 88, 90, 98–100, 104, 106, 235}. В этой реакции гидроперекиси и металлоорганические перекиси образуют количественно H_2O_2 , как, например, производные таллия^{104, 106}:



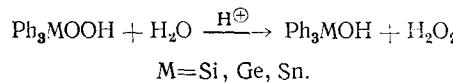
Алкилперокси-производные дают соответствующие гидроперекиси:



$M =$ элемент I—III группы.

С хлористым водородом или раствором его в спирте образуются соответствующие галогениды алкил(арил) металлов.

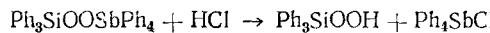
Чувствительность к гидролизу перекисных соединений элементов IV группы зависит от природы центрального атома металла и растет от Si к Pb. Соединение Ph_3SiOOH не чувствительно к гидролизу в обычных условиях. В одном диоксане в присутствии серной кислоты происходит протолиз связи $M—O$ как в Ph_3SiOOH ²³⁶, так и в Ph_3GeOOH и Ph_3SnOOH ²³⁷:



Кислый атом водорода в R_3MOOH может замещаться на элементоорганический фрагмент в реакциях с МОС, такими, как Et_3Ti ¹⁰⁶, Ph_3P и Ph_3POCH_2Ph ¹³⁴, с галогенидами металлов IV и V групп^{110, 118–122, 135, 238}. Протонодонорная способность гидроперекисей уменьшается в ряду $Ph_3SiOOH > Ph_3GeOOH > Ph_3COOH > Ph_3SnOOH$ ²³⁶; для триорганокремниевых гидроперекисей: $Ph_3SiOOH > Ph_3COOH > (CH_3)_3SiOOH$ ²⁴⁰.

Кремнийорганические перекиси типа R_3SiOOR' и симметричные и несимметричные перекиси типа $R_3SiOOSiR'_3$ довольно устойчивы к влаге воздуха. Перекись $Et_3SiOOBu-t$ медленно гидролизуется водой до сианола и t -Би OOH ¹⁰⁷, в присутствии кислот гидролиз идет быстрее.

Реакция $Ph_3SiOOSbPh_4$ с HCl в бензole отличается от обычного гетеролиза связи $Si—O$ ¹³⁵:



С серной кислотой эта перекись, а также ее гермильный и станнильный аналог расщепляют обе связи $M—O$, и образуется H_2O_2 ¹³⁵.

Все представители Sn- и Pb-органических перекисей — легко гидролизуемые соединения. При реакции R_3MOOR' и R_3MOOMR_3 с H_2O , уксусной кислотой или HCl идет гетеролиз связей $Sn—O$ и $Pb—O$ и образование органических гидроперекисей или H_2O_2 ^{23, 71, 128, 129, 227, 241–244}, как в реакциях (19) и (20). Имеются единичные примеры гетеролиза связи $O—O$ в перекисных металлоорганических соединениях. Такое расщепление связи $O—O$ в Si-органических перекисях осуществлено при действии нуклеофилов (RLi , $EtONa$, $RMgX$, $Ph_3\mathcal{E}$ ($\mathcal{E} = P, As, Sb$))¹³⁶.

Более типичными реакциями перекисных МОС с разрывом связи $O—O$ являются гомолитические реакции, которые проходят под действием тепла, света или радикального инициирования. Образование радикалов показано при термораспаде перекисных соединений элементов всех рассматриваемых групп. Перекисные соединения металлов I группы в растворах *n*-нанана, *m*-ксилола, кумола, *трет*-бутилбензола распадаются при температуре $80—130^\circ$ ^{86–89, 235, 245, 246}. Так, $Ph(CH_3)_2COOLi$ разлагается при 90° за 3 часа на 80%²³⁵, Na-производное при 80° за 1 час — на 35%. Менее стойкий комплекс $Ph(CH_3)_2COONa \cdot Ph(CH_3)_2 \cdot COOH$, который уже при 65° за 1 час теряет 80% перекисного кислорода⁸⁹. Также мало устойчив комплекс калийкумилперекиси с кумил-гидроперекисью²⁴⁵. Термическая стабильность аралкильных перекисей щелочных металлов уменьшается с увеличением числа фенильных групп.

Распад перекисей идет с гомолизом связи $O-O$ на начальной стадии:

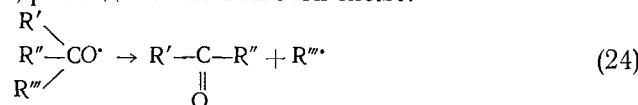


M=Li, Na, K; R=t-Bu, Ph(CH₃)₂C, Ph₂(CH₃)C, Ph₃C

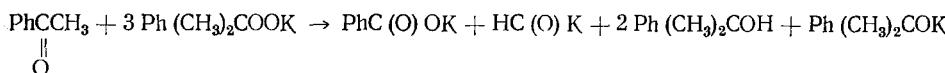
Образующиеся радикалы дегидрируют растворитель:



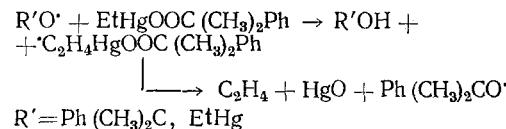
Третичные RO-радикалы, распадаясь по обычной схеме



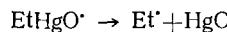
могут дать кетоны, которые в свою очередь вступают в молекулярную реакцию с исходным перекисным МОС. Кумилпероксикалай, например, распадается на 60—80% по схеме (21), и на 20—40% реагирует по следующему уравнению:



Термическая стабильность моноперекисей ртути $R\text{HgOOR}'$ ($R' = t\text{-Bu, Ph}(\text{CH}_3)_2\text{C}$) уменьшается в ряду $R = p\text{-ClC}_6\text{H}_4 > \text{Ph} > \text{PhCH}_2 > p\text{-CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4 > \text{Et} > i\text{-Pr}$ ^{98, 247, 248}. *трет*-Бутилперокси производные алкильных и арилртути термически менее устойчивы по сравнению с соответствующими кумилперокси производными. Перекиси разлагаются при температуре выше 90° с гомолитическим разрывом связи О—О и образованием оксирадикалов $R'\text{O}'$ и RHgO' , которые, помимо реакций (22)–(24), могут инициировать распад перекиси, например, для $\text{EtHgOOC}(\text{CH}_3)_2\text{Ph}$ ^{97, 248}.

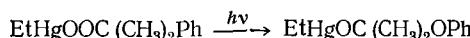


Алкилмеркурокси-радикалы наряду с дегидрированием растворителя распадаются по схеме:



Алкильные радикалы рекомбинируют и отрывают водород от растворителя. Дикумилпероксиртуть распадается (130° , толуол) аналогичным образом¹⁰⁰.

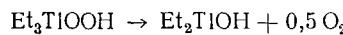
Радикальный распад перекисных МОС часто сопровождается перегруппировкой перекисей, которая может проходить у атома металла или у третичного атома углерода в алкилперокси-группе. Изомерное превращение последнего типа с одновременным гомолитическим распадом наблюдалось при фотолизе $\text{EtHgOOC}(\text{CH}_3)_2\text{Ph}$ ($\lambda = 366 \text{ нм}$)²⁴⁷:



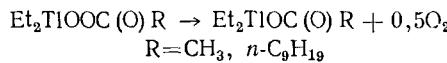
Как мы уже отмечали, алюминийорганические перекисные соединения, образующиеся в процессе автоокисления алкильных производных R_3Al , при наличии в молекуле неокисленных групп очень легко превращаются в изомерные алcoxиспроизводные. Такая возможность исключается при отсутствии алкильных групп у алюминия.

Соединение $(EtO)_2AlOOCH_3Ph$ относительно устойчиво при комнатной температуре. После гидролиза продуктов распада (90° , ксиол) найдены $Ph(CH_3)_2COH$, $PhC(O)CH_3$, α -метилстирол, этиловый спирт и гидроокись алюминия. Предполагается, что образование таких продуктов обусловлено радикальным превращением перекиси¹⁰².

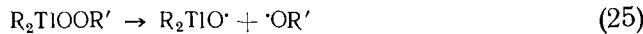
Перекисные соединения таллия являются собой пример перекисных металлоорганических соединений, для которых в наибольшей степени проявляется влияние структуры перекиси на характер ее превращения. Распад гидроперекиси диэтилталлия — пример распада перекиси с выделением кислорода. Гидроперекись, сохраняющаяся при $0-5^\circ$ в течение нескольких часов, быстро разлагается при комнатной температуре¹⁰⁴:



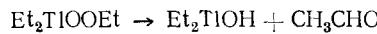
Перацильные производные таллия также распадаются с выделением кислорода и образованием соответствующих ацилатов диэтилталлия^{137, 139, 249, 250}:



Перекиси R_2TIOOR' ($R=Et, Ph; R'=t-Bu, Ph(CH_3)_2C$) в растворах n -нодана, толуола, кумола, хлорбензола разлагаются при 100° и выше с разрывом связи $O-O$ и образованием радикалов, вступающих затем в конкурирующие реакции распада и дегидрирования растворителя^{103, 249, 250}:

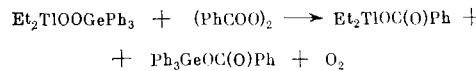
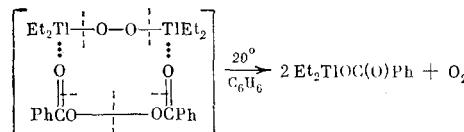


Скорость распада возрастает с ростом начальной концентрации, что указывает на наличие стадии индуцированного разложения в процессе распада. Для алкилпероксипроизводных дифенилталлия помимо спонтанного гомолиза по схеме (25) отмечен автокатализический распад перекиси на одном из продуктов распада — окиси фенилталлия^{249, 250}. В отличие от третичных алкилпероксипроизводных таллия, $Et_2TIOOEt$ в растворе n -октана при температуре выше 50° претерпевает молекулярный распад⁵⁹:



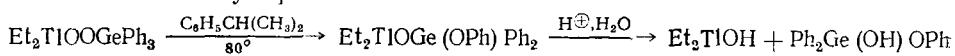
При этом образуется гидроокись диэтилталлия с хорошим выходом (75—80%) и ацетальдегид (30%), который в основном конденсируется под действием гидроокиси таллия.

Устойчивые при комнатной температуре, металлоорганическая перекись таллия $Et_2TIOOTlEt_2$ и смешанная перекись таллия и германия интересно реагируют с перекисью бензоила¹⁰⁴:



Исследование термопревращения последней перекиси показало, что эта перекись перегруппированывается, и притом только у атома германия, но не у атома таллия. Интересно, что по кинетическим данным реакция

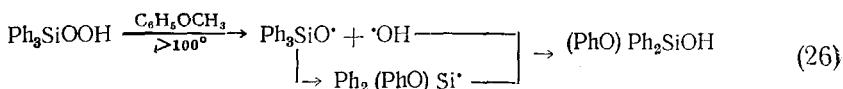
является бимолекулярной¹⁰⁶.



Силильный аналог перегруппированывается аналогично уже в процессе его получения из Et_3Ti и Ph_3SiOOH ¹⁰⁶.

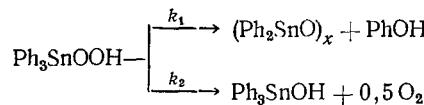
Для перекисных соединений элементов IVб группы так же, как и для перекисей таллия, возможны все типы превращений: спонтанные свободно-радикальные распады, включающие радикал-индуцированные стадии, перегруппировка у центрального атома металла и сравнительно мало распространенный среди перекисных МОС молекулярный распад.

Термолиз Ph_3SiOOH , как известно²⁵¹, идет с гомолизом связи $\text{O}-\text{O}$ на начальной стадии:



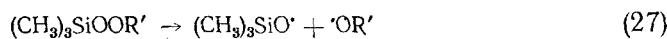
Образование фенола в продуктах объясняется перегруппировкой $\text{Ph}_3\text{SiO}^\cdot$ радикала.

Распад Ph_3SiOOH в хлорбензоле катализируют соли кобальта(II) (стеарат и абиетат). Реакция идет в условиях, при которых термическое разложение по схеме (26) практически не происходит. Продуктами распада являются Ph_3SiOH , H_2O и O_2 ; фенол отсутствует²⁵². На основании кинетических данных о влиянии ингибиторов, а также спектрального изучения валентных превращений катализатора, установлено, что распад в этих условиях проходит по радикальному нецепному механизму, сходному с катализитическим распадом органических гидроперекисей. Стеарат кобальта катализирует также радикальный распад Ph_3GeOOH , скорость которого сопоставима со скоростями распада кремниевого аналога и Ph_3COOH ²⁵³. В отличие от этих гидроперекисей, термолиз наименее стабильной Ph_3SnOOH в бензоле, толуоле, диоксане или ацетонитриле при $10-40^\circ$ проходит по двум конкурирующим направлениям:



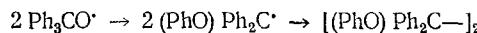
Соотношение скоростей распада мало меняется в различных растворителях, а реакционная смесь не катализирует полимеризацию олефиновых мономеров²⁵⁷.

Алкил(триорганосилил)перекиси $\text{R}_3\text{SiOOR}'$ (R и R' -алкильные группы) подвергаются томолитическому распаду при нагревании их до высокой температуры ($170-200^\circ$)^{109, 254-256}. Энергия диссоциации связи $\text{O}-\text{O}$ в ряде металлоорганических перекисей, в том числе в перекисных соединениях кремния, определена термохимическим методом²⁵⁷. Распад $(\text{CH}_3)_3\text{SiOOBu}-t$ в анизоле, изопропилбензоле, *n*-нонане, декане описывается уравнением реакции 1-го порядка^{254, 256}, скорость распада соединений $(\text{CH}_3)_3\text{SiOOR}'$ где $\text{R}=\text{Ph}(\text{CH}_3)_2\text{C}$, $\text{Ph}_2(\text{CH}_3)\text{C}$ и Ph_3C закономерно растет с увеличением числа фенильных групп^{109, 256}. Начальная стадия распада — гомолиз связи $\text{O}-\text{O}$:

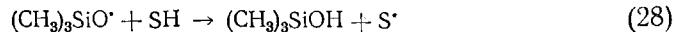


Третичные алкилокси-радикалы реагируют по схемам (23), (24). Радикалы $\text{Ph}_3\text{CO}^\cdot$ и $\text{Ph}_2(\text{CH}_3)\text{CO}^\cdot$, образовавшиеся по реакции (27) из соответствующих аралкилпероксисиланов, не только участвуют в этих ре-

акциях, но и перегруппировываются:



В отличие от третичных алкильных RO-радикалов, $(\text{CH}_3)_3\text{SiO}$ -радикалы не распадаются, а только дегидрируют растворитель:

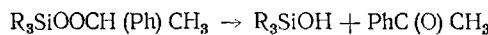


По радикальной схеме идет распад $\text{Et}_3\text{SiOOBu}-t$ в углеводородах (нонан, декан) при температуре выше 140° . Продуктами распада являются C_2H_6 , C_2H_4 , $t\text{-BuOH}$, Et_3SiOH , Et_3SiOR , EtOH и силоксан^{107, 258–260}. При 170 – 200° процесс усложняется стадией индуцированного распада^{258, 259}. Аналогично проходит распад $\text{Et}_3\text{GeOOBu}-t$ ²⁵⁴.

Термическая стабильность кремнийорганических перекисей $\text{R}_3\text{SiOOR}'$ зависит от природы радикала R. В ряду $(\text{CH}_3)_3\text{SiOOCH}(\text{Ph})\text{CH}_3$, $\text{Et}_3\text{SiOOCH}(\text{Ph})\text{CH}_3$ и $(n\text{-Pr})_3\text{SiOOCH}(\text{Ph})\text{CH}_3$ термическая стабильность наибольшая для первой перекиси и наименьшая для последней (нонан, 180°)¹¹². В сравнении с ними гермильные аналоги $(\text{CH}_3)_3\text{GeOOCH}(\text{Ph})\text{CH}_3$ и $\text{Et}_3\text{GeOOCH}(\text{Ph})\text{CH}_3$ более термически стабильны, причем метильное производное из них оказывается наиболее устойчивым соединением¹¹². По кинетическим данным и по структуре продуктов распада, силильные перекиси с вторичным алкилпероксирадикалом превращаются одновременно по трем направлениям. Кроме гомолитического распада по схеме (27) и дальнейших реакций радикалов по схемам (23), (24) и (28), происходит перегруппировка перекиси у атома кремния с синхронным перераспределением связей в активном циклическом комплексе:



а также молекулярный распад перекиси до кетона и силанола²⁶¹

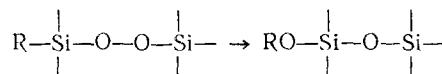


R=CH₃, Et, n-Pr.

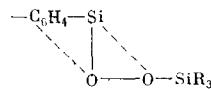
Возможность последнего направления при распаде указанных перекисей подтверждается образованием ацетофенона.

Термическая стабильность соединений $\text{Ph}_3\text{SiOOCPh}_n(\text{CH}_3)_{3-n}$, как и их этильных аналогов, падает с накоплением фенильных групп в перекиси-радикале^{110, 111}. Превращение перекиси идет по двум параллельным направлениям в соответствии с уравнениями (27) и (29), причем для $\text{Ph}_3\text{SiOOCPh}_3$ реакция (24) не имеет места.

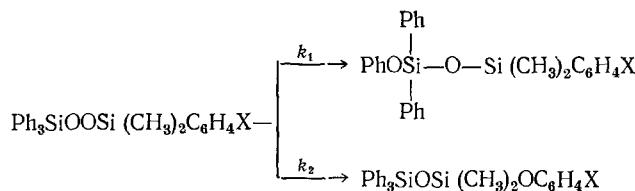
Процессы перегруппировок перекисных МОС элементов IV группы детально изучены на примерах симметричных и несимметричных кремнийорганических перекисей и смешанных металлоорганических перекисей: $(\text{R}_3\text{SiO}—)_2(\text{R}=\text{CH}_3, \text{Et}, n\text{-C}_6\text{H}_{13})$ ¹¹⁴, $[\text{Ar}_n(\text{CH}_3)_{3-n}\text{SiO}—]_2(\text{Ar}=\text{Ph}, p\text{-CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4, p\text{-Br—C}_6\text{H}_4)$ ^{113, 115–117}; $\text{Ph}_3\text{SiOOSiR}_3$ ($\text{R}=\text{CH}_3, \text{Et}, n\text{-Pr}, n\text{-Bu}, n\text{-C}_5\text{H}_{11}, n\text{-C}_6\text{H}_{13}$)^{113, 118, 119, 262, 263}, $\text{Ph}_3\text{SiOOSi}(\text{CH}_3)_2\text{R}$ ($\text{R}=n\text{-Bu}, \text{Ph}, \text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4, p\text{-CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4, p\text{-Br—C}_6\text{H}_4$)^{113, 115, 262, 264}; $\text{R}_3\text{SiOOGePh}_3$ (R -алкил; арил)^{118, 121, 122}. Термическое разложение этих перекисей изучено в интервале температуры 70 – 100° в различных растворителях. В инертных растворителях перекиси превращаются в изомерные неперекисные соединения — арил(алкил) оксидисилоксаны:



Перегруппировка сопровождается миграцией арильной или алкильной группы от атома кремния к атому кислорода. Выход продуктов перегруппировки количественный. Скорость перегруппировки перекисей $[\text{Ph}_n(\text{CH}_3)_{3-n}\text{Si}-\text{O}-]_2$ возрастает с увеличением числа Ph-групп. Результаты кинетических измерений указывают на гетеролитический механизм перегруппировки. Одной из причин перегруппировки является эффект $d_{\pi}-p_{\pi}$ -сопряжения между атомом кремния и перекисным кислородом. Дефицит электронной плотности на атомах кислорода повышается при введении электроноакцепторных групп в радикал у кремния. Следует отметить, что CH_3O^- и CH_3 -группы в *пара*-положении Ph-кольца в перекисях $[\text{p-XC}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)_2\text{SiO}-]_2$ увеличивают константы скорости перегруппировки, причем мигрирующей группой является арильная группа, что обусловлено более эффективным взаимодействием π -электронного облака фенильного кольца с p -электронами атома кислорода в переходном циклическом комплексе:

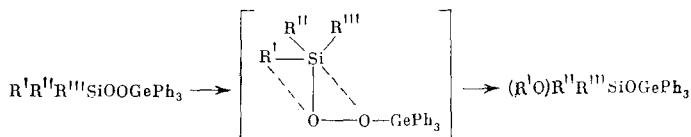


Перегруппировка перекисей $\text{p-XC}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)_2\text{SiOOSiPh}_3$ является сложной реакцией, идущей по двум параллельным направлениям^{113, 264}:



Кинетическим методом определена относительная миграционная способность арильных групп у различных атомов кремния¹¹³. Перегруппировка перекисей $\text{Ph}_3\text{SiOOSiAlk}_3$ проходит исключительно путем миграции Ph-группы от Si- к O-атому^{113, 119, 262, 263}, причем термическая стабильность падает с ростом *I*-эффекта алкильных групп в ряду $\text{CH}_3 > \text{Et} > n\text{-Pr} > n\text{-Bu}$ ¹¹⁹.

Смешанные органокремнийгерманиевые перекиси $\text{R}_3\text{SiOOGePh}_3$ ($\text{R} = \text{CH}_3, \text{Et}, n\text{-Pr}, n\text{-Bu}, n\text{-C}_5\text{H}_{11}, \text{Ph}$)^{118, 121, 122} и $(\text{CH}_3)_2\text{PhSiOOGePh}_3$ ¹²¹ при нагревании в твердом состоянии или в растворе при температуре выше 100° количественно превращаются в неперекисный продукт. При этом идет селективное перемещение группы, связанной с кремнием:



Скорость перегруппировки повышается с ростом полярности растворителя и числа фенильных групп у атома кремния^{118, 121}. По скорости изомеризации соединения $\text{Alk}_3\text{SiOOGePh}_3$ располагаются в ряд: $\text{CH}_3 < \text{Et} < n\text{-Pr} < n\text{-Bu} < n\text{-C}_5\text{H}_{11} < \text{Ph}$ ¹²². Факторами, определяющими направление и скорость перегруппировки, как и в случае кремнийорганических перекисей, являются: 1) дефицит электронной плотности на перекисной связи; 2) нуклеофильность групп, связанных с Si; 3) энергетическая выгодность циклического переходного состояния.

Спектроскопическим исследованием^{265, 266} дана оценка относительной основности перекисей типа $R_3MOOM'R_3$ (M и M'=Si, Ge, R-алкил, арил) и относительной миграционной способности радикалов, а также изучены направления перегруппировок в этих перекисях.

Перекисные соединения олова, такие как Sn-органические перекиси R_3SnOOR' и органостаннильные перекиси $R_3SnOO-SnR_3$, являются менее стабильными соединениями по сравнению с соответствующими перекисями кремния и германия. Заметное влияние на распад Et_3SnOOR' оказывает природа радикала R' в перекиси. При R'=Et распад перекиси в растворе идет при комнатной температуре сравнительно быстро^{69, 242, 260}. Перекиси $(CH_3)_3SnOOBu-t$ и $Et_3SnOOBu-t$ в тех же условиях стабильны^{254, 259, 260, 267}. Основными продуктами распада $Et_3SnOOBu-t$ (170° , *n*-додекан) являются $(Et_2SnO)_x$, $(Et_3Sn)_2O$, $Et_3SnOH \cdot 0,5H_2O$, *t*-BuOH, CH_3COCH_3 , CH_4 , C_2H_6 , C_2H_4 и продукт димеризации додецил-радикала. Распад идет радикально и индуцировано; начальная стадия — гомолиз связи O—O:

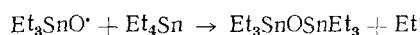


Далее следуют конкурирующие реакции распада и взаимодействия радикалов с растворителем и перекисью. Кроме радикального процесса происходят молекулярное превращение перекиси до $Et_2(EtO)SnOBu-t$ по типу перегруппировки сильных перекисей и конкурирующая реакция молекулярного взаимодействия исходной перекиси с растворителем²⁶⁸

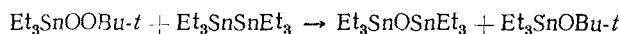


Продукты распада перекиси при низких значениях начальной концентрации указывают на отсутствие свободных Et_3SnO -радикалов. С повышением концентрации перекиси и температуры выход продуктов за счет радикалов, образующихся по схеме (30), повышается. Термолиз перекиси ускоряется добавками $(Et_2SnO)_x$ и $(Et_3Sn)_2O$, которые принимают участие в радикальной реакции²⁶⁹.

В связи с возможным образованием перекисей при окислении Et_4Sn и Et_6Sn_2 изучено влияние этих соединений на распад Sn-органических перекисей. Добавка Et_4Sn к раствору $Et_3SnOOBu-t$ в *n*-декане (160°) практически не изменяет скорость разложения перекиси, добавка же Et_6Sn_2 , напротив, сильно ускоряет распад. Продукты реакции те же, что и при распаде перекиси в чистом декане, но меняется их соотношение²⁶⁷. В присутствии Et_6Sn_2 дополнительно образуется $Et_3SnOBu-t$. Реакция носит радикальный цепной характер с начальным распадом по схеме (30). Радикалы атакуют как растворитель, так и молекулы МОС, причем Et_3SnO -радикалы предпочтительнее реагируют с Et_4Sn с вытеснением Et -радикалов, чем с отрывом водорода:

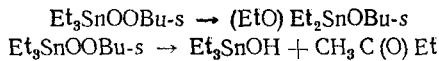


В смеси декан — Et_6Sn_2 наряду с радикальным разложением идет молекулярное взаимодействие перекиси с МОС:

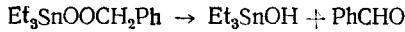


Перекись олова с вторичным радикалом $Et_3SnOOBu-s$, менее стабильна, чем *трет*-бутилпероксипроизводное¹²⁶, а также менее устойчива по сравнению с Ge- и Si-аналогами. В растворе *n*-додекана распад идет как реакция 1-го порядка с образованием $(Et_2SnO)_x$, $(Et_3Sn)_2O$, $CH_3C(O)Et$

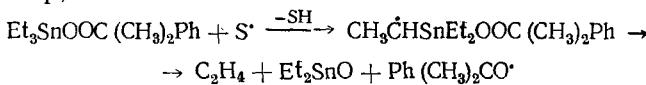
и C_2H_6 . Кинетическим исследованием показано, что в η -нонане, изопропилбензоле и анизоле ($150-200^\circ$) кроме радикального распада идет перегруппировка и молекулярный распад:



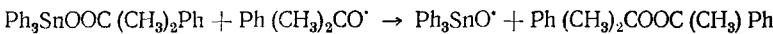
Молекулярный распад перекисей олова предполагается также в случае перекиси с первичной алкилперокси-группой, $Et_3SnOOC(CH_3)_2Ph$, образующейся в растворе при фотоокислении Et_3SnCH_2Ph кислородом⁶⁷:



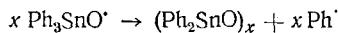
Оловоорганические перекиси с третичной и вторичной аралкильной группой у перекисного кислорода, $Et_3SnOOC(CH_3)_2Ph$ и $Et_3SnOOC(CH_3)Ph$, менее стабильны, чем соответствующие производные Si и Ge^{112, 269}. Распад первой из них (октан, $140-170^\circ$) идет как реакция 1-го порядка. Продукты реакции обусловлены превращениями Et_3SnO и аралкилокси-радикалов, образующихся по схеме (30). Имеет место также распад перекиси, индуцированный радикалами растворителя^{125, 260, 267, 270}, например;



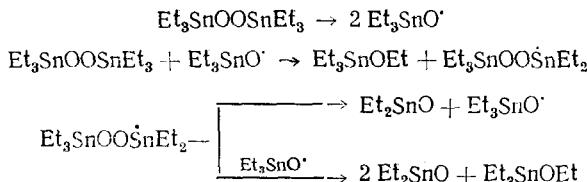
Термическая стабильность фенильного производного $Ph_3SnOOC(CH_3)_2Ph$ также ниже, чем Ge- и Si-аналогов. Перекись разлагается с измеримой скоростью уже при 130° . Если в случае $Ph_3MOC(CH_3)_2Ph$ (где $M=Si, Ge$) гомолитический распад по связи O—O сопровождается параллельным изомерным превращением в феноксипроизводное $(PhO)Ph_2MOC(CH_3)_2Ph$ оловоорганическая перекись в сопоставимых условиях (анизол, 130°), так не реагирует. Радикальная схема включает образование $Ph(CH_3)_2CO^\cdot$ и Ph_3SnO -радикалов, причем первый из них вызывает индуцированный распад перекиси,



второй, в отличие от Ph_3SiO^\cdot и Ph_3GeO^\cdot -радикалов, способен распадаться с выбросом Ph-радикала²⁷¹



Органостанильные перекиси, $R_3SnOOSnR_3$, термически менее устойчивы, чем перекиси типа R_3SnOOR' . Например, $Et_3SnOOSnEt_3$ ^{61, 63, 241, 243, 244, 272} разлагается при 0° в течение одного дня, при 60° — взрывается. Разложение в растворе η -нонана ($20-80^\circ$) идет с образованием в качестве конечных продуктов Et_2SnO и $EtOSnEt_2$ с количественным выходом. Реакция подчиняется уравнению 1-го порядка и индуцируется радикалами перекиси:

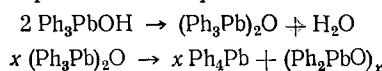


Перекись вызывает полимеризацию акрилонитрила и метилметакрилата.

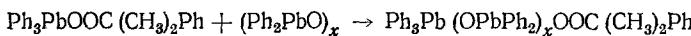
Из всех перекисей элементов IVb группы свинецорганические перекиси проявляют наименьшую термическую стабильность. Так, $Et_3PbOOBu-t$ и $Et_3PbOOC(CH_3)_2Ph$ медленно разлагаются уже при ком-

натной температуре, быстро при нагревании с выделением газа^{69, 128, 129, 243}. Распад идет по радикальному механизму, и реакционные смеси катализируют полимеризацию олефинов⁶⁹. В случае $\text{Et}_3\text{PbOOBu}-t$ (90—120°, углеводороды) отмечен автокатализический характер распада, причем скорость реакции увеличивается с ростом исходной концентрации перекиси²⁵⁴.

Перекись $\text{Ph}_3\text{PbOOC(CH}_3)_2\text{Ph}$ — самое неустойчивое из полученных соединений в ряду перекисей $\text{Ph}_3\text{MOOC(CH}_3)_2\text{Ph}$ (M = элемент IV группы)²⁷¹. В продуктах автокатализического распада найдено очень мало бензола, так как Ph_3PbO -радикалы не распадаются подобно Ph_3SnO -радикалам, а в результате дегидрирования растворителя дают Ph_3PbOH . Автокатализ обусловлен присутствием окиси дифенилсвинца, образующейся в результате превращений гидроокиси:

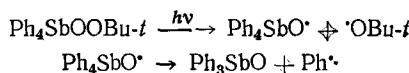


Добавки окиси не только сокращают период индукции, но и ускоряют разложение перекиси за счет образования менее устойчивой оксиперекиси²⁷¹:

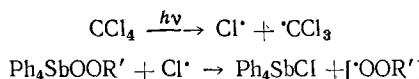


Для перекисных соединений элементов V группы, как и для рассмотренных перекисей IV группы, присущи радикальные и тетеролитические превращения.

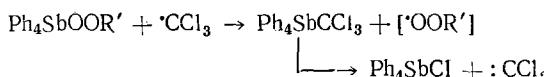
Под действием УФ-света осуществлен гомолитический распад Sb-органических перекисей $\text{Ph}_4\text{SbOOR}'$ (R' — третичный радикал)²⁷³, например:



Взаимодействуя с растворителем (толуол, хлорбензол) по реакции радикального замещения Ph - и t - BuO -радикалы дают бензол, карбинол и смесь изомерных метилдифенилов или хлордифенилов. В хлорбензоле в качестве побочного направления отмечено индуцированное разложение перекиси радикалами растворителя. В CHCl_3 стадии индуцированного распада и фотолиза перекиси по связи $\text{O}—\text{O}$ конкурируют: в CCl_4 индуцированный распад является уже главным направлением.

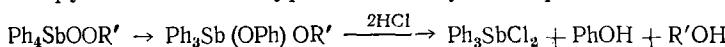


Радикалы $\cdot\text{CCl}_3$, частью рекомбинируют, частью взаимодействуют с перекисью:



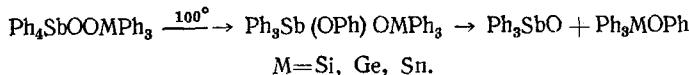
Добавки циклогексена к CHCl_3 или CCl_4 снижают долю индуцированного распада.

В условиях термораспада (полярные и неполярные растворители, 100°) перекиси $\text{Ph}_4\text{SbOOR}'$ ($\text{R}' = t\text{-Bu}$, $\text{Ph}(\text{CH}_3)_2\text{C}$, $\text{Ph}_2(\text{CH}_3)\text{C}$, Ph_3C) количественно изомеризуются в неперекисный продукт с миграцией одной фенильной группы от атома сурьмы к атому кислорода¹³³

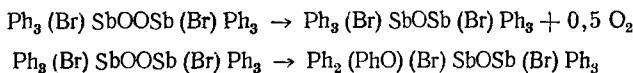


Растворитель в реакции не участвует.

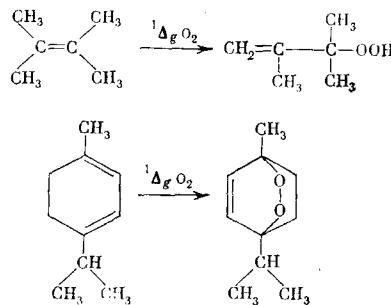
Аналогичным образом ведут себя смешанные перекиси типа сурьма — элемент IV группы при нагревании их в твердом состоянии или в растворах до 100°. Перегруппировка также идет у атома сурьмы¹³⁵:



Для перекисных соединений сурьмы возможны и молекулярные распады. *бис*-Трифенилбромсурьмяная перекись $\text{Ph}_3(\text{Br})\text{SbOOSb(Br)Ph}_3$ достаточно стабильна при комнатной температуре в кристаллическом состоянии, в растворе же быстро разлагается. При этом протекают две независимые реакции: молекулярный распад с отщеплением кислорода и перегруппировка с одновременным расщеплением связи O—O и переходом Ph-группы от сурьмы к кислороду



Доля распада перекиси по схеме (31) тем выше, чем выше концентрация перекиси в растворе. Интересно, что выделяющийся кислород находится в возбужденном состоянии и вступает в реакции, типичные для синглетного кислорода. При распаде перекиси в хлорбензоле с добавками тетраметилэтилена или α -терпинена при 70° кислород практически не выделяется, а образуется 2,3-диметил-3-гидропероксибутен-1 или соответственно аскаридол²⁷⁴.



Из этого краткого обзора видно, что перекисные МОС представляют собой очень интересный класс соединений. Однако в отличие от реакций их образования и термического распада химические реакции рассмотренных перекисей изучены еще мало. Можно с уверенностью сказать, что в ближайшее время будут получены новые данные о реакционной способности, структуре и анализе этих соединений, а также будут намечены пути их практического использования.

ЛИТЕРАТУРА

1. Т. Г. Брилкина, В. А. Шушунов, Успехи химии, 35, 1430 (1966).
2. Т. Г. Брилкина, В. А. Шушунов, Реакции металлоорганических соединений с кислородом и перекисями, «Наука», М., 1966.
3. A. G. Davies, in *Organic Peroxides* (ed. by D. Swern), J. Wiley, N. Y., 1971, v. 2, p. 338.
4. Ю. А. Александров, Докт. дисс., Горьковский госуниверситет, Горький, 1969.
5. Ю. А. Александров, М. Н. Спиридонова, ДАН СССР, 182, 1319 (1968).
6. Ю. А. Александров, М. Н. Спиридонова, Ж. общ. химии, 39, 2756 (1969).
7. Ю. А. Александров, В. М. Фомин, М. Н. Спиридонова, Там же, 38, 1410 (1968).
8. Yu. A. Alexandrov, Organometal. Chem. Rev. A., 6, 209 (1970).

9. *Yu. A. Alexandrov*, *J. Organometal. Chem.*, **1**, 55 (1973).
10. *Ю. А. Александров, Б. И. Тарунин, М. Л. Переплетчиков*, Труды по химии и хим. технологии (Горький), вып. 4, 85 (1974).
11. *Б. И. Тарунин*, Канд. дисс., Горьковский госуниверситет, Горький, 1974.
12. *Н. Г. Шеянов*, Канд. дисс., Горьковский госуниверситет, Горький, 1973.
13. *Ю. А. Александров, С. Д. Разумовский, Б. И. Тарунин*, *Ж. общей химии*, **40**, 2137 (1970).
14. *Ю. А. Александров, Б. И. Тарунов*, Там же, **41**, 241 (1971).
15. *Ю. А. Александров, Б. И. Тарунин*, Там же, **42**, 717 (1972).
16. *Ю. А. Александров, Б. И. Тарунин*, *ДАН СССР*, **212**, 869 (1973).
17. *Ю. А. Александров, Б. И. Тарунин*, *Ж. общей химии*, **44**, 1835 (1974).
18. *Ю. А. Александров, Б. И. Тарунин, В. А. Шушунов*, *Кинетика и катализ*, **12**, 898 (1971).
19. *Ю. А. Александров, Н. Г. Шеянов*, *Ж. общей химии*, **36**, 958 (1966).
20. *Ю. А. Александров, Н. Г. Шеянов*, Там же, **37**, 2136 (1967).
21. *Ю. А. Александров, Н. Г. Шеянов*, Там же, **39**, 141 (1969).
22. *Ю. А. Александров, Н. Г. Шеянов*, Там же, **39**, 982 (1969).
23. *Ю. А. Александров, Н. Г. Шеянов*, Там же, **40**, 246 (1970).
24. *Ю. А. Александров, Н. Г. Шеянов*, Там же, **40**, 1664 (1970).
25. *Ю. А. Александров, Н. Г. Шеянов, В. А. Шушунов*, Там же, **38**, 1352 (1968).
26. *Ю. А. Александров, Н. Г. Шеянов, В. А. Шушунов*, Там же, **39**, 986 (1969).
27. *Ю. А. Александров, Н. Г. Шеянов, В. А. Шушунов*, *ДАН СССР*, **192**, 91 (1970).
28. *Ю. Н. Барышников, А. А. Квасов, В. А. Шушунов*, Труды по химии и хим. технологии (Горький), вып. 2, 195 (1963).
29. *Г. А. Разуваев, Р. Ф. Галиуллина, Г. Г. Петухов, Н. В. Лиховидова*, *Ж. общей химии*, **33**, 3358 (1963).
30. *Г. А. Разуваев, Е. В. Митрофанова, Г. Г. Петухов*, Там же, **31**, 2343 (1961).
31. *Г. А. Разуваев, Г. Г. Петухов*, Труды по химии и хим. технологии (Горький), вып. 1, 150, (1961).
32. *Г. А. Разуваев, Г. Г. Петухов, Р. Ф. Галиуллина, Н. Н. Шабанова*, *Ж. общей химии*, **34**, 3812 (1964).
33. *Ю. А. Александров, О. Н. Дружков, С. Ф. Жильцов, Г. А. Разуваев*, *ДАН СССР*, **157**, 1395 (1964).
34. *Р. Ф. Галиуллина, О. Н. Дружков, Г. Г. Петухов, Г. А. Разуваев*, *Ж. общей химии*, **35**, 1164 (1965).
35. *В. Н. Панкратова, В. Н. Латяева, Г. А. Разуваев*, Там же, **35**, 900 (1965).
36. *Ю. Н. Барышников, А. А. Квасов*, Труды по химии и хим. технологии (Горький), вып. 2, 81 (1973).
37. *Ю. Н. Барышников, А. А. Квасов, А. П. Баталов*, *Ж. общей химии*, **41**, 297 (1971).
38. *Ю. Н. Барышников, А. А. Квасов, А. П. Баталов, В. В. Рындина*, *Ж. орг. химии*, **6**, 2269 (1970).
39. *А. А. Квасов*, Канд. дисс., Горьковский гос. университет, Горький, 1972.
40. *A. G. Davies, B. P. Roberts, W. Ramsay*, *J. Chem. Soc. (B)*, **1968**, 1074.
41. *Ю. А. Александров, Б. В. Сульдин, В. А. Шушунов*, *Ж. общей химии*, **39**, 2364 (1969).
42. *Г. Г. Петухов, Р. Ф. Галиуллина, Ю. Н. Краснов, А. Д. Чернова*, Там же, **42**, 1046 (1972).
43. *В. Н. Панкратова, И. В. Ломакова, И. Ю. Макарова*, Там же, **43**, 1751 (1973).
44. *Ю. А. Александров, О. Н. Дружков, С. Ф. Жильцов, Г. А. Разуваев*, Там же, **35**, 1440 (1965).
45. *О. Н. Дружков, С. Ф. Жильцов, Г. Г. Петухов*, Там же, **38**, 2706 (1968).
46. *С. Ф. Жильцов, В. М. Кашин*, Изв. ВУЗов, Химия и хим. технологии, Горький (ГГПИ им. М. Горького), **15**, 459 (1972).
47. *С. Ф. Жильцов, Л. Ф. Кудрявцев, О. Н. Дружков, Г. Г. Петухов*, *Ж. общей химии*, **39**, 2276 (1969).
48. *Г. А. Разуваев, С. Ф. Жильцов, О. Н. Дружков, Г. Г. Петухов*, *ДАН СССР*, **152**, 633 (1963).
49. *Г. А. Разуваев, Г. Г. Петухов, С. Ф. Жильцов, Л. Ф. Кудрявцев*, Там же, **135**, 87 (1960).
50. *Г. А. Разуваев, Г. Г. Петухов, С. Ф. Жильцов, Л. Ф. Кудрявцев*, Там же, **141**, 107 (1961).
51. *Г. А. Разуваев, Г. Г. Петухов, С. Ф. Жильцов, Л. Ф. Кудрявцев*, Там же, **144**, 810 (1962).
52. *Г. А. Разуваев, С. Ф. Жильцов, Ю. А. Александров, О. Н. Дружков*, *Ж. общей химии*, **35**, 1152 (1965).
53. *А. М. Сладков, В. А. Маркевич, И. А. Явич, Л. К. Лунева, В. Н. Чернов*, *ДАН СССР*, **119**, 1159 (1958).
54. *Г. А. Разуваев, А. И. Граевский*, *Ж. общей химии*, **32**, 1006 (1962).

55. Г. А. Разуваев, А. И. Граевский, О. И. Демин, К. С. Минскер, Ю. Г. Сухарев, Труды по химии и хим. технологии (Горький), вып. 3, 373, (1960).
56. Г. А. Разуваев, А. И. Граевский, К. С. Минскер, М. Д. Белова, ДАН СССР, 152, 114 (1963).
57. Г. А. Разуваев, Е. В. Митрофанова, Г. Г. Петухов, Ж. общей химии, 30, 1996 (1960).
58. Г. А. Разуваев, Е. В. Митрофанова, Г. Г. Петухов, Р. В. Каплина, Там же, 32, 3454 (1962).
59. Ю. А. Александров, Г. Н. Фигурова, В. А. Додонов, Г. А. Разуваев, ДАН СССР, 195, 1091 (1970).
60. Ю. А. Александров, Канд. дисс., ИНЭОС АН СССР, М., 1961.
61. Ю. А. Александров, Т. Г. Брилкина, В. А. Шушунов, Труды по химии и хим. технологии (Горький), вып. 1, 3 (1961).
62. Б. В. Емельянов, Ю. А. Александров, Б. А. Радбиль, Б. В. Сульдин, З. Н. Шемякина, Ж. прикл. хим., 40, 2501 (1967).
63. Ю. А. Александров, Н. Н. Вышинский, Труды по химии и хим. технологии (Горький), вып. 3, 656 (1961).
64. Ю. А. Александров, Б. А. Радбиль, В. А. Шушунов, Труды по химии и хим. технологии (Горький), вып. 3, 388 (1960).
65. В. А. Шушунов, Т. Г. Брилкина, Ю. А. Александров, Там же, вып. 2, 329 (1959).
66. J. A. Howard, E. Furimsky, J. Organometal. Chem., 46, C-45 (1972).
67. Ю. А. Александров, В. Н. Глушакова, Б. А. Радбиль, Труды по химии и хим. технологии (Горький), вып. 1, 69 (1967).
68. Ю. А. Александров, Б. А. Радбиль, Ж. общей химии, 37, 2345 (1967).
69. Ю. А. Александров, Б. А. Радбиль, В. А. Шушунов, Там же, 37, 208 (1967).
70. Ю. А. Александров, Б. А. Радбиль, Там же, 38, 1356 (1968).
71. Ю. А. Александров, Б. А. Радбиль, Там же, 36, 543 (1966).
72. Н. С. Вязанкин, Г. А. Разуваев, Е. Н. Гладышев, ДАН СССР, 155, 830 (1964).
73. Н. С. Вязанкин, Г. А. Разуваев, Е. Н. Гладышев, Т. Г. Гурикова, Там же, 155, 1108 (1964).
74. Yu. A. Alexandrov, V. N. Glushakova, G. A. Razuvaev, J. Organometal. Chem., 40, 49 (1972).
75. Yu. A. Alexandrov, G. A. Razuvaev, V. N. Glushakova, V. Ya. Savukova, Там же, 27, 201 (1970).
76. Ю. А. Александров, Г. А. Разуваев, Г. Н. Фигурова, В. Н. Глушакова, ДАН СССР, 185, 1293 (1969).
77. G. A. Razuvaev, Yu. A. Alexandrov, V. N. Glushakova, G. N. Figurova, J. Organometal. Chem., 14, 339 (1968).
78. Г. А. Разуваев, Ю. А. Александров, Н. В. Глушакова, Г. Н. Фигурова, ДАН СССР, 180, 1119 (1968).
79. Г. А. Разуваев, Ю. А. Александров, Г. Н. Фигурова, В. Н. Глушакова, Ж. общей химии, 39, 2499 (1969).
80. В. Н. Глушакова, Ю. А. Александров, Там же, 41, 1751 (1971).
81. Yu. A. Alexandrov, G. A. Razuvaev, G. N. Figurova, J. Organometal. Chem., 27, 207 (1971).
82. Г. Н. Фигурова, Ю. А. Александров, Ж. общей химии, 40, 2334 (1970).
83. В. Н. Глушакова, Ю. А. Александров, Н. В. Анфилов, Там же, 39, 1896 (1969).
84. Г. А. Разуваев, Ю. А. Александров, В. Н. Глушакова, Н. В. Анфилов, ДАН СССР, 188, 1303 (1969).
85. V. N. Glushakova, Yu. A. Alexandrov, G. A. Razuvaev, J. Organometal. Chem., 40, 43 (1972).
86. Н. А. Соколов, Л. Г. Усова, Ю. А. Александров, В Всесоюзн. конф. по химии органических перекисных соединений, Тезисы докладов, Горький, 1973, стр. 138.
87. Н. А. Соколов, Л. Г. Усова, В. А. Шушунов, IV Всесоюзн. конф. по реакционной способности и превращениям перекисей, Тезисы докладов, Ереван, 1968, стр. 27.
88. Н. А. Соколов, Л. Г. Усова, В. А. Шушунов, Ж. общей химии, 40, 209 (1970).
89. Н. А. Соколов, Л. Н. Четырбок, В. А. Шушунов, Там же, 33, 2027 (1963).
90. Н. А. Соколов, В. А. Шушунов, В. А. Яблоков, Труды по химии и хим. технологии (Горький), вып. 1, 58 (1962).
91. Г. А. Разуваев, В. Н. Панкратова, В. А. Мураев, И. В. Быкова, Ж. общей химии, 39, 2490 (1969).
92. С. Ф. Жильцов, Л. Ф. Кудрявцев, О. Н. Дружков, Г. Г. Петухов, Там же, 40, 1533 (1970).
93. С. Ф. Жильцов, Л. Ф. Кудрявцев, О. Н. Дружков, Г. Г. Петухов, Там же, 40, 1537 (1970).
94. С. Ф. Жильцов, Л. Ф. Кудрявцев, О. Н. Дружков, М. А. Шубенко, Г. Г. Петухов, Там же, 37, 2018 (1967).
95. Г. Г. Петухов, С. Ф. Жильцов, Л. Ф. Кудрявцев, М. А. Шубенко, Уч. записки ГГПИ им. М. Горького (Горький), вып. 123, 1970, стр. 273.

96. Г. А. Разуваев, С. Ф. Жильцов, О. Н. Дружков, Г. Г. Петухов, Ж. общей химии, 36, 258 (1966).
97. В. И. Бузулуков, В. П. Масленников, Там же, 41, 1881 (1971).
98. Г. А. Разуваев, Е. И. Федотова, ДАН СССР, 169, 355 (1966).
99. В. И. Бузулуков, В. П. Масленников, Ю. А. Александров, Ж. общей химии, 42, 2583 (1972).
100. В. И. Бузулуков, В. П. Масленников, Ю. А. Александров, Н. П. Случевская, Там же, 44, 1554 (1974).
101. Г. А. Разуваев, Л. П. Степовик, В. А. Додонов, Там же, 39, 1595 (1969).
102. Г. А. Разуваев, А. И. Граевский, К. С. Минскер, В. Н. Захарова, Изв. АН СССР, ОХН, 1962, 1555.
103. В. А. Додонов, Л. П. Степовик, С. В. Головина, Ж. общей химии, 41, 1082 (1971).
104. Г. А. Разуваев, Е. В. Митрофанова, В. А. Додонов, ДАН СССР, 187, 1072 (1969).
105. Г. А. Разуваев, Е. В. Митрофанова, В. А. Додонов, Там же, 182, 1342 (1968).
106. G. A. Razuvaev, V. A. Dodonov, T. I. Starostina, T. A. Ivanova, J. Organometal. Chem., 37, 233 (1972).
107. Ю. А. Александров, Б. В. Сульдин, Труды по химии и хим. технологии (Горький), вып. 2, 358 (1964).
108. Г. А. Разуваев, В. А. Додонов, Н. И. Мысин, Т. И. Старостина, Ж. общей химии, 42, 152 (1972).
109. А. П. Тарабарина, В. А. Яблоков, Там же, 40, 2334 (1970).
110. В. А. Яблоков, А. П. Тарабарина, Д. А. Крекнин, Там же, 40, 2255 (1970).
111. В. А. Яблоков, Н. В. Яблокова, А. П. Тарабарина, Там же, 42, 1051 (1972).
112. В. А. Яблоков, Н. В. Алкеева, А. П. Тарабарина, А. В. Томадзе, Н. В. Яблокова, Ю. А. Александров, Там же, 44, 1789 (1974).
113. В. А. Яблоков, А. Н. Сунин, Л. Я. Исаева, Н. И. Костина, Там же, 43, 1305 (1973).
114. В. А. Яблоков, А. Н. Сунин, Н. В. Яблокова, А. В. Ганюшкин, Там же, 44, 2446 (1974).
115. В. А. Яблоков, А. Н. Сунин, Там же, 42, 472 (1972).
116. В. А. Яблоков, А. Н. Сунин, А. В. Ганюшкин, Там же, 44, 287 (1974).
117. В. А. Яблоков, А. Н. Сунин, Г. Н. Сайгина, А. В. Ганюшкин, Там же, 43, 1308 (1973).
118. А. П. Тарабарина, В. А. Яблоков, Н. В. Яблокова, Там же, 40, 1094 (1970).
119. В. А. Яблоков, А. Н. Сунин, Там же, 42, 2499 (1972).
120. В. А. Яблоков, А. Н. Сунин, Там же, 43, 1061 (1973).
121. В. А. Яблоков, А. П. Тарабарина, Н. В. Яблокова, Там же, 42, 157 (1972).
122. В. А. Яблоков, А. П. Тарабарина, Н. В. Яблокова, А. В. Томадзе, Там же, 43, 1311 (1973).
123. Ю. А. Ольдекоп, Ф. З. Лишин, Там же, 44, 2174 (1974).
124. Г. А. Разуваев, В. А. Додонов, С. Н. Забурдяева, Е. А. Павленко, Ж. орг. химии, 8, 1818 (1972).
125. Ю. А. Александров, Б. В. Сульдин, С. Н. Кокурина, Труды по химии и хим. технологии (Горький), вып. 3, 228 (1965).
126. Ю. А. Александров, Н. П. Сафонова, Ж. общей химии, 40, 246 (1970).
127. Н. М. Лапшин, Н. Е. Цыганаш, Н. П. Мураева, И. П. Малышева, О. С. Дьячковская, V Всесоюзн. конф. по химии органических перекисных соединений, Тезисы докладов, Горький, 1973, стр. 72.
128. Ю. А. Александров, Т. Г. Брилкина, А. А. Квасов, Г. А. Разуваев, В. А. Шушунов, ДАН СССР, 129, 321 (1959).
129. Ю. А. Александров, Т. Г. Брилкина, В. А. Шушунов, Труды по химии и хим. технологии (Горький), вып. 3, 381 (1960).
130. Ю. А. Александров, Т. Г. Брилкина, В. А. Шушунов, ДАН СССР, 136, 89 (1961).
131. Н. С. Вязанкин, В. П. Бычков, Ж. общей химии, 36, 1684 (1966).
132. Г. А. Разуваев, Н. А. Осанова, И. К. Григорьева, Изв. АН СССР, Сер. хим., 1969, 2234.
133. Г. А. Разуваев, Т. И. Зиновьева, Т. Г. Брилкина, Там же, 1969, 2007.
134. G. A. Razuvaev, N. A. Osanova, T. G. Bril'kina, T. I. Zinov'jeva, V. V. Sharutin, J. Organometal. Chem., 99, 93 (1975).
135. Г. А. Разуваев, Т. И. Зиновьева, Т. Г. Брилкина, ДАН СССР, 188, 830 (1969).
136. G. A. Razuvaev, T. G. Bril'kina, E. V. Krasil'nikova, T. I. Zinov'jeva, A. I. Filimonov, J. Organometal. Chem., 40, 151 (1972).
137. А. Н. Брюханов, В. П. Масленников, Е. В. Тальникова, В. А. Шушунов, Труды по химии и хим. технологии (Горький), вып. 2, 89 (1973).
138. В. И. Бузулуков, В. П. Масленников, Там же, вып. 2, 85 (1973).
139. В. А. Шушунов, А. Н. Брюханов, В. П. Масленников, Н. Н. Носков, Ж. общей химии, 42, 439 (1972).
140. Т. Г. Брилкина, М. К. Сафонова, В. А. Шушунов, Труды по химии и хим. технологии (Горький), вып. 3, 67 (1965).

141. Т. Г. Брилкина, М. К. Сафонова, В. А. Шушунов, Там же, вып. 3, 74 (1965).
142. Т. Г. Брилкина, М. К. Сафонова, В. А. Шушунов, Успехи химии органических перекисных соединений и аутоокисления, «Химия», М., 1969, стр. 217.
143. В. А. Шушунов, Т. Г. Брилкина, ДАН СССР, 141, 1391 (1961).
144. В. Д. Мальков, В. П. Масленников, В. А. Шушунов, Ж. общей химии, 39, 2050 (1969).
145. М. К. Сафонова, Н. А. Соколов, В. А. Шушунов, Т. Г. Брилкина, Там же, 30, 2483 (1969).
146. В. А. Шушунов, Т. Г. Брилкина, М. К. Сафонова, ДАН СССР, 177, 621 (1967).
147. В. Д. Мальков, В. П. Масленников, Н. Н. Вышинский, Ю. А. Александров, Ж. общей химии, 44, 2707 (1974).
148. В. Д. Мальков, В. П. Масленников, В. А. Шушунов, Там же, 41, 1295 (1971).
149. Г. А. Разуваев, В. А. Shushunov, V. A. Dodonov, T. G. Bril'kina, in «Organic Peroxides» (ed. by D. Swern). J. Wiley, N. Y., 1972, v. 3, p. 141.
150. Ю. Н. Барышников, Г. И. Весновская, Ж. общей химии, 39, 529 (1969).
151. Ю. Н. Барышников, Г. И. Весновская, Ж. орг. химии, 10, 1583 (1974).
152. G. A. Baramki, H. S. Chang, J. T. Edward, Canad. J. Chem., 40, 441 (1962).
153. W. A. Nugent, F. Bertini, J. K. Kochi, J. Am. Chem. Soc., 96, 4945 (1974).
154. G. S. Kalinina, T. A. Basalgin, N. S. Vyazankin, G. A. Razuvaev, V. A. Yablokov, N. V. Yablokova, J. Organometal. Chem., 96, 213 (1975).
155. D. Brandes, A. Blaschette, Там же, 73, 217 (1974).
156. Т. А. Басалгина, О. А. Круглая, Г. С. Калинина, Н. С. Вязанкин, Изв. АН СССР, сер. хим., 1973, 2776.
157. Ю. Н. Барышников, Л. Н. Кубкало, Труды по химии и хим. технологии (Горький), вып. 4, 54 (1974).
158. Ю. Н. Барышников, Л. Н. Кубкало, М. Р. Леонов, И. З. Козина, V Всесоюзн. конф. по химии органических перекисных соединений, Тезисы докладов, Горький, 1973, стр. 62.
159. Ю. Н. Барышников, Н. В. Клешина, В. А. Шушунов, Ж. общей химии, 37, 1520 (1967).
160. Г. А. Разуваев, Е. В. Митрофанова, Н. С. Вязанкин, Там же, 34, 675 (1964).
161. Г. А. Разуваев, Е. В. Митрофанова, Н. С. Вязанкин, ДАН СССР, 144, 132 (1962).
162. С. Ф. Жильцов, Л. Ф. Кудрявцев, О. Н. Дружков, М. А. Шубенко, Г. Г. Петухов, Ж. общей химии, 38, 2700 (1968).
163. Г. А. Разуваев, Л. П. Степовик, В. А. Додонов, IV Всесоюзн. конф. по реакционной способности и превращениям перекисей, Тезисы докладов, Ереван, 1968, стр. 18.
164. Г. А. Разуваев, Л. П. Степовик, В. А. Додонов, Г. В. Нестеров, Ж. общей химии, 39, 123 (1969).
165. Л. П. Степовик, В. А. Додонов, Л. А. Малыгина, Там же, 39, 2043 (1969).
166. Г. А. Разуваев, И. В. Ломакова, Л. П. Степовик, В. К. Хамылов, Там же, 43, 1523 (1973).
167. Г. А. Разуваев, Е. В. Митрофанова, Там же, 38, 249 (1968).
168. Г. А. Разуваев, Е. В. Митрофанова, Г. Г. Петухов, Там же, 31, 2340 (1961).
169. Г. А. Разуваев, Л. П. Степовик, Там же, 35, 1672 (1965).
170. Л. П. Степовик, Там же, 41, 2493 (1971).
171. Г. А. Разуваев, Л. П. Степовик, Е. В. Митрофанова, Изв. АН СССР, сер. хим., 1964, 162.
172. Г. А. Разуваев, Л. П. Степовик, Е. В. Митрофанова, Ж. общей химии, 35, 1095 (1965).
173. С. Ф. Жильцов, В. И. Щербаков, О. Н. Дружков, Там же, 39, 1327 (1969).
174. Г. А. Разуваев, В. А. Додонов, Е. В. Митрофанова, Там же, 39, 690 (1969).
175. Г. А. Разуваев, Е. В. Митрофанова, В. А. Додонов, IV Всесоюзн. конф. по реакционной способности и превращениям перекисей, Тезисы докладов, Ереван, 1968, стр. 24.
176. Г. А. Разуваев, В. А. Додонов, В. В. Чесноков, Ж. общей химии, 42, 1975 (1972).
177. Н. С. Вязанкин, Г. А. Разуваев, О. С. Дьячковская, О. А. Шепеткова, ДАН СССР, 143, 1348 (1962).
178. Н. С. Вязанкин, Г. А. Разуваев, О. А. Круглая-Шепеткова, О. С. Дьячковская, в сб. Химия перекисных соединений, «Наука», М., 1964, стр. 298.
179. Г. А. Разуваев, О. С. Дьячковская, Н. С. Вязанкин, О. А. Шепеткова, ДАН СССР, 137, 618 (1961).
180. H. Sakurai, A. Hosomi, M. Kumada, Bull. Chem. Soc. Japan, 40, 1551 (1967).
181. J. Curtice, H. Gilman, G. S. Hammond, J. Am. Chem. Soc., 79, 4754 (1957).
182. H. Sakurai, K. Mashida, M. Kira, Там же, 97, 929 (1975).
183. W. P. Neumann, K. Rubsamen, R. Sommer, Ber., 100, 1063 (1967).
184. W. P. Neumann, K. Rubsamen, Там же, 100, 1621 (1967).
185. Н. С. Вязанкин, Е. Н. Гладышев, Г. А. Разуваев, ДАН СССР, 153, 104 (1963).

186. Н. С. Вязанкин, О. А. Круглая, Труды по химии и хим. технологии (Горький), вып. 1, 3 (1966).
187. Н. С. Вязанкин, Г. А. Разуваев, Т. Н. Бревнова, Ж. общей химии, 34, 1005 (1964).
188. Н. С. Вязанкин, Г. А. Разуваев, Т. Н. Бревнова, Там же, 35, 2033 (1965).
189. Г. А. Разуваев, Н. С. Вязанкин, в сб. Химия перекисных соединений, «Химия», М., 1964, стр. 284.
190. Г. А. Разуваев, Н. С. Вязанкин, О. С. Дьячковская, Ж. общей химии, 32, 2161 (1962).
191. Н. С. Вязанкин, Г. А. Разуваев, О. А. Круглая-Щепеткова, Изв. АН СССР, ОХН, 1962, 2008.
192. Ю. А. Ольдекоп, Б. Н. Морыганов, Ж. общей химии, 23, 2020 (1953).
193. Н. С. Вязанкин, Г. А. Разуваев, Ю. И. Дергунов, О. А. Щепеткова, Труды по химии и хим. технологии (Горький), вып. 1, 58 (1961).
194. Г. А. Разуваев, ЖВХО им. Д. И. Менделеева, 7, 325 (1962).
195. Г. А. Разуваев, Н. С. Вязанкин, О. А. Щепеткова, Ж. общей химии, 30, 2498 (1960).
196. Г. А. Разуваев, Н. С. Вязанкин, О. А. Щепеткова, Tetrahedron, 18, 667 (1962).
197. Г. А. Разуваев, О. А. Щепеткова, Н. С. Вязанкин, Ж. общей химии, 32, 2152 (1962).
198. И. Б. Рабинович, В. И. Тельной, П. Н. Николаев, Г. А. Разуваев, ДАН СССР, 138, 852 (1961).
199. Н. С. Вязанкин, Г. А. Разуваев, С. П. Корнева, Ж. общей химии, 33, 1041 (1963).
200. Н. С. Вязанкин, Г. А. Разуваев, С. П. Корнева, Там же, 34, 2787 (1964).
201. Г. А. Разуваев, Н. С. Вязанкин, О. А. Щепеткова, Там же, 31, 3762 (1961).
202. Г. А. Разуваев, О. А. Щепеткова, Н. С. Вязанкин, Там же, 31, 1401 (1961).
203. В. Т. Бычков, Н. С. Вязанкин, О. В. Линзина, Т. Н. Бревнова, Г. Р. Шноль, Г. А. Разуваев, Там же, 42, 545 (1972).
204. Н. С. Вязанкин, О. А. Круглая, Успехи химии, 35, 1388 (1966).
205. Г. А. Разуваев, Н. С. Вязанкин, Pure Appl. Chem. (London), 19, 353 (1969).
206. Н. С. Вязанкин, Г. А. Разуваев, В. Т. Бычков, ДАН СССР, 158, 382 (1964).
207. Н. С. Вязанкин, Г. А. Разуваев, В. Т. Бычков, Ж. общей химии, 35, 395 (1965).
208. Н. С. Вязанкин, Г. А. Разуваев, С. П. Корнева, О. А. Круглая, Р. Ф. Галиуллина, ДАН СССР, 158, 884 (1964).
209. Н. С. Вязанкин, О. А. Круглая, Г. С. Калинина, Е. Н. Гладышева, Ж. общей химии, 38, 1595 (1968).
210. Н. С. Вязанкин, Г. А. Разуваев, Е. Н. Гладышев, ДАН СССР, 151, 1326 (1963).
211. Н. С. Вязанкин, Е. В. Митрофанова, О. А. Круглая, Г. А. Разуваев, Ж. общей химии, 36, 160 (1966).
212. О. А. Круглая, Н. С. Вязанкин, Г. А. Разуваев, Е. В. Митрофанова, ДАН СССР, 173, 834 (1967).
213. Н. С. Вязанкин, О. А. Круглая, Г. А. Разуваев, Г. С. Семчикова, Там же, 166, 99 (1966).
214. Н. С. Вязанкин, Г. А. Разуваев, О. А. Krugly, G. S. Semchikova, J. Organometal. Chem., 6, 474 (1966).
215. О. А. Круглая, Н. С. Вязанкин, Г. А. Разуваев, Ж. общей химии, 35, 394 (1965).
216. Н. С. Вязанкин, М. Н. Бочкарев, Л. П. Санчина, Там же, 37, 1545 (1967).
217. М. Н. Бочкарев, Л. П. Санчина, Н. С. Вязанкин, Там же, 39, 135 (1969).
218. А. Г. Davies, S. C. W. Hook, J. Chem. Soc. (C), 1971, 1660.
219. R. Hjatt, C. McColeman, G. R. Howe, Canad. J. Chem., 53, 559 (1975).
220. Т. Г. Брилкина, А. И. Филимонов, В Всесоюзн. конф. по химии фосфорорганических соединений, Тезисы, М., 1972.
221. Г. А. Разуваев, К. С. Минскер, Ю. А. Сангалов, А. И. Граевский, ДАН СССР, 151, 110 (1963).
222. Г. А. Разуваев, К. С. Минскер, Ю. А. Сангалов, А. И. Граевский, Высокомол. соед., 6, 269 (1964).
223. Г. А. Разуваев, А. В. Рябов, С. Ф. Жильцов, В. А. Соколова, Г. А. Воскобойник, Там же, 4, 371 (1962).
224. А. В. Рябов, В. А. Додонов, Ю. А. Иванова, Труды по химии и хим. технологии (Горький), вып. 1, 238 (1970).
225. Г. А. Разуваев, Н. С. Василейская, ДАН СССР, 74, 279 (1950).
226. Г. А. Разуваев, Уч. записки Горьковского университета, 15, 81 (1949).
227. Ю. А. Ольдекоп, Там же, 24, 175 (1953).
228. Г. А. Разуваев, О. С. Дьячковская, Ж. общей химии, 26, 1107 (1956).
229. Н. С. Вязанкин, Т. Н. Бревнова, Г. А. Разуваев, Там же, 37, 204 (1967).
230. Ю. А. Ольдекоп, Р. Ф. Соколова, Там же, 23, 1159 (1953).
231. Г. А. Разуваев, Ю. И. Дергунов, Н. С. Вязанкин, ДАН СССР, 145, 347 (1962).
232. Н. А. Майер, Докт. дисс., Ин-т физико-орг. химии, БССР, Минск, 1974.
233. Ю. А. Ольдекоп, Н. А. Майер, Изв. АН СССР, сер. хим., 1966, 1171.
234. Г. А. Разуваев, Ю. А. Ольдекоп, Н. А. Майер, Ж. общей химии, 25, 697 (1955).

235. Н. А. Соколов, Труды по химии и хим. технологии (Горький), вып. 3, №15 (1965).
236. В. А. Яблоков, А. П. Тарабарина, Кинетика и катализ, 10, 200 (1969).
237. В. А. Яблоков, А. П. Тарабарина, Н. В. Яблокова, Труды по химии и хим. технологии (Горький), вып. 2, 135 (1970).
238. V. A. Yablokov, A. P. Tarabrina, N. V. Yablokova, J. Synthesis in Inorganic and Metalorganic Chemistry, 4, 339 (1974).
239. А. Н. Егорочкин, Н. С. Вязанкин, С. Я. Хоршев, С. Е. Скобелева, В. А. Яблоков, А. П. Тарабарина, ДАН СССР, 194, 1326 (1970).
240. A. Blaschette, B. Bressel, Inorg. Nucl. Chem. Letters, 4, 175 (1968).
241. Ю. А. Александров, Труды по химии и хим. технологии (Горький), вып. 3, 642 (1960).
242. Ю. А. Александров, Там же, вып. 2, 485 (1962).
243. Ю. А. Александров, Т. Г. Брилкина, В. А. Шушунов, в сб. Химия перекисных соединений, Изд-во АН СССР, М., 1963, стр. 291.
244. Ю. А. Александров, В. А. Шушунов, Труды по химии и хим. технологии (Горький), вып. 3, 644 (1961).
245. Н. А. Соколов, Л. Г. Усова, В. А. Шушунов, Ж. орг. химии, 8, 751 (1972).
246. Л. Г. Усова, Н. А. Соколов, Ю. А. Александров, ДАН СССР, 217, 1337 (1974).
247. В. И. Бузулуков, В. П. Масленников, Г. Б. Садиков, В. Л. Иванова, Ю. А. Александров, В. Всесоюзн. конф. по химии органических перекисных соединений, Тезисы докладов, Горький, 1973, стр. 34.
248. В. И. Бузулуков, В. П. Масленников, В. Ф. Ходалев, Ю. А. Александров, Ж. общей химии, 44, 2549 (1974).
249. Ю. А. Александров, А. Н. Брюханов, В. П. Масленников, И. В. Спирина, Там же, 45, 2347 (1975).
250. А. Н. Брюханов, В. П. Масленников, Ю. А. Александров, Л. А. Кузнецова, Труды по химии и хим. технологии (Горький), вып. 4, 74 (1974).
251. R. L. Dannley, G. Jalics, J. Org. Chem., 30, 3848 (1965).
252. Э. А. Артемова, М. П. Плитакова, М. К. Щенникова, В. А. Яблоков, Труды по химии и хим. технологии (Горький), вып. 4, 79 (1974).
253. Э. А. Артемова, М. П. Плитакова, М. К. Щенникова, В. А. Яблоков, Там же, вып. 4, 82 (1974).
254. Ю. А. Александров, Б. В. Сульдин, В. А. Шушунов, Ж. общей химии, 39, 2364 (1969).
255. Б. В. Сульдин, Канд. дисс., Горьковский госуниверситет, Горький, 1968.
256. В. А. Яблоков, Н. В. Яблокова, А. П. Тарабарина, М. Н. Шемуранова, Ж. общей химии, 41, 1565 (1971).
257. И. Б. Рабинович, Е. Г. Кипарисова, Ю. А. Александров, ДАН СССР, 200, 1116 (1971).
258. Ю. А. Александров, Б. В. Сульдин, Труды по химии и хим. технологии (Горький), вып. 1, 69 (1965).
259. Ю. А. Александров, Б. В. Сульдин, В. А. Шушунов, Там же, вып. 2, 17 (1965).
260. Ю. А. Александров, Б. В. Сульдин, В. А. Шушунов, в сб. Успехи химии, органических перекисных соединений и аутоокисления, «Химия», М., 1969, стр. 224.
261. В. А. Яблоков, Н. В. Яблокова, А. В. Томадзе, Ю. А. Александров, Ж. общей химии, 45, 588 (1975).
262. В. А. Яблоков, А. Н. Сунин, Г. А. Федосцева, Там же, 44, 1945 (1974).
263. В. А. Яблоков, А. П. Тарабарина, Н. В. Яблокова, М. И. Стальнова, Там же, 41, 887 (1971).
264. В. А. Яблоков, А. Н. Сунин, Н. В. Яблокова, А. В. Ганюшкин, Там же, 44, 2163 (1974).
265. С. Е. Скобелева, Н. С. Вязанкин, С. Я. Хоршев, А. Н. Егорочкин, В. А. Яблоков, А. П. Тарабарина, А. Н. Сунин, Н. В. Яблокова, Там же, 43, 1514 (1973).
266. С. Е. Скобелева, С. Я. Хоршев, В. А. Яблоков, А. Н. Сунин, Там же, 45, 385 (1975).
267. Ю. А. Александров, Б. В. Сульдин, Там же, 37, 2350 (1967).
268. Ю. А. Александров, О. Н. Дружков, Там же, 41, 1753 (1971).
269. Ю. А. Александров, Б. В. Сульдин, Там же, 39, 1093 (1969).
270. Ю. А. Александров, Б. В. Сульдин, С. Н. Кокурина, Там же, 36, 2198 (1966).
271. В. А. Яблоков, А. П. Тарабарина, Н. В. Яблокова, А. Г. Зезина, Там же, 42, 2480 (1972).
272. Ю. А. Александров, В. А. Шушунов, ДАН СССР, 140, 595 (1961).
273. Г. А. Разуваев, Т. И. Зиновьевна, Т. Г. Брилкина, Там же, 193, 355 (1970).
274. J. Dahlmann, K. Winsel, Z. Chem., 14, 232 (1974).