

УДК 541.124.547.54—39

## МЕХАНИЗМЫ ПЕРЕГРУППИРОВКИ ПЕРОКСИДОВ

*B. A. Яблоков*

Обобщены результаты исследований механизмов перегруппировок органических и элементоорганических пероксидов. Подчеркивается общность механизмов независимо от строения пероксидов. Перегруппировки пероксидов рассматриваются как внутримолекулярный процесс, связанный с согласованным перераспределением связей в полярном или ион-радикальном активированном комплексе.

Библиография — 151 ссылка.

## ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение . . . . .	1711
II. Кислотно-катализическая перегруппировка гидропероксидов . . . . .	1712
III. Термическая перегруппировка пероксиэфиров . . . . .	1716
IV. Термическая и катализическая перегруппировка диацилпероксидов . . . . .	1718
V. Перегруппировка органических пероксидов . . . . .	1720
VI. Перегруппировка элементоорганических пероксидов . . . . .	1721

## I. ВВЕДЕНИЕ

Перегруппировки органических и элементоорганических пероксидов связаны с перестройкой исходной молекулы до изомерного соединения, не содержащего пероксигруппы. Участвующие в перегруппировке пероксиды не вызывают полимеризации непредельных соединений, индифферентны к ингибиторам и инициаторам радикальных реакций, но весьма чувствительны к воздействию протонных кислот и кислот Льюиса. Перегруппировку органических пероксидов наблюдали еще в 30-х годах Виланд и Майер<sup>1</sup>. Окисление альдегидов и кетонов пероксидом водорода или надкислотами (реакция Байера — Вилигера) также относится к процессам, связанным с внутримолекулярной перегруппировкой промежуточных пероксиэфиров<sup>2</sup>. По существу, исследованию реакций этого типа стали уделять внимание лишь в начале 50-х годов, когда в СССР впервые в мире был пущен завод по производству фенола кумольным методом, в основе которого лежит реакция кислотно-катализической перегруппировки гидропероксидов<sup>3, 4</sup>. Принципиальная возможность катализической перегруппировки кумилгидропероксида была доказана также Хоком<sup>5</sup>.

С момента установления Виландом и Разуваевым<sup>6</sup> основных продуктов термического разложения диацилпероксидов и выдвижения Уотерсом<sup>7</sup> концепции гомолиза перокси-связи прошел значительный период времени, прежде чем открылись возможности практического использования реакций пероксидов. Настоятельная потребность в полимерных материалах выдвинула на первый план пероксиды в качестве эффективных инициаторов процессов радикальной полимеризации и вулканизации<sup>8, 9</sup>. По мере углубления знаний о реакциях пероксидов исследователи все чаще обнаруживали параллельно протекающие нерадикальные реакции.

Перегруппировки пероксидов встречаются значительно чаще, чем это можно было предположить в период становления химии пероксидов. Они наблюдаются для всех классов пероксиоединений (гидропероксидов, диацилпероксидов, пероксиэфиров и элементоорганических пероксидов), а в некоторых случаях являются единственным возможным направлением реакции.

До настоящего времени нет единого мнения относительно механизма перегруппировки. В одних случаях перегруппировка рассматривается как гетеролитический, в других — как гомолитический процесс. Асимметрия молекул пероксиэфиров и гидропероксидов позволяет предполагать поляризацию связи О—О уже в исходном состоянии. Даже в том случае, когда исходное состояние малополярно, например в симметричных диацил- и силилпероксидах, предполагается поляризация активированного состояния. Существенное влияние полярных эффектов заместителей и среды на скорость реакции, а также нерадикальный характер продуктов реакции считались главными признаками гетеролитического процесса<sup>10</sup>. Однако появляется все больше экспериментальных данных, которые свидетельствуют, что указанные выше признаки свойственны и радикальным реакциям. Реакции радикалообразования некоторых третибутилпероксиэфиров представляют гомолитическую фрагментацию полярного активированного состояния<sup>11</sup>.

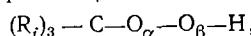
При изучении гомолитических и гетеролитических реакций обнаруживается все больше фактов, позволяющих рассматривать эти процессы как взаимосвязанные. Не случайно в ряде работ приводятся доказательства ион-радикального механизма перегруппировки пероксидов<sup>12</sup>.

Цель данного обзора заключается в том, чтобы проанализировать известные в настоящее время механизмы перегруппировок пероксидов и установить, насколько они отвечают современным представлениям теоретической и экспериментальной химии.

## II. КИСЛОТНО-КАТАЛИТИЧЕСКАЯ ПЕРЕГРУППИРОВКА ГИДРОПЕРОКСИДОВ

Перегруппировки различных по структуре гидропероксидов связаны с общей для всех них чувствительностью к воздействию электрофильного реагента. При этом гидропероксид выступает в роли основания по отношению к протонным или аprotонным кислотам. Наиболее эффективными электрофильными реагентами, сохраняющими каталитическую активность, являются протонные кислоты<sup>13–15</sup>. Ангириды и хлорангидриды кислот, а также кислоты Льюиса нельзя считать истинными катализаторами перегруппировок, так как в процессе реакции они необратимо реагируют с гидропероксидом<sup>14</sup>.

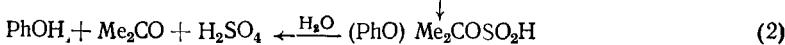
Перегруппировка гидропероксида, катализированная кислотами, легко протекает в полярных и неполярных растворителях. В зависимости от направления атаки электрофила (НА) возможна либо перегруппировка, если атакуется атом кислорода  $O_B$



либо превращение молекулы гидропероксида до карбинала и пероксида водорода, если атакуется атом кислорода  $O_\alpha$ . Последняя реакция имеет место для трифенилметилгидропероксида и его производных в средах, содержащих воду<sup>16, 17</sup>: для кумилгидропероксида она не характерна<sup>16, 17</sup>.

Исходя из общих соображений о кислотно-основных реакциях, на первых этапах исследования каталитических реакций гидропероксидов допускали<sup>18, 19</sup>, что взаимодействие алкилгидропероксида с сильной кис-

лотой приводит к образованию пероксиэфира, в котором связь О—О имеет ионный характер. Процесс представляли в виде последовательных элементарных реакций (1) и (2):

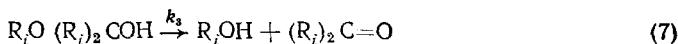
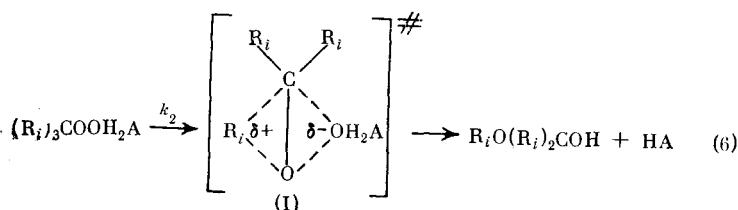
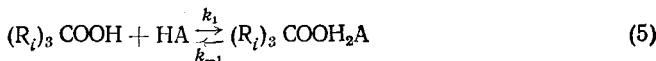


Однако попытки доказать существование катиона  $\text{C}-\text{O}^{(+)}$  оказались безуспешными. Даже под действием суперкислот типа  $\text{FSO}_3\text{H}/\text{SbF}_5$  зафиксировано (методом ЯМР) лишь образование алкооксикарбониевых ионов<sup>20</sup>.

Против указанной выше схемы высказаны следующие возражения<sup>21</sup>. Во-первых, доказано, что пероксиэфиры сильных кислот распадаются по реакциям (3) и (4)



и не могут быть промежуточными соединениями в реакциях (1) и (2). Во-вторых, при реализации реакций (1) и (2) фенол и кетон должны были бы содержать изотоп <sup>18</sup>O при разложении гидропероксида в присутствии  $\text{H}_2\text{S}^{18}\text{O}_4$  и  $\text{H}_2^{18}\text{O}$ <sup>22</sup>. Изотопные исследования показали, что фенол не содержал избытка <sup>18</sup>O по сравнению с его естественным содержанием. В кетоне обнаружен <sup>18</sup>O в количествах, соответствующих прямому изотопному обмену  $\text{H}_2^{18}\text{O}$  и кетона<sup>22</sup>. Наиболее вероятным является следующий механизм<sup>21</sup>:



Протонизация гидропероксида — быстрая равновесная реакция (5). В лимитирующей стадии (реакция (6)) происходит перераспределение электронной плотности и миграция внутреннего нуклеофилы к одному из пероксидных кислородов.

Линейная зависимость логарифма константы скорости перегруппировки гидропероксида от функции кислотности<sup>23, 24</sup>, а также положительный кинетический изотопный эффект<sup>25</sup> свидетельствуют в пользу быстрого равновесного взаимодействия гидропероксидов с кислотой, приводящего к образованию комплекса гидропероксид — кислота. Несложные расчеты<sup>26</sup> приводят к выражению для экспериментально определяемой константы скорости ( $k$ ) перегруппировки:

$$k = \frac{k_1}{k_{-1}} k_2 [\text{HA}]_0, \quad (8)$$

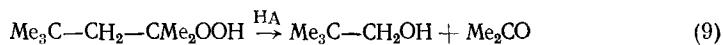
где  $[\text{HA}]_0$  — начальная концентрация кислоты.

Кинетические измерения<sup>27-30</sup> показывают, что наблюдается линейная зависимость константы скорости реакции от начальной концентрации кислоты. Порядок реакции по кислоте может быть больше единицы, если кислота ассоциирована<sup>31</sup>. Значения экспериментально определяемых констант скорости являются эффективными (см. уравнение (8)). Поэтому трудно рассчитывать, что активационные параметры в полной мере отражают характер определяющей стадии процесса. Все же следует обратить внимание на то, что предэкспоненты соответствуют отрицательным значениям энтропии активации<sup>26, 32</sup>. Это в известной степени соглашается с утверждением<sup>26</sup>, что перегруппировка гидропероксидов в определяющей стадии процесса осуществляется в жестком циклическом комплексе.

Кинетические измерения позволили выяснить ряд существенных обстоятельств: во-первых, ответить на вопрос о том, в какой последовательности изменяется миграционная способность групп  $R_i$ , и, во-вторых, определить характер взаимодействия мигрирующей группы с пероксидным кислородом.

Известно, что в арилалкильных гидропероксидах арильная группа мигрирует предпочтительнее метильной<sup>23</sup>. В замещенных кумилгидропероксидах  $Y_iC_6H_4C(Me)_2OOH$  миграционная способность арильных групп увеличивается по мере нарастания электронодонорных свойств заместителя  $Y$ <sup>23, 26</sup>. Наблюданная зависимость логарифма константы скорости реакции от константы заместителя  $\sigma^+$  подтверждает существование пространственного взаимодействия между мигрирующей арильной группой и  $\alpha$ -пероксидным кислородом. Гетеролиз пероксидной связи сопровождается одновременным ослаблением связи  $Ag-C$ . В результате происходит переход  $sp^3$ -гибридизации третичного атома углерода в  $sp^2$ -гибридизацию, что приводит к изменению валентных углов в активированном состоянии. Наличие в молекуле гидропероксида группы, которая выступает в роли внутреннего нуклеофила и соизмерима по своей миграционной способности с фенильной группой, является главным условием протекания перегруппировки с высокой скоростью.

При кислотно-катализитической перегруппировке 2,2,4- trimетил-2-пентилгидропероксида мигрирует неопентильная группа<sup>33</sup>:



9-Декалилгидропероксид<sup>34, 35</sup> перегруппировывается с внедрением в цикл одного из пероксидных атомов кислорода. Для гидропероксидов, производных многоядерных частично или полностью гидрогенизованных углеводородов, так же как и для 9-декалилгидропероксида, характерна перегруппировка с разрывом или расширением цикла<sup>36</sup>.

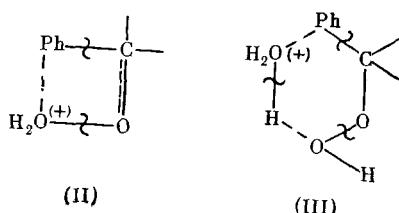
Конкурирующие реакции с участием в миграции фенильной и циклоалкильной групп отмечены в работе<sup>37</sup>. В соответствии с предлагаемым механизмом (реакции (5) — (7)) перегруппировка может быть объяснена превращением гидропероксидов в полярном активированном комплексе.

Известны также реакции кислотно-катализитической перегруппировки третичных гидропероксидов, содержащих в своем составе две или три гидропероксигруппы<sup>38</sup>.

В третичных арилалкилгидропероксидах метильная группа не в состоянии конкурировать с арильной в реакции перегруппировки. Последовательная замена в кумилгидропероксиде метильной группы на этильную, изопропильную или *трет*-бутильную показала, что этильная группа, так же как и метильная, не участвует в миграции. Изопропильная группа конкурирует в миграции с фенильной, а *трет*-бутильная группа

значительно превосходит по своей миграционной способности фенильную<sup>30</sup>.

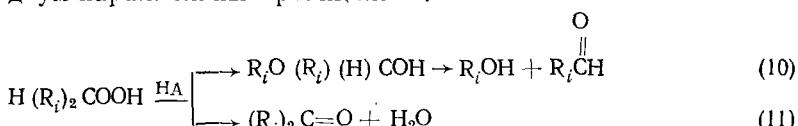
В связи с обсуждением структуры активирования комплекса (структура (I), реакция (6)) следует отметить работу<sup>39</sup>, в которой рассматриваются механизмы молекулярных и кислотно-основных катализических реакций. Авторы работы<sup>39</sup> предполагали, что перегруппировка гидропероксида может осуществляться в комплексах (II) и (III):



Образование указанных комплексов не согласуется с экспериментальными данными. В соответствии с реакциями (5) — (7) в лимитирующей стадии процесса гидропероксид перегруппированывается в полукеталь (реакция (6)). Такие полукетали не всегда устойчивы, но в некоторых случаях их удалось выделить<sup>40</sup>. Комплекс (II) представляет собой замкнутую структуру, в которой протонизированная молекула гидропероксида превращается в фенол и кетон, минуя стадию образования полукетала.

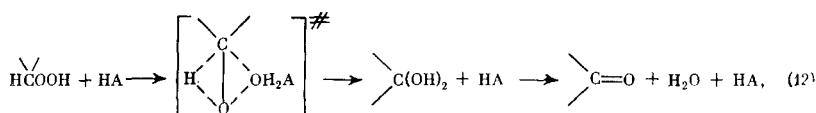
Против превращения гидропероксида в комплексе (III) также имеется обоснованное возражение. Структура комплекса предполагает участие иона  $\text{H}_3\text{O}^+$  в реакции. В соответствии со структурой цикла реакция в среде  $\text{H}_2^{18}\text{O}$  должна приводить к образованию фенола-<sup>18</sup>O, в то время как исследования<sup>21, 22</sup> показали, что фенол не содержит избытка <sup>18</sup>O.

Первичные и вторичные гидропероксиды под действием кислот распадаются по двум параллельным реакциям<sup>29</sup>:

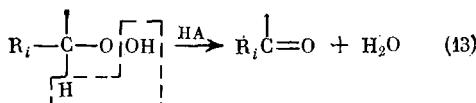


По мере увеличения электронодонорных свойств заместителей  $\text{R}_i$  доля продуктов перегруппировки с участием в миграции группы  $\text{R}_i$  возрастает.

В настоящее время нет ясности, по какому механизму происходит образование из первичных и вторичных гидропероксидов воды и карбонильного соединения. Возможно, что кислотно-катализическое разложение либо происходит по реакции (12)

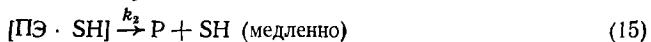
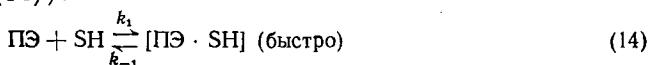


либо представляет собой реакцию дегидратации:



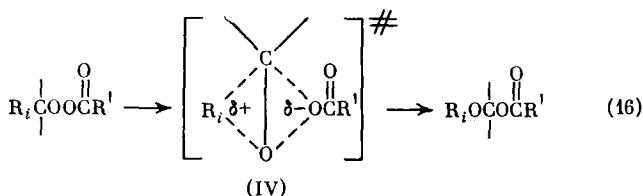
### III. ТЕРМИЧЕСКАЯ ПЕРЕГРУППИРОВКА ПЕРОКСИЭФИРОВ

Пероксиэфиры (ПЭ) являются наиболее удобными объектами для исследования механизма перегруппировки. Эти соединения способны перегруппировываться и в средах с высокой диэлектрической проницаемостью, и в неполярных растворителях. Продукты реакции практически не оказывают влияния на скорость перегруппировки. Формально экспериментально определяемая константа скорости перегруппировки пероксиэфира ( $k_{\text{оксп}}$ ) является сложной величиной. Однако ее можно считать равной константе скорости элементарной реакции перегруппировки ( $k_2$ ), если равновесие реакции пероксиэфира с электрофилом, в роли которого может выступать молекула растворителя (SH), сильно сдвинуто вправо (реакция (14)):



(P — продукт перегруппировки).

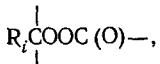
Активированное состояние в реакции (15) является высокоструктурированным полярным комплексом. Во-первых, доказано, что в ходе перегруппировки не происходит переэтерификации, так как анион пероксиэфира не обменивается на анион соли<sup>41, 42</sup>; во-вторых, кислород  $^{18}\text{O}$  карбонильной группы сохраняется полностью в изомерном продукте перегруппировки<sup>43, 44</sup>:



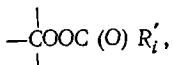
Пероксиэфиры, содержащие  $R_i$ -арил, при нагревании в полярных и неполярных растворителях перегруппировываются, независимо от силы кислоты, анион которой входит в пероксиэфир. Арильная группа обладает высокой миграционной способностью, выступая в роли внутреннего нуклеофила (активированный комплекс (IV), реакция (16)). Алкильная группа  $R_i$  участвует в перегруппировке лишь в жестких условиях, когда средой является суперкислота<sup>45</sup> или когда анион, входящий в пероксиэфир, представляет собой сильный электроноакцептор<sup>46</sup>.

Утверждение, что высокоструктурированное активированное состояние является полярным и имеет признаки гетеролитического процесса, основано на данных кинетических измерений, опубликованных разными авторами. Скорость перегруппировки возрастает по мере увеличения электронодонорных свойств групп  $R_i$ <sup>47, 48</sup> и электроноакцепторных свойств  $R'_i$ <sup>42, 49</sup>.

Значение константы реакции ( $\rho = -5,1^{50}$ ) для реакционной серии

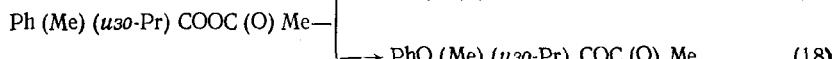
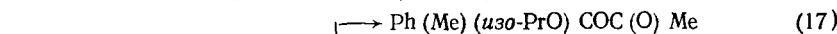


в которой меняется  $R_i$ , значительно больше констант реакции ( $\rho = -1,1^{49}; 1,21^{51}$ ) для реакционных серий

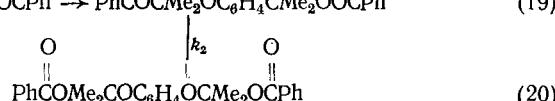


содержащих переменные  $R_i'$ . Высокая чувствительность реакции к электронным эффектам  $R_i$ , вероятно, вызвана участием нуклеофильной мигрирующей группы в прямом взаимодействии с пероксидным кислородом. Только этим можно объяснить значительное отклонение от линейной зависимости в координатах  $\lg k - \sigma$  для реакционной серии *пара*-замещенных кумилпероксибензоатов<sup>52</sup>.

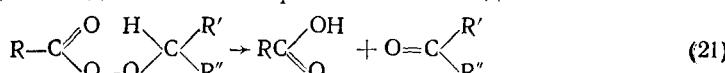
Роль прямого полярного сопряжения заместителей с реакционным центром обнаруживается при анализе кинетических данных<sup>24</sup> перегруппировок 2-пропил-*пара*-нитропероксибензоатов в метаноле, опубликованных в работе<sup>47</sup>. Увеличение размеров групп, расположенных в алкильном фрагменте пероксиэфира, должно вызвать стерические затруднения в основном и снять их в активированном состоянии. Для пероксиэфиров, содержащих  $R_i$ -алкил или циклоалкил, такие эффекты оказывают незначительное влияние на скорость перегруппировок<sup>47</sup>. Однако в более поздней работе<sup>51</sup> доказано, что скорость миграции фенильной группы возрастает при увеличении размеров рядом расположенной алкильной группы в ряду метил < этил < изопропил. В последнем случае скорость перегруппировки настолько высока, что пероксиэфир перегруппированывается в ходе синтеза в растворе толуола при комнатной температуре:



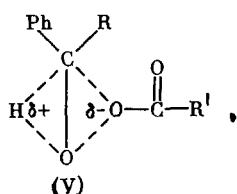
В полипероксиэфирах предполагается последовательное превращение пероксигрупп<sup>51</sup>:



Особое положение среди пероксиэфиров занимают производные вторичных и первичных спиртов. Указанные пероксиэфиры чрезвычайно неустойчивы и распадаются до кислот и карбонильных соединений<sup>9</sup>:



Совместное присутствие атома водорода и фенильной группы в алкильной части пероксиэфира не изменяет характера распада. При термическом разложении пероксиэфиров строения  $\text{PhRCHOOC(O)Me}$  ( $\text{R} = \text{Me}; \text{Ph}$ ) происходит количественное образование уксусной кислоты и ацетофенона или бензофенона; не обнаружено даже следов фенола. Либо фенильная группа не в состоянии конкурировать с протоном в реакции перегруппировки, протекающей в циклическом комплексе (V)<sup>51</sup>



либо перегруппировка происходит по многоцентровому механизму (реакция (21)).

Исследование влияния полярности растворителя на скорость перегруппировки пероксиэфиров<sup>44, 52-57</sup> показало, что по мере увеличения полярности растворителя скорость перегруппировки возрастает. Например, в нитрометане ( $\epsilon=38,6$ ) константа скорости перегруппировки кумилпероксибензоата в 20 раз выше, а в водном этаноле ( $\epsilon=31,8$ , мольная доля воды 0,35) — в 100 раз выше, чем в бензole ( $\epsilon=2,28$ ).

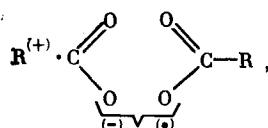
Выбор в качестве меры полярности растворителя параметра Кирквуда  $(\epsilon-1)/(2\epsilon+1)$  позволил наблюдать в реакции перегруппировки кумилпероксибензоата линейное соотношение в координатах  $\lg k = -(\epsilon-1)/(2\epsilon+1)$ . Для каждой пары бинарных смесей нитробензолоктан, метанол — вода, этанол — вода уравнение Кирквуда выполняется, но общего для всех бинарных растворителей корреляционного соотношения получить не удалось<sup>53</sup>.

Причиной отклонения от линейности и появления самостоятельных линейных зависимостей является существование специфического взаимодействия растворителя с пероксиэфирам за счет образования водородной связи или координации. Как показали расчеты<sup>53</sup>, увеличение полярности растворителя и специфическая сольватация пероксиэфира благоприятствуют перегруппировке кумилпероксибензоата, связанной с переходом исходной молекулы в более полярное активированное состояние. Когда полярность растворителя становится достаточно высокой, перегруппировываются пероксиэфиры, которые в средах с низкой диэлектрической проницаемостью распадаются радикально<sup>58</sup>.

#### IV. ТЕРМИЧЕСКАЯ ПЕРЕГРУППИРОВКА ДИАЦИЛПЕРОКСИДОВ

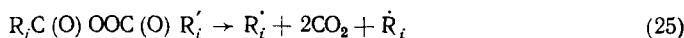
Одним из возможных путей превращения диацилпероксидов является карбоксиинверсия, сходная по характеру с перегруппировкой гидропероксидов и пероксиэфиров.

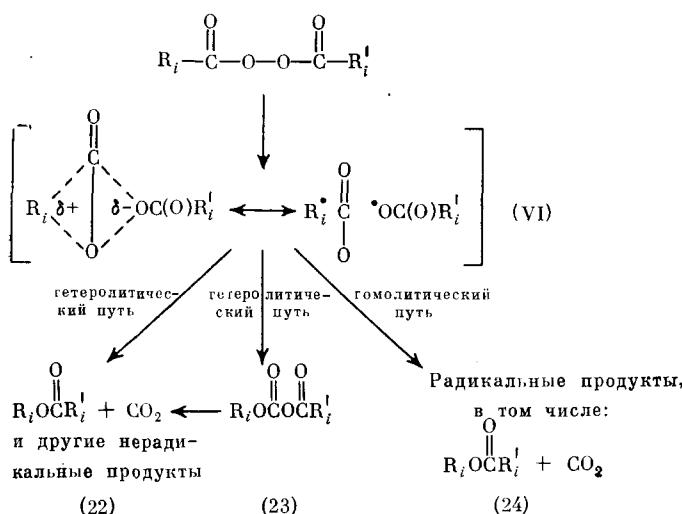
Несколько лет тому назад появились работы<sup>59-61</sup>, в которых термическое разложение диацилпероксидов, приводящее к образованию продуктов радикального и полярного характера, рассматривается как единый процесс. Уоллинг<sup>59</sup> считает, что диацилпероксид в активированном состоянии одновременно и ионная пара и бирадикал. Такой же концепции придерживается Лефлер<sup>61</sup>, предположивший резонансный гибридный интермедиат



который переходит либо в ионную, либо в радикальную пару, обеспечивая развитие гомолитического или гетеролитического направления реакции. Наиболее вероятная схема, согласующаяся с известными в литературе экспериментальными данными, может быть представлена реакциими (22) — (24)<sup>62</sup>, (см. стр. 1719).

Образование радикальной пары при термолизе диацилпероксидов и последующие превращения радикалов в клетке или вне клетки растворителя хорошо известны<sup>62, 63</sup>. Можно добиться количественного превращения диацилпероксида по гомолитическому пути, изменяя его строение или подвергая фотохимическому распаду<sup>64</sup>:





Высокая полярность среды<sup>65</sup>, а также электронодонорные свойства мигрирующей группы  $R_i$  или электроноакцепторные свойства  $R_i'$  являются факторами, благоприятствующими гетеролитической перегруппировке.

Приведенная выше схема (22)–(24) учитывает важное обстоятельство. По схеме следует, что перегруппировка не обязательно должна приводить вначале к промежуточному карбонату  $R_iOC(O)OC(O)R'_i$  и только затем к сложному эфиру  $R_iOC(O)R'_i$ . Возможен и другой путь образования сложного эфира, без стадии образования продукта перегруппировки (реакция (22)). Главная причина, которая заставляет рассматривать процесс как ион-радикальный, заключается в том, что большинство факторов (полярность среды, влияние заместителей) в равной степени существенны и для гомолитического, и гетеролитического направлений реакции<sup>65</sup>. Известно<sup>10</sup>, например, что в некоторых термических реакциях радикалообразования переходное состояние гомолитической фрагментации пероксидов стабилизируется или дестабилизируется полярными заместителями или растворителями, что существенным образом сказывается на скорости процесса.

Попытки с помощью изотопа кислорода  $^{18}\text{O}$ , вводимого в карбонильную группу диацилпероксида разделить конкурирующие процессы гомолиза и гетеролиза, оказались безуспешными<sup>65-68</sup>. В одних случаях наблюдался изотопный обмен атомов кислорода карбонильной и пероксидной групп в реакции перегруппировки диацилпероксида<sup>67</sup>, в других — перегруппировка происходила с сохранением  $^{18}\text{O}$  в карбонильной группе изомерного продукта и без изменения оптической активности мигрирующей группы<sup>68</sup>. В работе<sup>67</sup> показано, что карбокси-инверсия, радикальный распад и изотопный обмен  $^{18}\text{O}$ -карбонильной группы с пероксидным кислородом происходят с соизмеримыми скоростями, что может быть аргументом в пользу схемы ион-радикального распада диацилпероксида (реакции (22) — (24), если исключить вероятность сигматропной перегруппировки<sup>69, 70</sup>.

Последовательное превращение диацилпероксидов до алкилациклических карбонатов, а затем до сложных эфиров катализируется кислотами Льюиса<sup>71, 72</sup>. Оптические свойства и изотопный состав карбонильного кислорода в диацилпероксиде сохраняются в продукте перегруппировки в полной мере, если катализировать реакцию пятихлористой сурьмой<sup>73</sup>. Вместе с обнаружением промежуточного карбоксиангидрида это сви-

действует о сходстве механизма этой реакции с уже обсуждавшейся выше схемой (реакции (22) — (24)).

Сопоставляя кинетические данные для различных по строению дицилпероксидов, можно обнаружить следующую закономерность. В случае гомолитического развития процесса константы реакции  $\rho$  имеют небольшие отрицательные значения, лежащие в пределах  $-0,2 \div -0,9^{74-78}$ . Считается, что уменьшение диполь-дипольного отталкивания между атомами кислорода в молекуле за счет электроноакцепторных заместителей уменьшает скорость гомолитического разложения<sup>75</sup>. При термораспаде замещенных изобутирилбензоилпероксидов наблюдается значительный выход продуктов перегруппировки, увеличивающийся при введении электроноакцепторных заместителей ( $\rho > 0$ ); увеличивается также и скорость реакции<sup>76</sup>. Это связывается с гетеролитическим развитием процесса. По-видимому, знак константы реакции может служить критерием разделения гомолитического или гетеролитического направлений реакции в соответствии с механизмом (22) — (24).

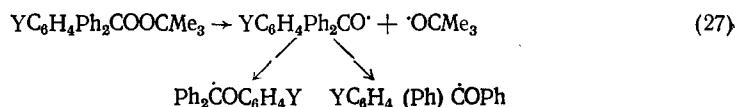
В работах Реутова с сотр.<sup>79-81</sup> убедительно показано, что перегруппировка циклобутаноил-, циклобутилацетил- и циклопропилацетилпероксидов не является ни «чисто» гомолитическим, ни «чисто» гетеролитическим процессом. При образовании сложных эфиров в результате перегруппировки дицилпероксидов не происходит образования радикальной пары, о чем свидетельствуют данные ХПЯ<sup>80</sup>. Не образовывались и карбокатионы, на что указывали исследования термолиза циклобутилацетилпероксида, меченого <sup>13</sup>C в метиленовой группе боковой цепи<sup>81, 82</sup>. Таким образом, перегруппировку дицилпероксидов в настоящее время следует рассматривать как ион-радикальный процесс (реакции (22) — (24)).

#### V. ПЕРЕГРУППИРОВКА АЛКИЛ(АРИЛ)ПЕРОКСИДОВ

Перегруппировка не характерна для алкильных симметричных и несимметричных  $R_iOOR_i'$  ( $R_i$  и  $R_i'$  — первичные, вторичные и третичные алкильные группы). Известные случаи миграции арильных групп в арилалкилпероксидах нельзя рассматривать как внутримолекулярные процессы. Карап<sup>83</sup> показал, что описанное Виландом<sup>84</sup> превращение трифенилметилпероксида в бензпинаколдифениловый эфир при нагревании в ксилоле является гомолитической реакцией:



Такая же реакция наблюдается при термолизе *трет*-бутилтрифенилметил- и *трет*-бутил-*пара*-толидифенилметилпероксидов<sup>85</sup>,



При действии протонных кислот наблюдается распад арилалкилпероксидов, приводящий к образованию фенола<sup>85, 86</sup>. Вероятно, бимолекулярная реакция пероксида с кислотой дает гидропероксид, который затем подвергается кислотно-катализитической перегруппировке. Таким образом, органические пероксиды  $R_3COOCR_3$  представляют собой класс пероксиоединений, для которых наиболее характерен гомолиз связи  $O-O$ <sup>8, 9</sup>.

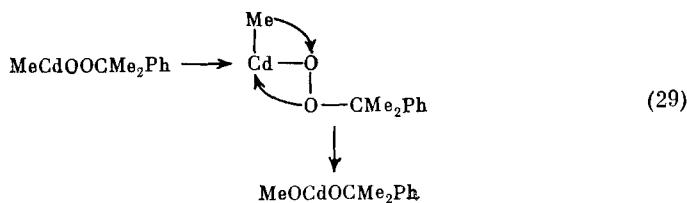
## VI. ПЕРЕГРУППИРОВКА ЭЛЕМЕНТООРГАНИЧЕСКИХ ПЕРОКСИДОВ

Появившиеся за последние пять лет монографии и обзоры<sup>87–92</sup> характеризуют область исследований элементоорганических пероксидов как перспективную и быстро развивающуюся. В настоящее время известно более пятисот элементоорганических пероксидов, многие из которых проявляют способность перегруппировываться.

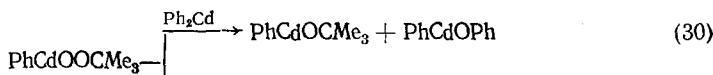
Среди элементоорганических пероксидов II группы известны реакции перегруппировки для соединений магния и кадмия. При окислении кислородом триметилсилилметилмагнийхлорида образуется пероксид, перегруппировывающийся в условиях синтеза по реакции<sup>93</sup>:



Девис<sup>94, 95</sup> указывает, что стабильный при комнатной температуре метилкумилпероксиcadмий распадается при 50° с образованием изомерного соединения.



В результате реакции дифенилкадмия с трет-бутилгидропероксидом происходит образование промежуточного пероксида, который либо участвует в реакции диспропорционирования, либо перегруппировывается<sup>96</sup>.



Среди элементоорганических пероксидов элементов III группы наиболее подробно изучены соединения бора, и в незначительной степени — соединения алюминия, таллия, галлия и индия.

В работе<sup>97</sup> установлено, что реакция фенилборной кислоты с пероксидом водорода приводит к образованию фенола. Фенол, выделенный из реакционной массы, не содержал избытка тяжелого кислорода<sup>98</sup> при окислении пероксидом H<sub>2</sub><sup>18</sup>O<sub>2</sub> фенилборной кислоты C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>B(<sup>18</sup>O)<sub>2</sub> в присутствии H<sub>2</sub><sup>18</sup>O. Вероятно, образуется неустойчивый гидропероксид, который перегруппировывается подобно органическим гидропероксидам.

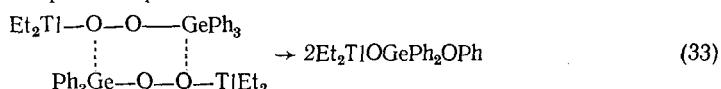
Перегруппировка некоторых бороганических пероксидов происходит количественно<sup>99</sup> или составляет значительную долю в брутто-процессе<sup>100–102</sup>. Так, диметилметилпероксибор превращается в непероксидное соединение того же молекулярного веса в конденсированной и газовой фазах по реакции<sup>99</sup>:



Алюминийорганические пероксиды чрезвычайно неустойчивы в обычных условиях и легко распадаются с образованием нескольких продуктов<sup>103</sup>. Предполагается в качестве одного из возможных путей превращения перегруппировка<sup>105, 106</sup>.

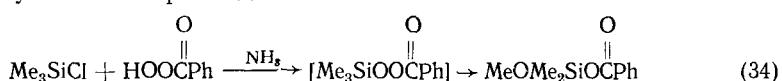
Надежное доказательство перегруппировки таллийорганических пероксидов представлено в работе<sup>106</sup>. Авторы показали, что при нагрева-

ния трифенил(диэтилтиталийперокси)германа в инертном растворителе при  $80^\circ$  происходит количественное образование продукта перегруппировки по реакции второго порядка.

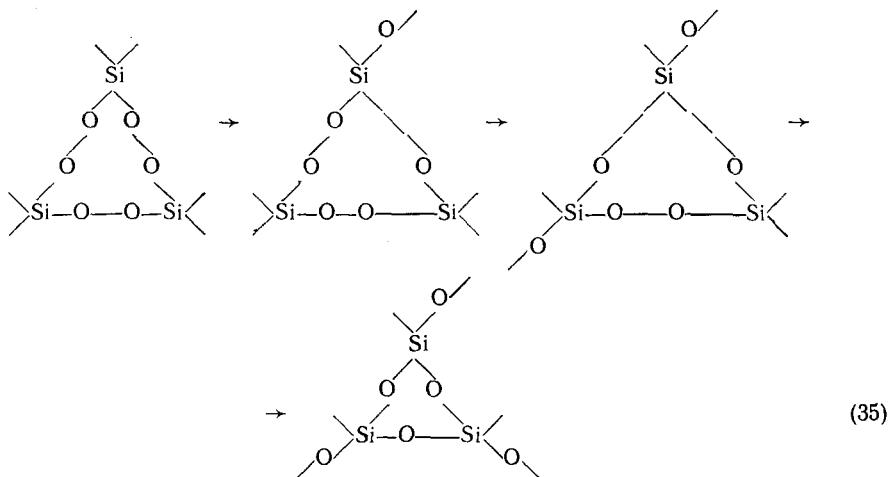


В последние годы осуществлен синтез галлий- и индийорганических пероксидов<sup>107</sup>. Продукты реакции термораспада указывают на перегруппировку, протекающую параллельно с гомолитическим распадом<sup>107</sup>.

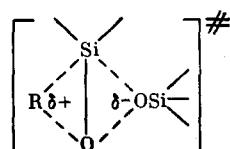
На возможность перегруппировки пероксидных соединений элементов IV группы впервые указано в работах<sup>108, 109</sup>. При попытке синтезировать триметилсилилпероксибензоат был выделен диметилметоксисилилбензоат, который, по мнению авторов, является продуктом перегруппировки промежуточного пероксида.



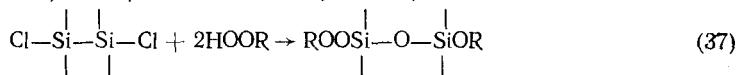
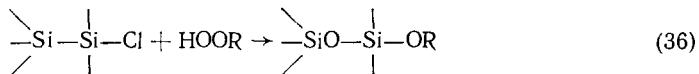
Примерно в то же время автор работы<sup>110</sup> сообщил, что диалкилдигалогенсиланы реагируют с  $\text{H}_2\text{O}_2$  и образуют циклополисилоксаны, содержащие группы  $\text{Si}-\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{O}}}-\text{Si}$ ,  $\text{Si}-\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{O}}}-\text{Si}$  и  $\text{Si}-\overset{\text{O}}{\underset{\text{C}}{\text{O}}}-\text{C}$ . Наличие  $\text{Si}-\overset{\text{O}}{\underset{\text{C}}{\text{O}}}-\text{C}$ -групп ошибочно объяснялось окислением  $\text{Si}-\text{C}$ -связи. Как показано в<sup>111</sup>, гексаметилциклотрисилилпероксан, являющийся первым представителем циклических силилпероксидов, перегруппировывается с сокращением размеров цикла и миграцией метильной группы:



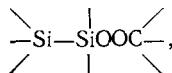
Рентгеноструктурные исследования показали, что среднее значение торсионного угла  $\text{Si}-\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{O}}}-\text{Si}$  равно  $135,6^\circ$ , т. е. пероксидные мостики имеют конформацию, близкую к *транс*-конформации. Отрицательное значение  $\Delta S^{\ddagger} = -13,7 \text{ э. е.}$  и пространственное расположение атомов предполагают циклическое переходное состояние



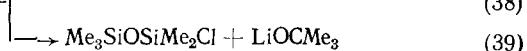
Авторы работы<sup>112</sup> обнаружили, что при синтезе трет-бутилперокси-пентаметилдисилана и 1,2-ди-трет-бутилперокситетраметилдисилана наблюдается образование силоксанов.



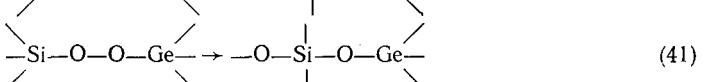
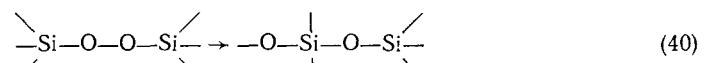
Было высказано предположение, что происходит образование промежуточного неустойчивого силилпероксида



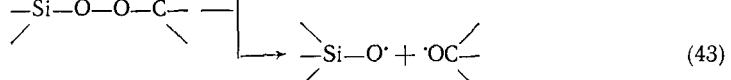
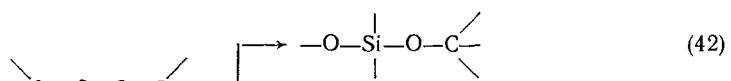
который в условиях синтеза перегруппировывается. Однако Разуваев с сотр.<sup>113-115</sup> установили, что хлорсодержащие ди- и трисиланы окисляются по Si—Si-связи гидропероксидом или его литиевой солью раньше, чем произойдет образование силилпероксида



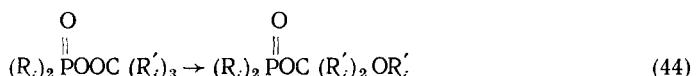
При термическом и катализитическом распаде элементоорганических гидропероксидов R<sub>3</sub>ЭООН<sup>116-120</sup> наблюдается перегруппировка, когда Э=Si, Ge<sup>116-118</sup>. Кремниевые и кремнийгерманиевые пероксиды количественно перегруппировываются в изомерные силоксаны<sup>121-124</sup>



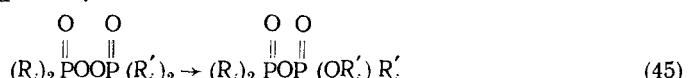
а кремнийорганические пероксиды распадаются по двум параллельным реакциям<sup>125</sup>:



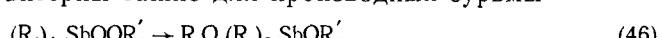
Пероксидные соединения элементов V группы способны к перегруппировкам с миграцией алкильной или арильной группы от третичного атома углерода<sup>126-128</sup>:



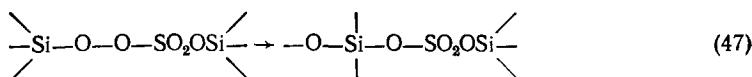
или от атома фосфора<sup>129, 130</sup>:



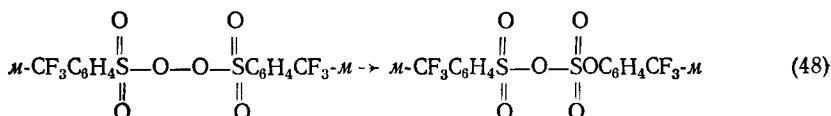
Подобные реакции характерны также для производных сурьмы<sup>131-134</sup>



Брессел и Блашет<sup>135</sup> наблюдали перегруппировку бис-(триметилсилил)пероксимоносульфата в хлористом метилене при температуре ниже 0°.

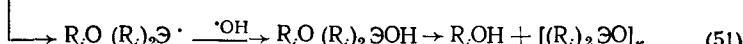
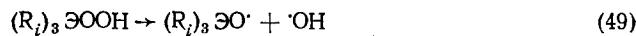


Разложение мета-трифторметилбензолсульфонилпероксида в этилбензole и кумоле, а также в отсутствии растворителя является, по мнению авторов<sup>136</sup>, ионной реакцией и связано с миграцией арильной группы:



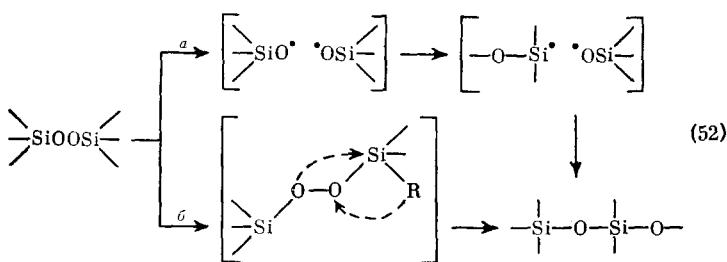
По существу, обсуждение механизма перегруппировки элементоорганических пероксидов связано с исследованием соединений элементов IV группы и, в первую очередь, соединений кремния. Пока нет единой точки зрения на механизм перегруппировки элементоорганических пероксидных соединений. Одни авторы склонны рассматривать перегруппировку в радикальной паре, другие как гетеролитический процесс. Результаты экспериментальных исследований не позволяют дать однозначный ответ. Исследователи часто обнаруживают, что одни и те же факторы, которые ранее считали признаками либо гетеролитического, либо гомолитического процессов, одинаково влияют на тот и другой процессы.

Данлей предположил, что перегруппировка элементоорганических гидропероксидов носит свободно-радикальный характер<sup>116, 118, 121</sup>. Образующиеся в результате гомолиза пероксидной связи радикалы  $\begin{array}{c} \diagup \\ \text{R}_i \end{array} \text{EO}^\cdot$  ( $\text{E}=\text{Si}, \text{Ge}$ ), как считает автор, перегруппировываются в клетке растворителя или выходят в объем, участвуя в радикальных реакциях.

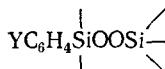


При изучении разложения трифенилсиллилгидропероксида<sup>116</sup> установлено, что реакция нечувствительна к изменению полярности растворителя (нитробензол, метилбензоат, анизол, *o*-дихлорбензол), ускоряется при облучении УФ-светом, не катализируется кислотами (монохлор- и трихлоруксусные кислоты в *o*-дихлорбензоле).

В отличие от силилгидропероксида силилпероксиды  $\begin{array}{c} \diagup \\ \text{R}_i \end{array} \text{SiOOSi} \begin{array}{c} \diagdown \\ \text{R}_i \end{array}$  перегруппировываются количественно в изомерные силоксаны; выхода силоксирадикалов в объем не наблюдается. Чтобы объяснить механизм этого процесса, авторы работы<sup>121</sup> вынуждены предположить, что перегруппировка носит скрыто-радикальный характер (реакция (52), путь *a*), хотя и не исключают согласованного перераспределения связей (реакция (52), путь *b*) без образования свободных радикалов.



Основной аргумент в пользу перегруппировки в радикальной паре сводится к тому, что в силилпероксидах

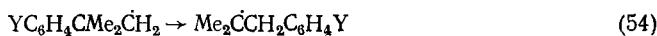


наблюдается относительно невысокое возрастание миграционной способности арильных групп в ряду: фенил(1,0) < *n*-толил(1,1) < анилин(6,0), которое является скорее свойством гомолитических, чем гетеролитических процессов<sup>121</sup>.

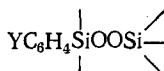
Вряд ли можно считать указанный факт достаточным для обоснования радикального характера перегруппировки. Последовательность изменения миграционной способности арильных групп  $\text{YC}_6\text{H}_4$  — различная в радикальных реакциях и реакциях перегруппировки. Известно<sup>122, 137</sup>, что при перегруппировке в алкооксирадикале



миграционная способность  $\text{YC}_6\text{H}_4$ -группы увеличивается при введении электроноакцепторных заместителей Y. Такая же закономерность наблюдается при изомеризации в алкильном радикале<sup>138</sup>



в то время как в реакциях перегруппировки силилпероксидов

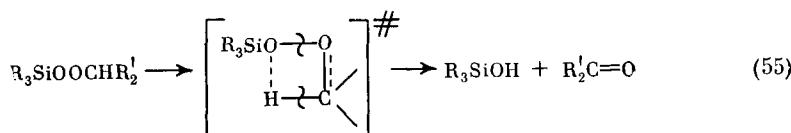


скорость реакции уменьшается при введении электроноакцепторного заместителя Y<sup>21</sup>. Более того, показано, что силил- и гермилоксирадикалы не изомеризуются<sup>139, 140</sup>.

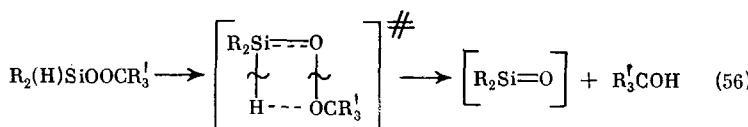
Экспериментальные данные, свидетельствующие о гетеролитическом характере перегруппировки, показывают, что реакции перегруппировки силилпероксидов чувствительны к изменению полярности растворителя<sup>141</sup> и ускоряются при действии таких нуклеофилов, как  $\text{F}^-$ ,  $\text{CN}^-$ <sup>142</sup>. Увеличение давления до нескольких тысяч атмосфер повышает скорость перегруппировки силилпероксидов в несколько раз<sup>143</sup>. Если бы перегруппировка проходила в радикальной паре, наблюдалась бы обратная зависимость.

Силилпероксиды  $\text{R}_3\text{SiOOSiR}_3$  количественно перегруппировываются по реакции (40) не только в растворе. Например, в газовой фазе эффект клетки растворителя отсутствует. Но даже в этом случае установлено, что перегруппировка  $\text{Me}_3\text{SiOOSiMe}_3$  происходит количественно; это указывает на нерадикальный характер процесса. Единственное отличие газофазной и жидкофазной реакций заключалось в различии скоростей процесса<sup>144</sup>.

Кремнийорганические пероксиды, содержащие  $\alpha$ -водородный атом у кремния или углерода, подвергаются термолизу с миграцией водорода к одному из пероксидных кислородов. Показано, что миграция водорода представляет собой внутримолекулярную перегруппировку, которая протекает параллельно с радикальным распадом<sup>145, 146</sup>.



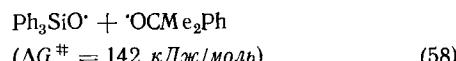
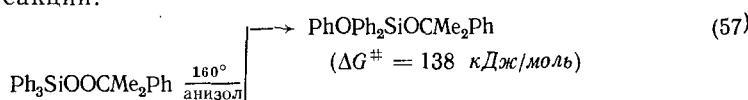
Особый интерес представляет перегруппировка силилпероксида, когда  $\alpha$ -атом водорода находится у атома кремния<sup>145, 146</sup>.



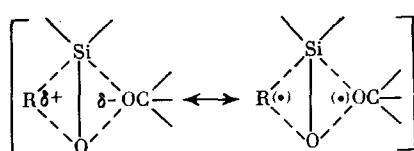
Реакция (56) позволяет генерировать силаноны в различных растворителях при 160—180°.

С 1977 г. начато систематическое изучение структуры элементоорганических пероксидов электронографическим<sup>147</sup> и рентгенографическим методами<sup>111, 148—150</sup>. Исследования структуры силилпероксидов согласуются с представлениями о перегруппировке в «жестком» циклическом комплексе.

Анализируя аргументы за и против гомолитического и гетеролитического механизмов перегруппировки силилпероксидов, вероятно, не следует ставить вопрос излишне ультимативно и постулировать, например, «что в одной и той же реагирующей системе часть связей претерпевает гомолитический разрыв, часть тех же самых связей ... разрывается гетеролитически»<sup>151</sup>. Вполне вероятно, что элементарной реакции перестройки скелета молекулы предшествует перенос электрона. Например, для реакции термолиза трифенил(кумилперокси)силана наблюдается две параллельные реакции:



Рассчитанные по данным работы<sup>123</sup> значения  $\Delta G^\#$  совпадают в пределах ошибки измерения ( $\pm 4 \text{ кДж}$ ) для реакций перегруппировки и гомолиза и согласуются с представлением об ион-радикальном механизме термолиза в активированном состоянии



аналогичном тому, которое предлагает Лефлер<sup>61</sup> для перегруппировки диацилпероксидов.

## ЛИТЕРАТУРА

1. H. W. Wieland, J. Maier, Ber., 64, 1205 (1931).
2. R. Criegee, R. Kaspar, Lieb. Ann., 560, 127 (1948).
3. П. Г. Сергеев, Б. Д. Кружалов, Хим. наука и промышл., 1956, № 3, 287.
4. М. С. Немцов, И. И. Радченко, С. Л. Фишер, Там же, 1957, № 2, 306.
5. H. Hock, S. Lang, Ber., 77b, 257 (1944).
6. H. Wieland, G. A. Razumov, Lieb. Ann., 480, 157 (1930).
7. H. P. Hey, N. A. Waters, Chem. Rev., 21, 169 (1937).
8. В. Л. Антоновский, Органические перекисные инициаторы, «Химия», М., 1972.
9. А. И. Рахимов, Химия и технология органических перекисных соединений, «Химия», М., 1979.
10. X. Rюхардт, Успехи химии, 37, 1402 (1968).
11. X. Rюхардт, Там же, 47, 2014 (1978).
12. T. Migita, J. Synth. Org. Chem. Japan, 34, 477 (1976).
13. J. Vodnar, Rev. roum. Chim., 18, 797 (1973).
14. Г. А. Разумов, В. А. Шушунов, В. А. Яблоков, ДАН СССР, 139, 1128 (1961).
15. В. А. Яблоков, Канд. дис., Горьковский ун-т, Горький, 1964.
16. D. E. Bissing, C. A. Matuszak, W. E. McEwen, Tetrahedron Letters, 1962, 763.
17. D. E. Bissing, C. A. Matuszak, W. E. McEwen, J. Am. Chem. Soc., 86, 3824 (1964).
18. F. H. Seubold, W. E. Vaughan, Там же, 75, 3790 (1953).
19. В. А. Шушунов, Ю. А. Шляпников, ДАН СССР, 128, 341 (1959).
20. R. A. Sheldon, J. A. Doorn, Tetrahedron Letters, 1973, 1021.
21. В. А. Яблоков, Докт. дисс., ЛТИ им. Ленсовета, Л., 1977.
22. В. А. Яблоков, О. Н. Дружков, Труды по химии и хим. технол., Горький, 1964, вып. 1, 15.
23. A. W. de Ruyter van Stevenink, Rec. trav. chim., 79, 413 (1960).
24. A. W. de Ruyter van Stevenink, J. Chem. Soc., 1958, 2066.
25. В. П. Масленников, В. А. Шушунов, Труды по химии и хим. технол., Горький, 1965, вып. 2, 3.
26. В. А. Яблоков, С. А. Петрова, А. Б. Ливадонова, Кинетика и катализ, 11, 51 (1970).
27. Ю. А. Шляпников, Там же, 1, 365 (1960).
28. Н. Г. Костюк, И. Д. Синович, И. М. Лежнева, А. Г. Костюк, Там же, 14, 1389 (1973).
29. В. А. Яблоков, В. А. Шушунов, С. А. Петрова, Т. М. Назарова, Там же, 14, 341 (1973).
30. В. А. Яблоков, С. А. Петрова, В. А. Шушунов, Там же, 14, 584 (1973).
31. А. В. Антохина, В. П. Масленников, Труды по химии и хим. технол., Горький, 1967, вып. 2, 184.
32. G. Burtzlaff, U. Felder, H. Hubner, W. Pritzkow, W. Kolle, J. prakt. Chem., 28, 305 (1965).
33. J. Hoffman, C. E. Boord, J. Am. Chem. Soc., 77, 3139 (1955).
34. C. F. H. Tipper, J. Chem. Soc., 1953, 1675.
35. H. E. Holmquist, H. S. Rothrock, C. W. Theobald, B. E. Englund, J. Am. Chem. Soc., 78, 5339 (1956).
36. W. Triebs, Chern. Ber., 94, 1915 (1961).
37. H. Anderson, J. G. Smith, Canad. J. Chem., 46, 1561 (1968).
38. И. Е. Покровская, Л. А. Фильманкова, Г. П. Павлов, Т. И. Кубасова, Т. Н. Александровская, в сб. Нефтепереработка и нефтехимия, 1974, № 4, 32.
39. Я. К. Сыркин, И. И. Моисеев, Успехи химии, 29, 425 (1960).
40. W. Webster, D. P. Young, J. Chem. Soc., 1956, 4785.
41. P. D. Bartlett, J. L. Kice, J. Am. Chem. Soc., 75, 5591 (1953).
42. H. L. Goering, A. G. Olson, Там же, 75, 5853 (1953).
43. D. B. Denney, D. G. Denney, Там же, 79, 4806 (1957).
44. Н. В. Яблокова, В. А. Яблоков, В. А. Шушунов, в сб. Успехи химии органических перекисных соединений и аUTOокисления, «Химия», М., 1969, стр. 208.
45. C. A. Olah, D. G. Parker, N. Vonedo, J. Org. Chem., 42, 32 (1977).
46. P. D. Bartlett, T. G. Traylor, J. Am. Chem. Soc., 83, 856 (1961).
47. E. Hedaya, S. Winstein, Там же, 89, 1661 (1967).
48. S. Winstein, G. C. Robinson, Там же, 80, 169, (1958).
49. Н. В. Яблокова, В. А. Яблоков, В. К. Мамушкин, Ж. орг. химии, 9, 82, 1973.
50. Н. В. Яблокова, В. А. Яблоков, В. А. Шушунов, Кинетика и катализ, 7, 165 (1966).
51. С. А. Иванова, Канд. дис., Горьковский ун-т, Горький, 1973.
52. Н. В. Яблокова, В. А. Яблоков, А. П. Тарабарина, М. А. Дикий, Реакц. способн. орг. соед., 1966, № 3, 154.
53. Н. В. Яблокова, Канд. дис., Горьковский ун-т, Горький, 1967.

54. *H. B. Яблокова, В. А. Яблоков, О. Ф. Рачкова*, Реакц. способн. орг. соед., 1966, № 2, 223.
55. *B. A. Яблоков, С. А. Петрова, В. А. Шушунов*, Кинетика и катализ, 11, 1054 (1970).
56. *Г. А. Разуваев, Т. Н. Бревнова, Н. Ф. Черепенникова, С. Х. Ратушная*, Ж. общ. химии, 46, 857 (1976).
57. *T. H. Бревнова, Н. Ф. Черепенникова, Н. С. Вязанкин*, Там же, 44, 1937 (1974).
58. *R. A. Sheldon, J. K. Kochi*, J. Org. Chem., 35, 1223 (1970).
59. *C. Walling, H. P. Waits, J. M. Milovanovic, C. G. Pappiannou*, J. Am. Chem. Soc., 92, 4927 (1970).
60. *R. A. Cooper, R. G. Lawler, H. R. Ward*, Там же, 94, 545 (1972).
61. *J. E. Leffler, A. A. More*, Там же, 94, 2483 (1972).
62. *R. G. Linhardt, L. Murr*, Tetrahedron Letters, 1979, 1007.
63. *R. G. Lawler, P. F. Barbara, D. Jacobs*, J. Am. Chem. Soc., 100, 4912 (1978).
64. *R. A. Sheldon, J. K. Kochi*, Там же, 92, 4395 (1970).
65. *R. Hiatt*, Intra-Science Chemistry Reports, 5, 163 (1971).
66. *T. Kashiwagi, M. Kozuka, S. Oae*, Tetrahedron, 26, 3619 (1970).
67. *K. Fujimori, S. Oae*, Там же, 29, 65 (1973).
68. *S. Oae, K. Fujimore*, J. Chem. Soc., Perkin Trans. II, 15, 1844 (1974).
69. *M. J. Goldstein, H. A. Judson*, J. Am. Chem. Soc., 92, 4114 (1970).
70. *M. J. Goldstein, H. A. Judson*, Там же, 92, 4120 (1970).
71. *F. D. Greene, H. P. Stein, C. C. Chu, F. M. Vane*, Там же, 86, 2080 (1964).
72. *J. K. Kochi*, Там же, 85, 1958 (1963).
73. *T. Kashiwagi, S. Oae*, Tetrahedron, 26, 3631 (1970).
74. *R. C. Lamb, J. R. Sanderson*, J. Am. Chem. Soc., 91, 5034 (1969).
75. *C. G. Swain, W. T. Stockmayer, J. T. Clarke*, Там же, 72, 5425 (1950).
76. *A. T. Blomquist, A. J. Busell*, Там же, 73, 3883 (1951).
77. *R. Hisada, N. Komigata, H. Minato, M. Kobayashi*, Bull. Chem. Soc. Japan, 44, 3475 (1971).
78. *R. C. Lamb, L. L. Vestal, G. R. Cipan, S. Debnath*, J. Org. Chem., 39, 2096 (1974).
79. *T. H. Шаткина, А. Н. Ловцова, К. С. Мазель, О. А. Рейтова*, ДАН СССР, 227, 112 (1976).
80. *Э. Т. Липпмаа, Т. Н. Шаткина, А. Н. Ловцова, Л. Э. Пирн, К. С. Мазель, О. А. Рейтова*, Там же, 231, 1362 (1976).
81. *Т. Н. Шаткина, А. Н. Ловцова, К. С. Мазель, Т. Н. Пехк, Э. Т. Липпмаа, О. А. Рейтова*, Там же, 237, 368 (1977).
82. *К. С. Мазель*, Канд. дисс., МГУ, М., 1980.
83. *M. S. Kharasch, A. C. Poshkus, A. Fono, W. Nudenberg*, J. Org. Chem., 16, 1458 (1951).
84. *H. W. Wieland*, Ber., 44, 2553 (1911).
85. *M. S. Kharasch, A. Fono, N. Nudenberg*, J. Org. Chem., 15, 775 (1950).
86. *В. П. Масленников, В. П. Сергеева, В. А. Шушунов*, Ж. общ. химии, 37, 1727 (1967).
87. *D. Brandes, A. Blaschette*, J. Organometal. Chem., 78, 1 (1974).
88. *Г. А. Разуваев, Т. Г. Брилкина*, Успехи химии, 45, 2196 (1976).
89. *Ю. А. Александров*, Жидкофазное автоокисление элементоорганических соединений, «Наука», М., 1978.
90. *В. А. Яблоков, Н. В. Яблокова, В. Э. Михлин, Д. Я. Жинкин*, Кремнийорганические перекиси. Реакционная способность, НИИТЭХим., М., 1978.
91. *В. А. Яблоков, В. Э. Михлин, Н. В. Яблокова, Д. Я. Жинкин, Н. А. Лукьянов*, серия элементоорганические соединения, НИИТЭХим., 1979, вып. 3, стр. 12.
92. *Ю. А. Александров, Н. В. Яблокова, В. А. Яблоков, В. П. Сергеева, В. П. Масленников*, в сб. Химия элементоорганических соединений. Горьк. ун-т, 1979, вып. 7, стр. 3.
93. *J. J. Eisch, G. R. Husk*, J. Org. Chem., 29, 254 (1964).
94. *A. G. Davies, J. E. Packer*, Chem. Ind., 1958, 1177.
95. *A. G. Davies, J. E. Packer*, J. Chem. Soc., 1959, 3164.
96. *Г. А. Разуваев, В. Н. Панкратова, В. А. Муравьев, И. В. Быкова*, Ж. общ. химии, 39, 2490 (1969).
97. *H. G. Kuivila, A. G. Armour*, J. Am. Chem. Soc., 79, 5659 (1957).
98. *A. G. Davies, R. B. Moodie*, J. Chem. Soc., 1958, 2372.
99. *R. C. Petry, F. H. Verhock*, J. Am. Chem. Soc., 78, 6416 (1956).
100. *В. А. Шушунов, В. П. Масленников, Г. И. Макин*, Труды по химии и хим. технол., Горький, 1970, вып. 2, 214.
101. *Г. И. Макин, В. П. Масленников, Ю. А. Александров*, Ж. общ. химии, 43, 2270 (1973).
102. *P. B. Brindeg, J. C. Hodson, M. J. Scatten*, J. Chem. Soc., Perkin Trans. II, 1979, 45.
103. *Т. Г. Брилкина, В. А. Шушунов*, Реакции металлоорганических соединений с кислородом и перекисями, «Наука», М., 1966.

104. A. G. Davies, C. D. Hall, J. Chem. Soc., 1963, 1192.
105. Г. А. Разуваев, Л. П. Степовик, В. А. Додонов, Ж. общ. химии, 40, 1800 (1970).
106. Г. А. Разуваев, V. A. Dodonov, T. J. Starostina, T. A. Ivanova, J. Organometal. Chem., 37, 233 (1972).
107. Ю. А. Александров, Н. В. Чикинова, Г. И. Макин, Н. В. Корнилова, В. Н. Брегадзе, Ж. общ. химии, 48, 467 (1978).
108. E. Buncel, A. G. Davies, Chem. Ind., 1957, 492.
109. E. Buncel, A. G. Davies, J. Chem. Soc., 1958, 1550.
110. H. Jenkner, Z. Naturforsch., 11b, 734 (1956).
111. Г. А. Разуваев, В. А. Яблоков, А. В. Ганюшкин, В. Е. Шкловер, Ц. Цинкер, Ю. Т. Стручков, ДАН СССР, 242, 132 (1978).
112. R. Kawazumi, B. Murai, Bull. Chem. Soc. Japan, 39, 1951 (1966).
113. Г. А. Разуваев, Т. Н. Бревнова, В. В. Семенов, Ж. общ. химии, 47, 2270 (1977).
114. Т. Н. Бревнова, В. В. Семенов, Г. А. Разуваев, Там же, 48, 1380 (1978).
115. Т. Н. Бревнова, В. В. Семенов, Там же, 49, 142 (1979).
116. R. L. Dannley, G. Jalics, J. Org. Chem., 30, 3848 (1965).
117. В. А. Яблоков, А. П. Тарабарина, Кинетика и катализ, 10, 200 (1969).
118. R. L. Dannley, G. Farrani, J. Org. Chem., 34, 2432 (1969).
119. В. А. Яблоков, А. П. Тарабарина, Н. В. Яблокова, Труды по химии и хим. технол., Горький, 1970, вып. 2, 167.
120. R. L. Dannley, W. A. Aue, J. Org. Chem., 30, 3845 (1965).
121. A. Shubber, R. L. Dannley, J. Org. Chem., 36, 3784 (1971).
122. В. А. Яблоков, А. П. Тарабарина, Н. В. Яблокова, М. И. Стальнова, Ж. общ. химии, 41, 887 (1971).
123. В. А. Яблоков, А. П. Тарабарина, Н. В. Яблокова, Там же, 42, 157 (1972).
124. V. A. Yablokov, A. P. Tarabrina, N. V. Yablokova, Syn. React. Inorg. Metal.-Org. Chem., 4, 339 (1974).
125. В. А. Яблоков, Н. В. Яблокова, А. П. Тарабарина, Ж. общ. химии, 42, 1051 (1972).
126. В. П. Масленников, В. П. Сергеева, Ж. орг. химии, 7, 686 (1971).
127. В. П. Масленников, В. П. Сергеева, В. А. Шушунов, ДАН СССР, 209, 1109 (1973).
128. G. Sosnovsky, E. H. Zaret, Z. Naturforsch., 31b, 820 (1979).
129. R. L. Dannley, R. L. Waller, R. V. Hoffman, J. Chem. Soc., D, 1971, 1362.
130. R. L. Dannley, R. L. Waller, R. V. Hoffman, R. F. Hudson, J. Org. Chem., 37, 418 (1972).
131. Г. А. Разуваев, Т. И. Зиновьева, Изв. АН СССР, сер. хим., 1969, 2007.
132. Г. А. Разуваев, Т. И. Зиновьева, Т. Г. Брилкина, ДАН СССР, 188, 830 (1969).
133. J. Dahlmann, K. Wensel, Z. Chem., 14, 232 (1974).
134. J. Dahlmann, K. Wensel, J. pract. Chem., 318, 390 (1976).
135. B. Bressel, A. Blaschette, Z. anorg. allgem. Chem., 377, 182 (1970).
136. R. L. Dannley, P. K. Tornstrom, J. Org. Chem., 40, 2278 (1975).
137. P. D. Bartlett, J. D. Cotman, J. Am. Chem. Soc., 72, 3095 (1950).
138. Е. Т. Денисов, Константы скорости гомолитических жидкофазных реакций, «Наука», М., 1971, стр. 156.
139. Э. А. Артемова, М. П. Плитакова, М. К. Щенникова, В. А. Яблоков, Труды по химии и хим. технол., Горький, 1974, вып. 4, 79.
140. Э. А. Артемова, М. П. Плитакова, М. К. Щенникова, Там же, 1974, вып. 4, 82.
141. В. А. Яблоков, А. Н. Сунин, Н. В. Яблокова, Ю. А. Александров, Ж. общ. химии, 46, 2726 (1976).
142. G. A. Razuvaev, V. A. Yablokov, A. V. Ganyushkin, N. V. Yablokova, G. S. Kalinina, J. Organometal. Chem., 165, 281 (1979).
143. В. А. Яблоков, А. В. Ганюшкин, М. Я. Ботников, В. М. Жулин, Изв. АН СССР, сер. хим., 1976, 484.
144. В. А. Яблоков, А. В. Ганюшкин, Н. В. Яблокова, Ж. общ. химии, 47, 2553 (1977).
145. А. В. Томадзе, Н. В. Яблокова, В. А. Яблоков, Там же, 49, 1171 (1979).
146. V. A. Yablokov, A. V. Tomadze, N. V. Yablokova, G. A. Razuvaev, IX Int. Conf. on Organometallic Chemistry, (Abstr.), Dijon, France, 1979, p. A-2.
147. D. Kass, H. Oberhamer, D. Brandes, A. Blaschette, J. Molec. Struct., 40, 65 (1977).
148. В. А. Лебедев, Ю. Н. Проздов, Э. А. Кузьмин, А. В. Ганюшкин, В. А. Яблоков, Н. В. Белов, ДАН СССР, 246, 601 (1979).
149. З. А. Старинова, Т. М. Щеглова, В. К. Трунов, И. Е. Покровская, Е. Н. Канунникова, Кристаллография, 24, 1211 (1979).
150. V. E. Shklover, A. V. Ganyushkin, V. A. Yablokov, Yu. T. Struchkov, Cryst. Struct. Commun., 8, 869 (1979).
151. О. Ю. Охлобыстин, Перенос электрона в органических реакциях, Изд. Ростовского ун-та, 1974, стр. 7.

Горьковский инженерно-строительный  
институт им. В. П. Чкалова, г. Горький