

Органические пероксиды кремния и германия: синтез и реакции

А.О.Терентьев, М.М.Платонов, Д.О.Левицкий, В.М.Дембицкий

Учреждение Российской академии наук Институт органической химии им. Н.Д.Зелинского РАН
119991 Москва, Ленинский просп., 47, факс (499) 135 – 5328

Университет Нанта, Факультет естественных наук и техники

44322 Нант, ул. Шемин ла Сэнсив дю Тэртрэ, 3, Франция, факс + 33(251)811 – 578

Еврейский Университет, Институт исследований лекарственных веществ

91120 Иерусалим, п/я 12065, Израиль

Представлены методы синтеза и реакции органических пероксидов кремния и германия. Основной акцент сделан на работах последних двух десятилетий, поскольку в этот период для получения органических пероксидов кремния начали применять синглетный кислород и реакцию Исаемы–Мукаемы. Рассмотрено использование таких соединений при разработке антипаразитарных препаратов.

Библиография — 220 ссылок.

Оглавление

I. Введение	843
II. Синтез органических пероксидов кремния с использованием гидропероксидов или их солей	844
III. Синтез кремнийорганических пероксидов по реакции Исаемы–Мукаемы	847
IV. Синтез органических пероксидов кремния с использованием синглетного кислорода	849
V. Другие методы получения органических пероксидов кремния	851
VI. Реакции органических пероксидов кремния	853
VII. Перегруппировки органических пероксидов кремния	859
VIII. Синтез и реакции органических пероксидов германия	860

I. Введение

Первые публикации^{1–3} по химии органических пероксидов кремния и германия появились в конце 50-х годов XX в.

А.О.Терентьев. Доктор химических наук, ведущий научный сотрудник лаборатории исследования гомолитических реакций ИОХ РАН. E-mail: terentev@ioc.ac.ru

Область научных интересов: органический синтез, химия пероксидов, реакции окисления, медицинская химия, высокомолекулярные соединения.

М.М.Платонов. Кандидат химических наук, научный сотрудник той же лаборатории. E-mail: plmm@bk.ru

Область научных интересов: органический синтез, химия пероксидов.

Д.О.Левицкий. Доктор биологических наук, профессор кафедры биотехнологии, биокатализа и биорегуляции Факультета естественных наук и техники Университета г. Нант.

E-mail: Dmitri.Levitsky@univ-nantes.fr

Область научных интересов: биохимия и химия окислительных биологических процессов.

В.М.Дембицкий. Доктор химических наук, профессор, главный научный сотрудник Института исследований лекарственных веществ Еврейского Университета. E-mail: dvalery@cc.huji.ac.il
Область научных интересов: органический синтез, биоорганическая химия, природные соединения, пероксиды, химия бора.

Дата поступления 14 октября 2010 г.

С того времени в свет вышел ряд посвященных им обзоров, среди которых следует отметить работы Сосновского и Брауна (1966 г.),⁴ Брандеса и Блашкетта (1974 г.),^{5,6} Александрова (1979, 1982 и 1989 гг.),^{7–10} Яблокова (1980 г.),¹¹ Кучера (1981 г.),¹² Воронкова (1991 г.),¹³ Рицци (1996 г.),¹⁴ Тамао (2002 г.),¹⁵ Андо (2006 г.)¹⁶ и Дэвиса¹⁷ (2007 г.). Однако последние работы ориентированы в основном на физическую химию этих веществ.

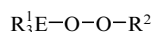
Органические пероксиды — довольно распространенный и востребованный класс соединений.^{18–24} Они широко применяются в промышленном синтезе в качестве окислителей, инициаторов полимеризации и сшивающих агентов, «строительных блоков» и полупродуктов. Кроме того, среди них обнаружены соединения, обладающие противомаларийной, антимикробной и противоопухолевой активностью.

Пероксиды с фрагментом Si—O—O имеют аналогичные области применения. В основном они используются для получения высокомолекулярных соединений,^{1,25–32} а также в качестве реагентов гидроксирования,^{33–35} пероксидирования^{36–42} и окисления.^{43–45} Пероксиды кремния образуются как интермедиаты в реакциях окисления по Флемингу и Тамао–Кумады.^{46–52} Однако химия органических пероксидов кремния недостаточно развита из-за ограниченного числа методов их синтеза. Существует несколько общих подходов к получению пероксидов, содержащих фрагмент Si—O—O. Они основаны на реакциях хлорсиланов с гидро-

пероксидами в присутствии оснований,^{53–61} системы $\text{CoL}_2\text{--O}_2\text{--Et}_3\text{SiH}$ (L — лиганд) с неперекрывающимися соединениями (реакция Исаеми–Мукаеми)^{62–66} и синглетного кислорода с силиловыми эфирами енолов.^{67–73} В настоящее время с использованием этих методов получены моно-, ди-, три- и тетрапероксизамещенные силаны, главным образом линейного строения. Известно также около двух десятков структур, в которых фрагмент Si--O--O входит в состав цикла.^{74–81}

Органические пероксиды германия относятся к малоизученному классу соединений, всего известно около трех десятков таких пероксидов.^{3, 82, 83} Их синтезируют обычно конденсацией гидропероксидов с галогенгерманиями,^{3, 82, 83} трифенилэтоксигерманом и трифениламиногерманом.⁸²

Поскольку достижения в химии органических пероксидов кремния и германия неразрывно связаны с результатами исследований предшествующих периодов, в настоящем обзоре процитированы основные работы по этой тематике, опубликованные начиная с 1956 г. Основной акцент сделан на результатах работ последних двух десятилетий. В этот период развитие химии органических пероксидов кремния получило новый импульс благодаря использованию синглетного кислорода и реакции Исаеми–Мукаеми для их синтеза. Кроме того, кремниевые пероксиды стали активно применяться как полупродукты в синтезе веществ с антипаразитарной активностью. В отличие от предшествующих работ, в данной статье наиболее полно представлена органическая химия пероксидов кремния и германия



$\text{E} = \text{Si}, \text{Ge}; \text{R}^1 = \text{Alk}, \text{OAlk}$ и др.;

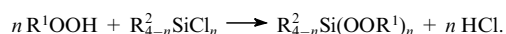
$\text{R}^2 = \text{H}, \text{CAlk}_3, \text{SiAlk}_3, \text{GeAlk}_3$ и др.

Рассмотрены современные методы их синтеза и известные превращения.

II. Синтез органических пероксидов кремния с использованием гидропероксидов или их солей

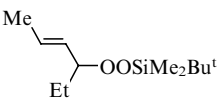
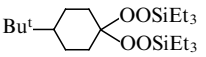
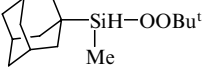
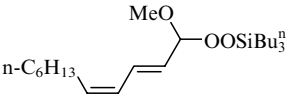
Большая часть кремнийорганических пероксидов получена с помощью реакции нуклеофильного замещения у атома кремния, в результате которой уходящая группа замещается на пероксидную.

Реакция гидропероксидов с хлорсиланами в присутствии оснований является наиболее удобным методом синтеза пероксисиланов. Преимущества метода заключаются в доступности исходных реагентов и простоте оформления эксперимента. В реакцию легко вступают моно-, ди-, три- и тетрахлорсиланы ($n = 1\text{--}4$), в результате образуются соответствующие пероксисиланы.⁵⁴

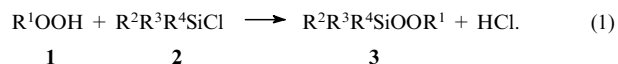


В качестве акцепторов выделяющегося HCl используют основания с донорным атомом азота, такие как аммиак,^{56, 84, 85} пиридин,^{1, 53–55, 86} имидазол^{81, 87} и триэтиламин.⁸⁸ Иногда реакцию проводят в отсутствие основания, при этом выход целевого продукта заметно снижается.⁵³ Чаще всего растворителем служат низкокипящие углеводороды (петroleumный эфир, пентан и гексан)^{53, 55} или диэтиловый эфир,^{1, 85, 88} интервал температур варьирует от -15 (см. 1) до 25°C .⁸⁵

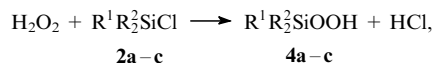
Таблица 1. Синтез монопероксисиланов **3** по реакции (1).

Соединение	Выход, %	Ссылки
$\text{Me}_3\text{SiOOBu}^t$	54 89	1 53
$\text{Me}_3\text{SiOOCMe}_2\text{Ph}$	49	53
$\text{Me}_3\text{SiOOCMe}_2\text{Et}$	83	53
	98	53
$(\text{Pr}^n\text{O})\text{Me}_2\text{SiOOBu}^t$	70	54
$(\text{Bu}^t\text{O})\text{Me}_2\text{SiOOBu}^t$	60	54
$(\text{CH}_2=\text{CH})\text{MeEtSiOOBu}^t$	59	55
$(\text{MeO})\text{Me}_2\text{SiOOBu}^t$	40	56
$(\text{EtO})\text{Me}_2\text{SiOOBu}^t$	76	56
$(\text{MeO})_2\text{MeSiOOBu}^t$	80	56
$(\text{MeO})_2\text{MeSiOOCMe}_2\text{Et}$	71	56
$(\text{EtO})_2\text{MeSiOOBu}^t$	60	56
$(\text{Me}_3\text{SiOOCMe}_2\text{CH}_2)_2$	81	56
	48	87
	75	88
$\text{Ph}(\text{CH}_2)_2\text{CMe}(\text{OOSiEt}_3)_2$	49	88
	84	89
	42	90

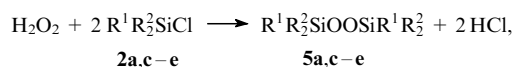
Взаимодействие гидропероксидов **1** с монохлорсиланами **2** в присутствии перечисленных выше оснований приводит к соответствующим монопероксисиланам **3**, как правило, с хорошим выходом (уравнение (1)). Реакция носит общий характер, строение исходных веществ не оказывает заметного влияния на выход кремнийорганических пероксидов (табл. 1).



При взаимодействии монохлорсиланов **2** с пероксидом водорода образуются продукты **4** или **5** в зависимости от соотношения реагентов.



$\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{Me}$ (**a**),¹ Ph (**b**);⁵⁹ $\text{R}^1 = 4\text{-MeC}_6\text{H}_4$, $\text{R}^2 = \text{Ph}$ (**c**, 63%).⁹¹



$\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{Me}$ (**a**, 43%),¹ Et (**d**),⁸⁵

$\text{R}^1 = 4\text{-MeC}_6\text{H}_4$; $\text{R}^2 = \text{Ph}$ (**c**, 72%),⁹¹ Me (**e**, 30%).⁹²

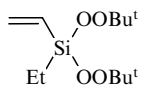
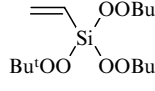
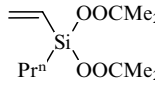
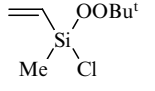
Гидропероксисиланы **4** — неустойчивые вещества; в ряду соединений R_3SiOOH наибольшей стабильностью обладает гидроперокситрифенилсилан **4b**, который используют для синтеза несимметричных пероксисиланов **6**.

$$Ph_3SiOOH \xrightarrow{(2)} Ph_3SiOOSiR^1R^2$$

R^1	R^2	Выход, %	Ссылки
Me	Me	70	93
Ph	Me	—	94
Et	Et	50	59
Pr ⁿ	Pr ⁿ	50	59
Bu ⁿ	Me	35	58
Bu ⁿ	Bu ⁿ	50	59
4-BrC ₆ H ₄	Me	30	58
4-MeC ₆ H ₄	Me	50	58
4-MeOC ₆ H ₄	Me	20	58

Строение продуктов реакции алкилгидропероксидов с ди-, три- и тетрахлорсиланами в присутствии оснований определяется молярным соотношением исходных веществ. При избытке гидропероксида образуются пероксисиланы, при взаимодействии хлорсиланов с гидропероксидами в соотношении 1 : (< 1) — пероксихлорсиланы (табл. 2).

Таблица 2. Примеры полипероксисиланов и пероксихлорсиланов.

Соединение	Выход, %	Ссылки
MeSi(OOBu ^t) ₃	56	53
Et ₂ Si(OOBu ^t) ₂	60	53
Si(OOBu ^t) ₄	90	53
Me ₂ Si(OOBu ^t) ₂	51	54
ClMe ₂ SiOOBu ^t	43	54
Cl ₃ SiOOBu ^t	31	54
	60	55
	40	55
(MeO)MeSi(OOBu ^t) ₂	68	56
(EtO)MeSi(OOBu ^t) ₂	55	56
	66	86
Pr ⁿ 	56	95
ClMe ₂ SiOOBu ^t	56	95
	58	95

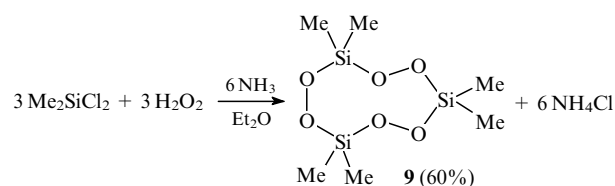
Пероксихлорсиланы **7** служат исходными веществами в синтезе кремнийорганических дипероксидов **8**, содержащих различные алкилпероксигруппы у атома кремния.^{96, 97}

В присутствии оснований пероксихлорсиланы **7** реагируют со спиртами,^{98, 99} аминами⁹⁸ и карбоновыми кислотами,¹⁰⁰ в результате образуются соответствующие Si-функционализированные органические пероксиды.

$$R^1R^2SiCl(OOBu^t) \xrightarrow{(1)} R^1R^2Si(OOBu^t)(OOR^3)$$

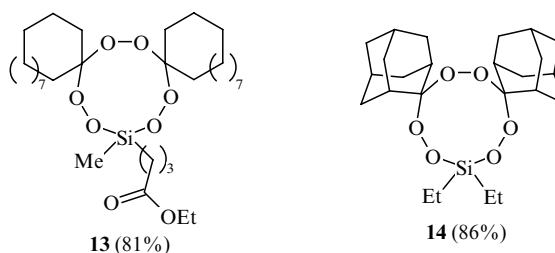
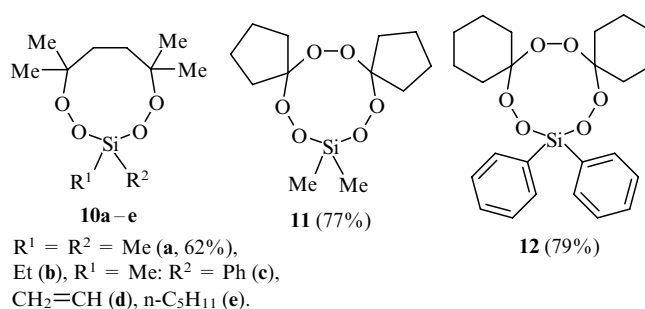
R^1	R^2	R^3	Выход, %	Ссылки
Me	Me	Bu ^s	80	96, 97
Me	Me	Me ₂ EtC	89	96, 97
Me	Me	Me ₂ (cyclo-C ₆ H ₁₁)C	80	96
Et	Et	Me ₂ EtC	88	96, 97
Me	Ph	Me ₂ EtC	92	96, 97

Реакцией пероксида водорода с диметилдихлорсиланом в присутствии аммиака в диэтиловом эфире был получен девятичленный циклический пероксид **9**, содержащий в цикле три атома кремния и три пероксидные группы.⁷⁹



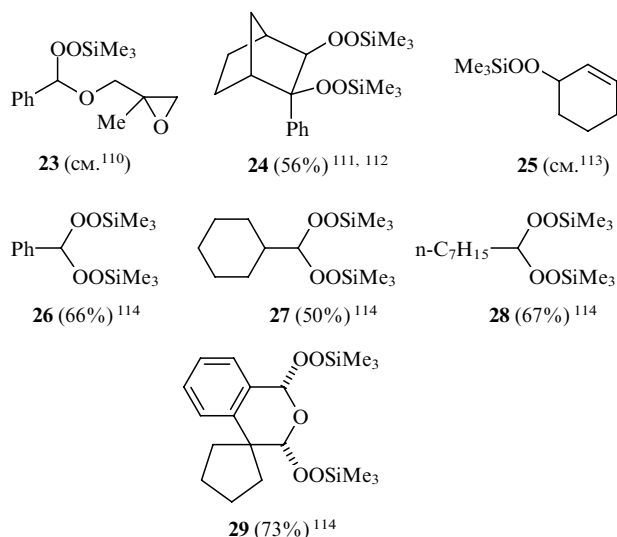
Строение пероксида **9** исследовано методом рентгеноструктурного анализа. Среднее значение торсионного угла Si—O—O—Si составляет 135.6°; пероксидные мостики имеют конформацию, близкую к *транс*-форме. Средняя длина связи Si—O, равная 1.674 Å, превышает длину связи Si—O в силоксанах (< 1.64 Å). Среднее расстояние O—O (1.492 Å) заметно превышает таковое для ациклических органических пероксидов и немного больше расстояния O—O в циклическом углеродном аналоге — трипероксиде ацетона (1.472–1.483 Å) — и в триметил(триметилсилилперокси)-силане (1.481 Å).

С использованием дихлорсиланов были получены кремнийорганические дипероксидные циклы (1,2,4,5-тетраокса-3-силонаны) **10a–e**⁸⁰ и трипероксидные циклы (1,2,4,5,7,8-гексаокса-3-силонаны) **11–14**.⁸¹



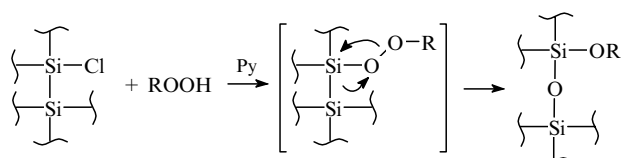
В реакциях нуклеофильного замещения у атома кремния амины выполняют несколько функций. Во-первых, они выступают в качестве акцепторов выделяющегося хлоро-

Предложен метод синтеза триметилсилилпероксидов, основанный на реакции гидропероксидов с *N,O*-бис(триметилсилил)ацетамидом (BSA),^{110–114} этим путем получены моно- и бис(силилпероксиды) **23–29**.

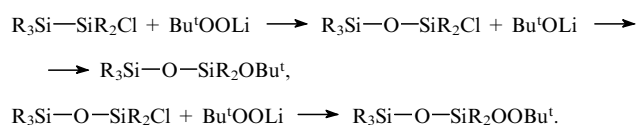


В отличие от хлорсиланов, хлордисиланы реагируют с гидропероксидами или их литиевыми солями с образованием алкоксидисилоксанов ($R = \text{Alk}$) и пероксидисилоксанов — продуктов окисления связи $\text{Si} - \text{Si}$ (схема 1).^{115, 116}

Схема 1



Алкоксидисилоксаны и пероксидисилоксаны могут получаться как в результате замещения атома хлора на органо-пероксигруппу с последующей перегруппировкой дисилан-пероксида (см. схему 1), так и в результате первоначального окисления связи кремний–кремний, образования хлордисилоксана и спирта (или алкоголята в случае литиевой соли пероксида^{108, 116–119}) и последующего замещения атома хлора в образующемся хлордисилоксане на алкоксильный или пероксильный радикал.

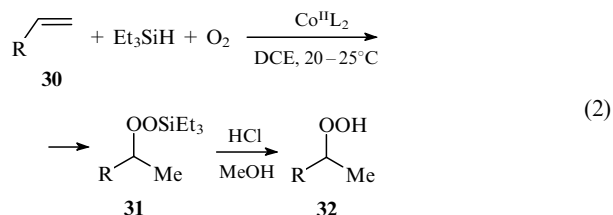


III. Синтез кремнийорганических пероксидов по реакции Исаемы – Мукаймы

Реакция Исаемы–Мукаймы представляет собой удобный метод синтеза пероксидов из алкенов. Первые публикации^{63, 64}, посвященные этому процессу, появились в 1989 г., и с тех пор эта реакция играет важную роль в синтезе пероксидов. За 20 лет, прошедших с момента ее открытия, вышли в свет около двух десятков работ, в которых описано получение сложных молекул с пероксидным фрагментом с использованием этой реакции на одной из ключевых стадий синтеза.^{40, 41, 42, 66, 120–131}

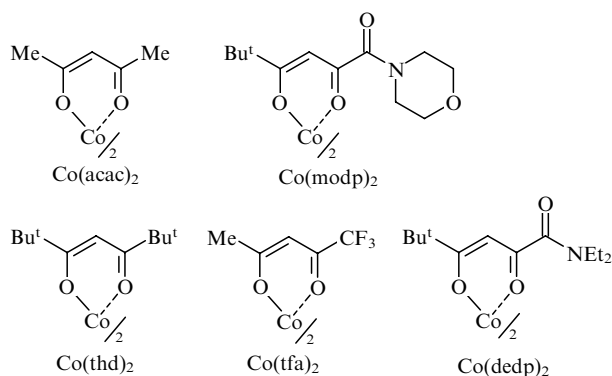
Реакция Исаемы–Мукаймы основана на окислении алкенов **30** молекулярным кислородом с участием триэтилсилана, катализаторами служат бис(1,3-дикетонаты) кобальта(II). Она позволяет селективно и с высоким выходом синтезировать триэтилсилилпероксиды **31**. Последующая обработка этих соединений метанолом в присутствии ката-

литических количеств HCl приводит к десилилированию и образованию гидропероксидов **32**.



DCE — 1,2-дихлорэтан.

В качестве катализатора реакции (2) используют бис(1,3-дикетонаты) кобальта(II): бис(ацетилацетонат) ($\text{Co}(\text{acac})_2$), бис(1,1,1-трифторпентан-2,4-дионат) ($\text{Co}(\text{tfa})_2$), бис(1-(*N*-диэтилкарбамоил)-4,4-диметилпентан-1,3-дионат) ($\text{Co}(\text{dedp})_2$), бис(1-(морфолин-4-илкарбонил)-4,4-диметилпентан-1,3-дионат) ($\text{Co}(\text{modp})_2$), бис(2,2,6,6-тетраметилпентан-3,5-дионат) ($\text{Co}(\text{thd})_2$).



Структура лиганда в бис(1,3-дикетонате) кобальта(II) оказывает существенное влияние на выход целевых продуктов. Например, при пероксисилировании стирола (**30a**)⁶³ в присутствии $\text{Co}(\text{modp})_2$ образуется триэтилсилилпероксид **31a** с выходом 96%, в то время как при применении в качестве катализатора $\text{Co}(\text{acac})_2$ выход продукта снижается до 30% (табл. 3).

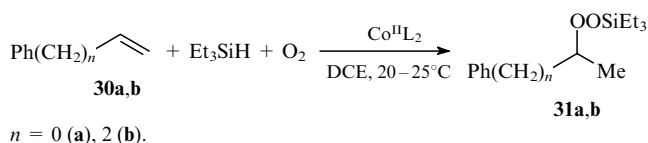


Таблица 3. Пероксисилирование алкенов в присутствии бис(1,3-дикетонатов) кобальта(II).

Соединение	L	Время реакции, ч	Конверсия алкена, %	Выход силилпероксида, %	Ссылки
30a	acac	24	52	30	63
	tfa	12	82	73	63
	dedp	3	100	94	63
	modp	3	100	96	63
30b	acac	5	100	94	62
	thd	5	100	90	62
	tfa	12	90	80	62
	modp	3	100	92	62

Примечание. Условия реакции: алкен (1 ммоль) и триэтилсилан (2 ммоль) перемешивают в 5 мл дихлорэтана в присутствии бис(1,3-дикетоната) кобальта(II) (0.05 ммоль) в атмосфере кислорода при комнатной температуре.

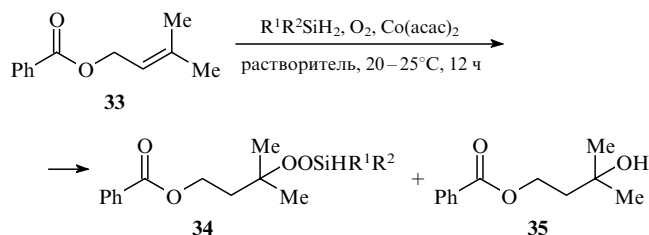
Таблица 4. Влияние природы растворителя на выход 1-фенил-3-(триэтилсилилперокси)бутана (**31b**).

Растворитель	Время реакции, ч	Конверсия алкена, %	Выход силлилпероксида, %
Дихлорэтан	5	100	94
Бензол	12	100	92
Этилацетат	24	82	75
<i>n</i> -Пропиловый спирт	24	0	0

В случае пероксисилилирования 4-фенилбут-1-ена (**30b**) наиболее высокий выход 1-фенил-3-(триэтилсилилперокси)бутана (**31b**) наблюдался при использовании $\text{Co}(\text{acac})_2$ (см. табл. 3).⁶²

Заметное влияние на выход целевого продукта оказывает природа растворителя, в котором проводят реакцию Исаеямы–Мукаймы.⁶³ Показано, что в одинаковых условиях наиболее высокие выходы 1-фенил-3-(триэтилсилилперокси)бутана (**31b**) — 94 и 92% — получены в дихлорэтане и бензоле, в этилацетате его выход составляет 75%. В *n*-пропиловом спирте при комнатной температуре конверсии исходного 4-фенилбут-1-ена³⁴ вообще не наблюдается (табл. 4).

Замена триэтилсилана на диалкилсиланы в реакции Исаеямы–Мукаймы с участием 3-метилбут-2-енилбензоата (**33**) приводит к образованию наряду с соответствующим пероксисилом **34** побочного продукта — 3-гидрокси-3-метилбутилбензоата (**35**).⁶⁴ При введении в реакцию фенилсилана спирт **35** является основным продуктом (табл. 5).



Таким образом, если в реакции (2) заменить триэтилсилан на фенилсилан и проводить ее в ТГФ в присутствии $\text{Co}(\text{acac})_2$, то такое превращение можно рекомендовать как метод синтеза спиртов из алкенов.

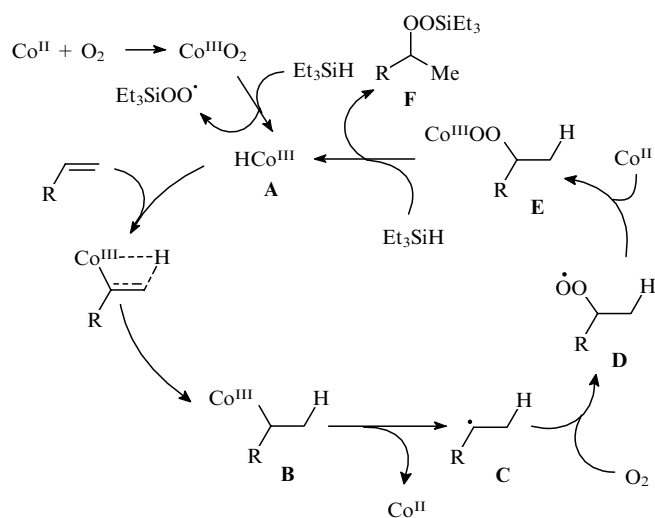
Опубликован ряд работ,^{66, 120, 125} авторы которых предлагают механизм реакции Исаеямы–Мукаймы (схема 2).

На первом этапе происходит генерирование HCo^{III} (интермедиат **A**) путем окисления Co^{II} кислородом с последующим взаимодействием с Et_3SiH . Далее HCo^{III} присоединяется по двойной связи алкена с образованием интермедиата **B**. При гомолизе интермедиата **B** генерируется

Таблица 5. Реакция 3-метилбут-2-енилбензоата (**33**) с O_2 и замещенными силанами в присутствии $\text{Co}(\text{acac})_2$.

Силан	Растворитель	Конверсия алкена, %	Выход, %	
			34	35
Et_2SiH_2	Дихлорэтан	100	90	5
Ph_2SiH_2	Дихлорэтан	85	60	20
PhSiH_3	Дихлорэтан	100	31	60
PhSiH_3	Этилацетат	96	23	70
PhSiH_3	Диметоксиэтан	100	6	90
PhSiH_3	ТГФ	100	3	93

Примечание. Условия реакции: 3-метилбут-2-енилбензоат (1 ммоль) и силан (2 ммоль) перемешивают в 5 мл растворителя в присутствии $\text{Co}(\text{acac})_2$ (0.05 ммоль) в атмосфере кислорода при комнатной температуре в течение 12 ч.

Схема 2

С-центрированный радикал **C**, присоединяющий молекулу кислорода с образованием О-центрированного радикала **D**. В результате взаимодействия радикала **D** с Co^{II} получается Co^{III} -алкилпероксикомплекс **E**, реакция которого с Et_3SiH приводит к целевому пероксисилану **F** и регенерации HCo^{III} .

Реакция Исаеямы–Мукаймы открывает возможности для получения широкого ряда органических пероксисилов сложного строения, в том числе содержащих функциональные группы. В табл. 6 объединены литературные данные по синтезу кремнийорганических пероксидов с помощью этой реакции.

Реакция Исаеямы–Мукаймы является ключевой стадией синтеза ряда циклических пероксидов, обладающих высокой

Таблица 6. Синтез пероксисилов реакцией Исаеямы–Мукаймы (в 1,2-дихлорэтане).

Алкен	Силлилпероксид	Условия реакции	Выход, %	Ссылки
$\text{Ph}-\text{C}(\text{Me})=\text{CH}_2$	$\text{Et}_3\text{SiOO}-\text{C}(\text{Me})_2-\text{Ph}$	$\text{Co}(\text{modp})_2$, 5 ч	95	63
$n\text{-C}_8\text{H}_{17}-\text{CH}=\text{CH}_2$	$\text{Et}_3\text{SiOO}-\text{CH}(\text{Me})-\text{C}_8\text{H}_{17}$	$\text{Co}(\text{modp})_2$, 12 ч	80	63
$\text{Ph}-\text{C}(=\text{O})-\text{N}(\text{H})-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$	$\text{Ph}-\text{C}(=\text{O})-\text{N}(\text{H})-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{Me})-\text{OOSiEt}_3$	$\text{Co}(\text{modp})_2$, 24 ч	80	63
$\text{Ph}-\text{C}(=\text{O})-\text{CH}=\text{CH}-\text{Ph}$	$\text{Ph}-\text{C}(=\text{O})-\text{CH}(\text{Ph})-\text{OOSiEt}_3$	$\text{Co}(\text{modp})_2$, 12 ч	75	63

Таблица 6 (окончание).

Алкен	Силипероксид	Условия реакции	Выход, %	Ссылки
		Co(modp) ₂ , 2 ч ^a	72	65
		Co(thd) ₂	80	120
		Co(thd) ₂	88	120
		Co(thd) ₂	90	120
		Co(acac) ₂	50	124
		Co(thd) ₂	68	120
		Co(thd) ₂	72	120
		Co(acac) ₂	78	40
		Co(acac) ₂	80	40

^a В качестве реагента использован PhMe₂SiH, в остальных случаях — Et₃SiH.

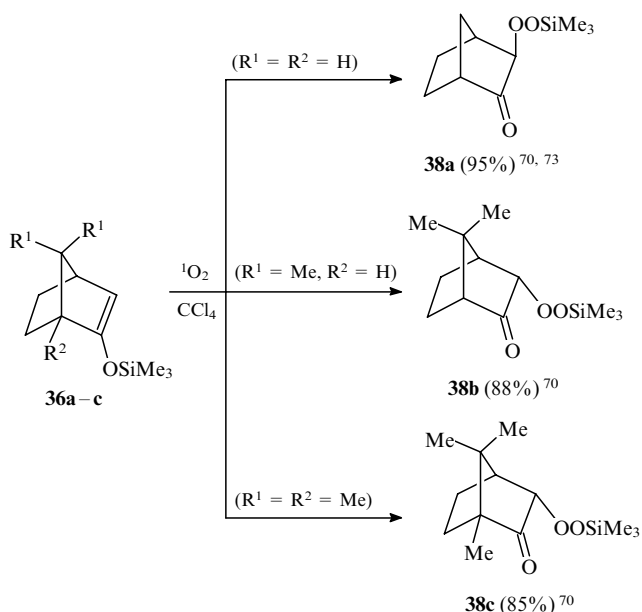
антипаразитарной активностью, например плакиновых кислот (см. ниже),^{40,41} а также аналогов плакортин, ⁴² инчаосу С,^{126,127} инчаосу А¹³⁰ и артемизинина.¹²⁸

IV. Синтез органических пероксидов кремния с использованием синглетного кислорода

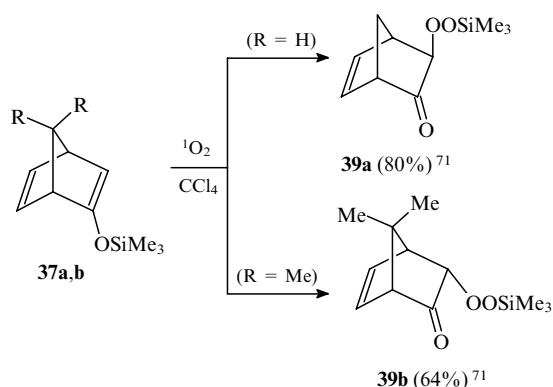
Существует два основных подхода к синтезу органических пероксидов кремния с использованием синглетного кисло-

рода — это реакции с силиловыми эфирами енолов^{67–73,132–137} и дисиланами.^{74,75}

Взаимодействие синглетного кислорода с силиловыми эфирами енолов **36a–c** и **37a,b** в апротонных растворителях (четырёххлористом углероде^{70,71,73} и хлористом метиле^{72,137}) приводит к соответствующим силилпероксикетонам **38a–c** и **39a,b** с выходом до 95%.



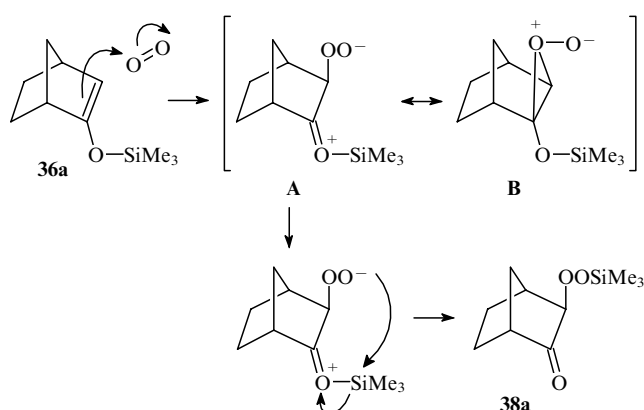
R¹ = H; R² = H (a), Me (b); R¹ = R² = Me (c).



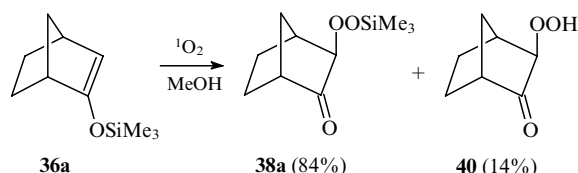
Предполагаемый механизм окисления силиленолятов представлен на примере соединения **36a** (схема 3).⁷⁰ На первом этапе происходит присоединение синглетного кислорода по двойной связи эфира **36a** с образованием интермедиатов **A** и **B**, которые перегруппировываются с переносом триметилсилильной группы в силилпероксикетон **38a**.

При проведении этой реакции в протонных растворителях, например в метаноле, из (бицикло[2.2.1]гепт-2-ен-2-илокси)триметилсилана (**36a**) получают 3-(триметилсилилперокси)бицикло[2.2.1]гептан-2-он (**38a**) и побочный продукт — 3-гидропероксибицикло[2.2.1]гептан-2-он (**40**).^{70,73}

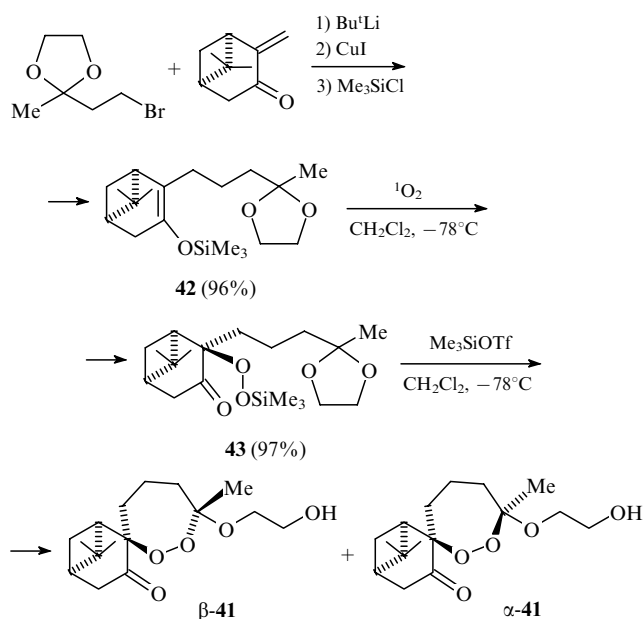
Схема 3



Образование гидропероксида **40** обусловлено тем, что под действием метанола происходит частичное десилилирование силилпероксикетона **38a**.

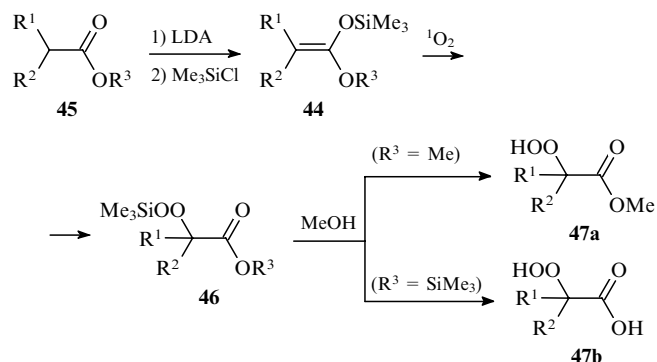


В работе¹³⁷ описан синтез циклических пероксидов **41**, обладающих высокой противомаларийной активностью. Одной из ключевых стадий является реакция синглетного кислорода с соединением **42** с образованием пероксисилана **43**. После обработки последнего Me_3SiOTf получают спироочлененные пероксиды с метильной группой в β - (β -**41**) и α -конфигурациях (α -**41**) в соотношении 3:1 с общим выходом 41%.



Противомаларийная активность циклических пероксидов **41** сопоставима с активностью артемизинина, широко используемого в медицинской практике для лечения малярии.

Другой разновидностью реакций синглетного кислорода, приводящих к образованию пероксисиланов, являются его реакции с *O*-силилкетенацетальми **44**, которые получают обработкой сложных эфиров **45** литийдиизопропиламидом (LDA) и последующим взаимодействием с триметилхлорсиланом. Этот метод позволяет синтезировать сложные эфиры **46**, содержащие силилпероксигруппу в α -положении.^{67, 132} Последующее выдерживание пероксисиланов **46** в метаноле при 0°C в течение 12 ч приводит к гидропероксидам **47a** ($\text{R} = \text{Me}$) или гидропероксикислотам **47b** ($\text{R}^3 = \text{SiMe}_3$).

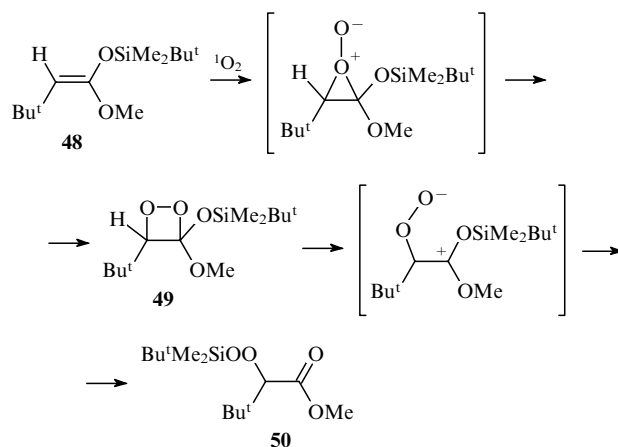


R ¹	R ²	R ³	Выход, %			Ссылки
			44	46	47	
Me	Me	Me	62	80	80	67
Bu ^t	H	Me	86	93	76	67
Bu ^t	H	SiMe ₃	72	90	87	132
1-Ad	H	Me	84	80	69	67
Ph	Ph	Me	92	70	72	67

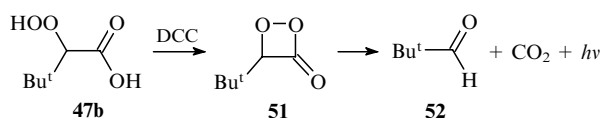
Ad — адамантил.

Стадию синтеза пероксисиланов **46** проводят в четыреххлористом углероде при 0°C с добавлением тетрафенилпорфирина (TPP). Синглетный кислород генерируют облучением тока сухого кислорода натриевой лампой мощностью 400 Вт.⁶⁷

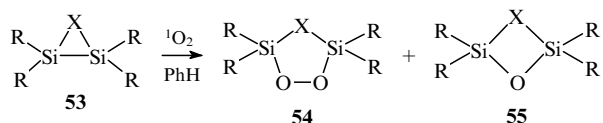
Пероксисилилирование (*E*)-*mpem*-бутил(диметил)силил-(1-метокси-3,3-диметилбут-1-енилового) эфира (**48**) синглетным кислородом протекает через стадию образования 1,2-диоксетана **49**. Последний нестабилен и перегруппировывается в метил-2-[*mpem*-бутил(диметил)силил]перокси-3,3-диметилбутаноат (**50**).^{68, 133}



Гидропероксикислота **47b** является удобным объектом для исследования хемилюминесценции. Под действием 1,3-дициклогексилкарбодимида (DCC) соединение **47b** превращается в пероксиактон — 4-*tert*-бутил-1,2-диоксетан-3-он (**51**), — распад которого с образованием пивалинового альдегида (**52**) и CO₂ сопровождается хемилюминесценцией.^{134, 135}

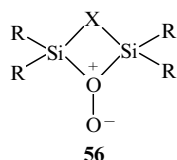


Взаимодействие циклических дисиланов **53** с синглетным кислородом приводит к циклическим кремнийорганическим пероксидам **54** — продуктам внедрения кислорода по связи Si—Si, в качестве побочных продуктов образуются стабильные силетаны **55** (Mes = 2,4,6-Me₃C₆H₂).^{74, 75}

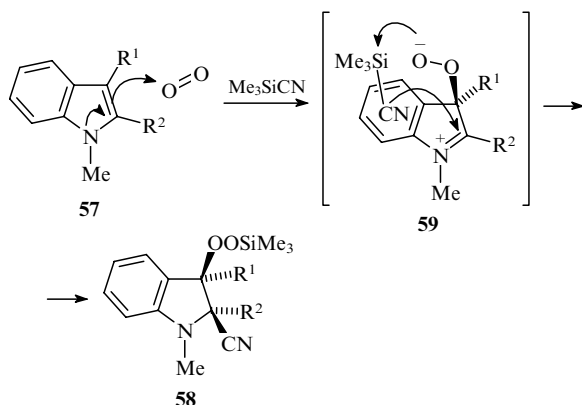


R	X	Выход 54 , %	Ссылки
2,6-Me ₂ C ₆ H ₃	O	43	74
2,6-Et ₂ C ₆ H ₃	O	60	74
2,6-Pr ₂ C ₆ H ₃	O	71	74
Mes	O	40	74
Mes	CH ₂	52	75

Реакцию проводят в бензоле при 15°C с добавлением тетрафенилпорфирина. Синглетный кислород генерируют облучением тока сухого кислорода двумя галогеновыми лампами мощностью 500 Вт.⁷⁵ Предполагают, что сначала происходит внедрение синглетного кислорода по связи Si—Si с образованием интермедиата **56**, который затем перегруппировывается в циклический пероксисилан **54**.⁷⁴



Реакция синглетного кислорода с *N*-метилиндолами **57** в ацетонитриле при -30°C в присутствии триметилсилилцианида приводит к 3-триметилсилилперокси-2-цианоиндолу **58**.¹³⁸ Триметилсилилцианид является эффективным перехватчиком дипольного пероксидного интермедиата **59**.

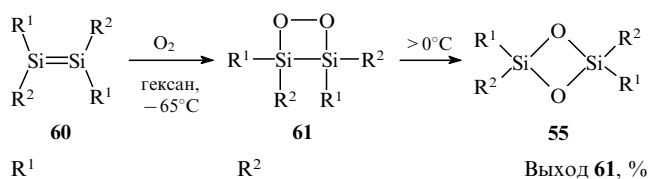


R¹ = Me, R² = H (70%); R¹ = Prⁱ, R² = Me (45%).

V. Другие методы получения органических пероксидов кремния

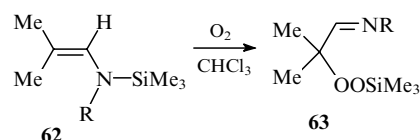
В данном разделе представлены методы получения пероксисиланов, не нашедшие широкого применения и в которых пероксисиланы являются нестабильными веществами, промежуточными продуктами или образуются с небольшим выходом.

Окисление тетразамещенных дисиленов **60** кислородом воздуха при -65°C в гексане приводит к 1,2-диоксидисилетанам **61**.^{139, 140} Последние характеризуются низкой стабильностью, средний период полураспада в растворе при 25°C составляет 4.5 ч. В результате их термической перегруппировки образуются стабильные при комнатной температуре 1,3-диоксидисилетаны **55** (X = O).



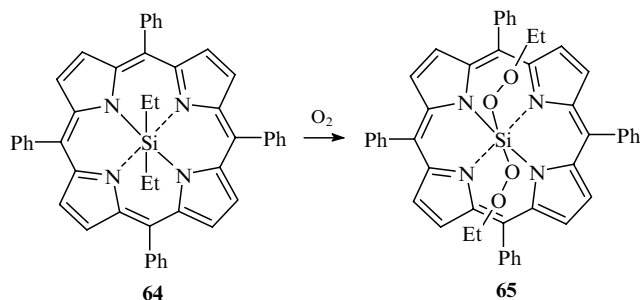
R ¹	R ²	Выход 61 , %
2,6-Me ₂ C ₆ H ₃	2,6-Me ₂ C ₆ H ₃	> 80
Mes	Bu ^t	91
Mes	Mes	91
2,6-Me ₂ -4-Bu ^t C ₆ H ₂	2,6-Me ₂ -4-Bu ^t C ₆ H ₂	~ 80

При пропускании воздуха через раствор *N*-триметилсилил-*N*-алкилденаминов **62** в хлороформе или диоксане получают α-триметилсилилперокси-*N*-алкилальдимины **63**.¹⁴¹



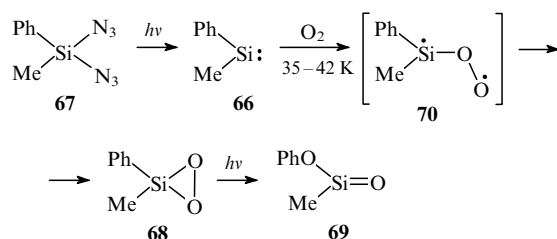
R = Me (71%), Et (84%).

В реакции тетрафенилпорфирина диэтилкремния (**64**) с кислородом в темноте образуется тетрафенилпорфирилат ди(этилперокси)кремния **65**.¹⁴² Реакцию проводили в ампуле для спектроскопии ЯМР. Через раствор Si(TPP)Et₂ (7.0 мг) в C₆D₆ (0.5 мл) пропускали ток кислорода в течение 5 мин, затем ампулу закрывали и выдерживали в темноте, периодически анализируя ход реакции методом ЯМР ¹H. Полная конверсия порфирина **64** достигалась через 25 сут. Выход соединения **65** составил 90%.

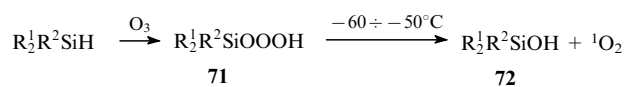


Метилфенилсилилен **66**, полученный из диазида **67**, реагирует с кислородом в аргонной матрице при 35–42 К с образованием нестабильного 3-метил-3-фенил-3-диоксасилирана **68**, который перегруппировывается в метилфенил-оксисиланон **69**. По-видимому, реакция протекает через

формирование метилфенилсилилпероксильного бирадикала **70**.^{143–146}



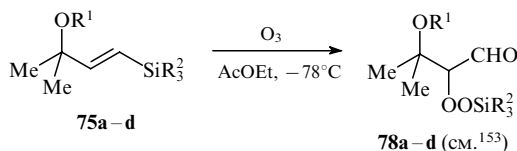
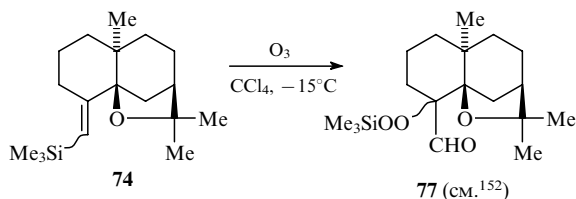
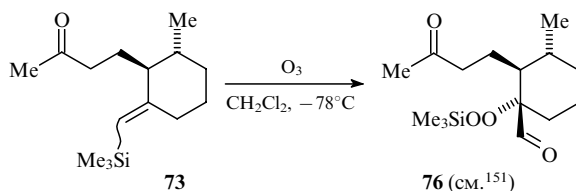
Озонолиз триалкил(арил)силанов при -78°C приводит к триалкил(арил)силилгидротриоксидам **71**. Эти соединения малоустойчивы и разлагаются в диапазоне температур от -60 до -50°C , в результате образуются триалкил(арил)силанолы **72** и выделяется синглетный кислород.^{147–150}



R ¹	R ²	Ссылки
Me	Me	150
Et	Et	148
Me	Ph	149
Ph	Ph	150
Bu ⁿ	Bu ⁿ	147
Me	4-MeC ₆ H ₄	149

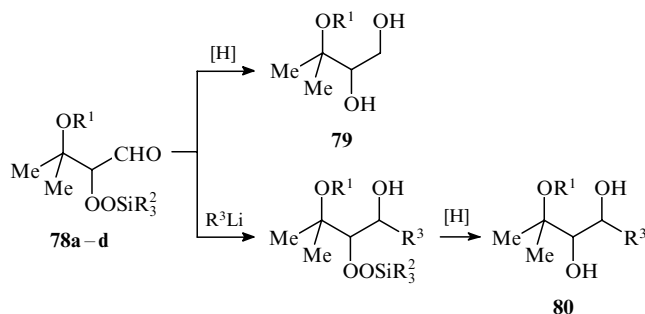
Силилгидротриоксиды **71** были охарактеризованы с помощью спектроскопии ЯМР ^1H , ^{13}C , ^{17}O и ^{29}Si .

В реакциях триалкилвинилсиланов **73–75** с озоном образуются α -триалкилсилилпероксиальдегиды **76–78** (см.^{151–154}). Процесс проводят при отрицательных температурах (от -78 до -15°C) в апротонных растворителях — CCl_4 , CH_2Cl_2 , AcOEt .

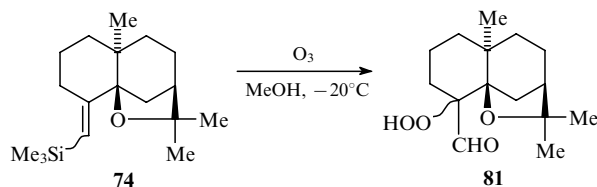


Соединение	R ¹	R ₃ ²	Выход, %
78a	H	Bu ^t Me ₂	73
78b	H	Pr ₃	80
78c	SiMe ₃	Pr ₃	75
78d	SiMe ₃	Bu ^t Me ₂	67

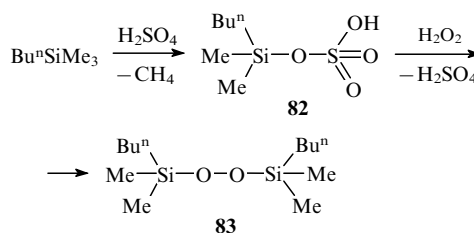
Из α -триалкилсилилпероксиальдегидов **78a–d** прямым восстановлением или восстановлением с предварительным алкилированием получены производные триолов **79**, **80**.^{153, 154}



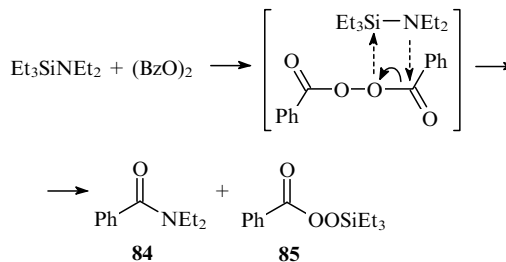
При использовании метанола в процессе озонолиза триалкилвинилсилана **74** при 20°C в качестве основного продукта образуется гидропероксид **81** (выход 67%).¹⁵²



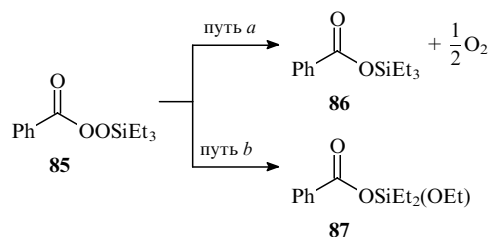
Реакция *n*-бутилтриметилсилана с серной кислотой приводит к бутилдиметилсилилсульфату **82** и выделению метана.¹⁰⁶ При последующей обработке сульфата **82** пероксидом водорода получается серная кислота и бис(бутилдиметилсилил)пероксид **83**.



Триэтилсилилдиэтиламин реагирует в бензоле с дибензоилпероксидом в течение 2 сут при комнатной температуре.¹⁰⁵ Основным продуктом реакции является диэтилбензамид (**84**, выход 72%), а побочно образуется пербензоат триэтилкремния (**85**).



Пербензоат триэтилкремния (**85**) является нестабильным соединением и распадается по маршрутам *a* и *b* с образованием триэтилсилилбензоата (**86**) и диэтил(этокси)силилбензоата (**87**).

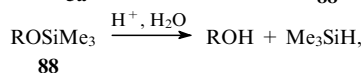
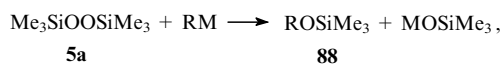


Маршрут *a* является второстепенным, в основном происходит гетеролитическая перегруппировка (путь *b*), в результате которой получается диэтил(этоксисилил)бензоат (**87**).¹⁰⁵

VI. Реакции органических пероксидов кремния

Органические пероксиды кремния вступают в реакции как с нуклеофильными, так и с электрофильными агентами. Нуклеофильная атака может протекать по нескольким реакционным центрам: по атому кремния, по атому кислорода пероксидной группы и по атому углерода, связанному с атомом кремния. В реакциях с электрофилами участвуют атомы кислорода пероксидной группы. Для пероксисиланов, как и для пероксидов в целом, характерны окислительно-восстановительные реакции.

Бис(триметилсилил)пероксид (БТМСП, **5a**) используется в органическом синтезе для получения триметилсилиловых эфиров **88** из алкил- (см.^{34, 155–161}), винил- (см.^{34, 35, 162, 163}), арил- (см.^{33, 34, 164}) и гетарилзамещенных (см.^{33, 34, 165}) литий- или магнийорганических соединений. При гидролизе соединений **88** в кислотных условиях образуются соответствующие спирты.

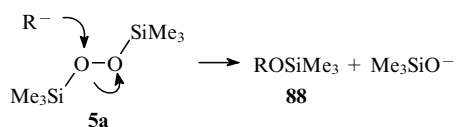


R = Alk, CH₂=CH, Ar, Het; M = Li, MgCl.

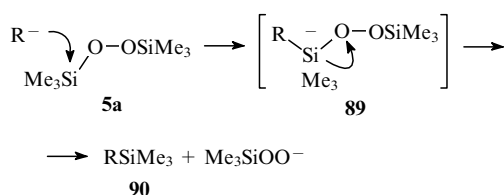
Реакция карбанионов с БТМСП не всегда приводит к образованию триметилсилиловых эфиров **88**. Нуклеофильная атака карбаниона может протекать по трем направлениям;^{155, 156, 160} в зависимости от направления атаки образуются различные продукты.

Известны следующие варианты атаки карбаниона R:

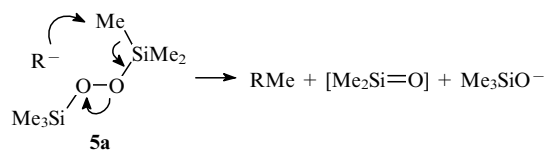
a) на атом кислорода фрагмента O—O, в результате образуются триметилсилиловый эфир **88** и триметилсиланолят-анион:



b) на атом кремния с образованием интермедиата **89**, который перегруппировывается в триметилалкилсилан **90** и пероксид-анион:



c) на атом углерода метильной группы, в результате образуются продукт метилирования карбаниона, диметилсиланон и триметилсиланолят-анион.



Описаны в основном реакции литий- и магнийорганических соединений с БТМСП, приводящие к триметилсилиловым эфирам **88** (вариант *a*) в качестве основных продуктов (табл. 7).^{33–35, 158, 159, 161–165} Триметилалкилсиланы **90** образуются как побочные продукты реакции (3) по пути *b* (см. табл. 7).

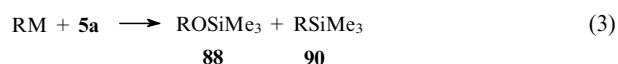


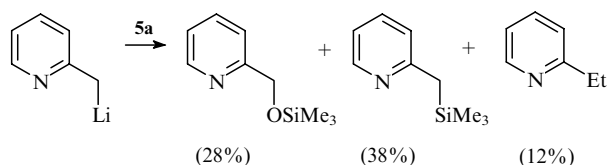
Таблица 7. Продукты реакции (3).

R	M	Выход, %		Ссылки
		88	90	
Bu ⁿ	Li	89	следы	34
n-C ₅ H ₁₁	MgBr	70	—	34
Ph	Li	86	—	33
4-MeOC ₆ H ₄	Li	61	—	33
3-Th ^a	Li	65	—	33
2-Th	Li	53	30	34
9-Флуоренил	Li	75	—	33
	Li	—	56	34
CH ₂ =CH	Li	10	42	34
	MgBr	53	0	34
	Li	70	—	35
n-C ₅ H ₁₁	Li	82	—	35
	Li	45	30	158
Me ₃ SiCHCN	Li	48	5	158
Me ₃ SiCHSMe	Li	75	5	158
	Li	52	—	162

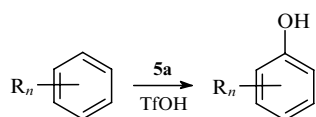
Примечание. Здесь и далее знак «прочерк» в таблице означает, что выход в оригинальной статье не указан. ^a Th — тиенил.

При использовании магнийорганических соединений, как правило, селективность реакций оказывается выше, чем в случае литийорганических соединений, поэтому триметилсилиловые эфиры **88** образуются с более высоким выходом.³⁴ Опубликовано несколько работ,^{34, 155} в которых показано, что и алкилтриметилсиланы **90** могут получаться в качестве основных продуктов. Например, при взаимодействии фенилацетиленида лития с БТМСП продукт триметилсилилирования был выделен с выходом 40%, а образования триметилсилилового эфира не наблюдалось.³⁴ В случае,

когда R — 2-пиридилметил,¹⁵⁵ реакция протекает по всем трем направлениям.

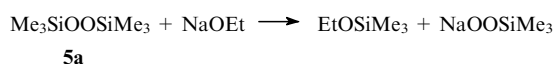


В реакции БТМСП с ароматическими углеводородами (бензолом, толуолом, *o*-ксилолом, нафталином и хлорбензолом), выступающими в качестве нуклеофилов, в присутствии трифторметансульфокислоты с выходом от 71 до 94% образуются изомерные смеси фенолов.¹⁶⁶

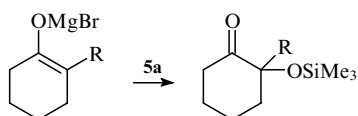


R_n = H, Me, *o*-Me₂, Cl, бензо.

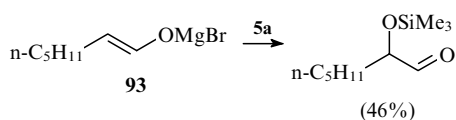
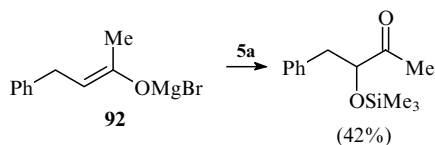
При взаимодействии кремнийорганических пероксидов с алколят-анионами нуклеофильная атака направлена на атом кремния. Например, соединение **5a** реагирует в толуоле с суспензией этилата натрия при комнатной температуре в течение 14 ч, в результате образуются этилтриметилсилиловый эфир и триметилсилилпероксид натрия.⁴⁵



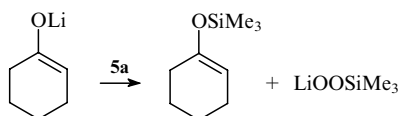
Использование магнийбромиденولات **91–93** в реакции с БТМСП приводит к соответствующим 2-триметилсилил-оксикарбонильным соединениям.³⁴



R = H (61%), Me (40%).

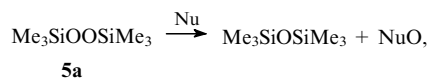


В аналогичных условиях из циклогексен-1-енолята лития и силилпероксида **5a** образуется триметилциклогексенил-оксисилан.³⁴



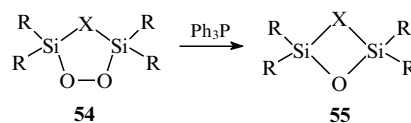
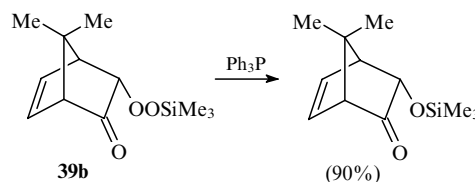
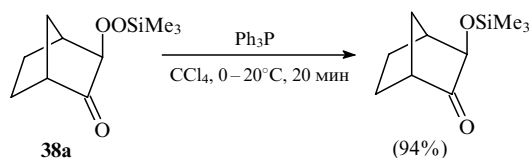
Бис(триметилсилил)пероксид (**5a**) легко реагирует с такими нуклеофилами, как сульфиды, сульфоксиды, фосфиты,^{5, 45, 167, 168} фосфины. В результате этого взаимодей-

ствия нуклеофильные реагенты (Nu) окисляются в соответствующие оксиды (NuO), а БТМСП превращается в гексаметилдисилоксан. Окисление, как правило, проводят при комнатной температуре в период времени от одного часа до нескольких суток.⁴⁵



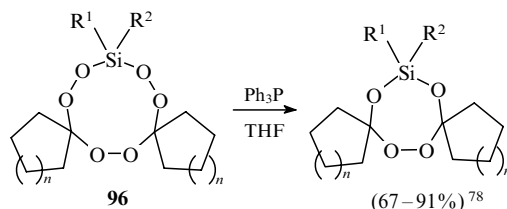
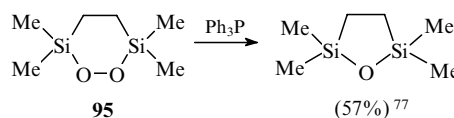
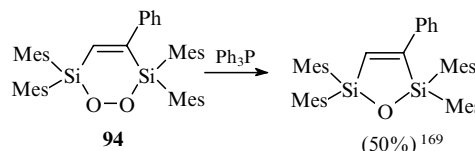
Nu = R₂S, R₂SO, (RO)₃P, R₃P (R = Alk, Ar).

Известны примеры восстановления органических пероксидов кремния сложного строения, содержащих SiOOSi- и SiOOC-фрагменты, — соединений **38a**,⁷⁰ **39b**,⁷⁰ **54**,^{74, 75} **94–97**.^{77, 78, 153, 169} В качестве восстановителя наиболее широко используют фосфины — Ph₃P и Me₃P.

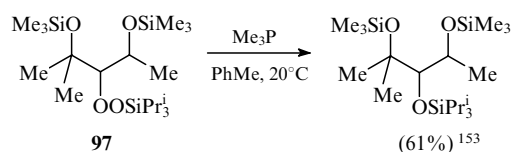


X = O: R = Mes (83%), 2,6-Me₂C₆H₃ (96%);⁷⁴

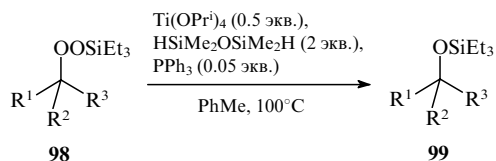
X = CH₂, R = Mes (71%).⁷⁵



n = 2, 3: R¹ = R² = Me, Et; n = 8: R¹ = R² = Me, Et, Ph;
R¹ = Me: R² = CH=CH₂, cyclo-C₆H₁₁, (CH₂)₃CO₂Et.



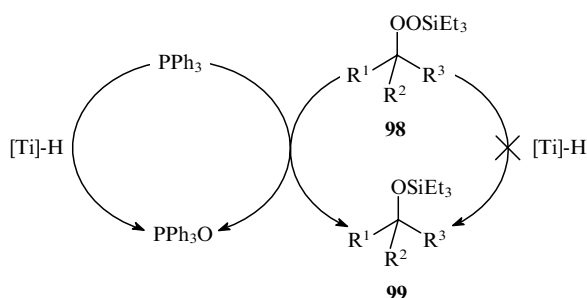
Разработан удобный метод восстановления SiOOC-пероксидов **98** до алкоксисиланов **99** с использованием каталитических количеств трифенилфосфина.¹⁷⁰



$\text{R}^1 = \text{Ph}; \text{R}^2 = \text{Me}, \text{R}^3 = \text{Pr}^i$ (73%); $\text{R}^2 = \text{Et}, \text{R}^3 = \text{H}$ (73%);
 $\text{R}^1 = \text{Me}, \text{R}^2\text{---R}^3 = (\text{CH}_2)_5$ (46%); $\text{R}^1 = \text{H}, \text{R}^2\text{---R}^3 = (\text{CH}_2)_n$
 ($n = 7$ (66%), 11 (79%)).

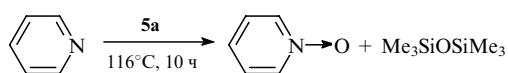
В ходе восстановления трифенилфосфин регенерируется из трифенилфосфиноксида под действием системы $\text{Ti(OPr}^i)_4\text{---HSiMe}_2\text{OSiMe}_2\text{H}$ (схема 4).

Схема 4

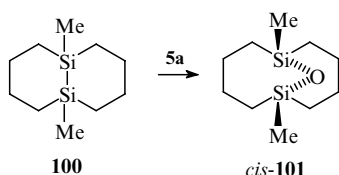


Особенностью метода является то, что генерируемый из соединений титана восстановитель селективно восстанавливает трифенилфосфиноксид и не затрагивает силпероксид **98**.

Как правило, взаимодействие силпероксидов с аминами ограничивается образованием комплексов,^{104, 171, 172} но в некоторых случаях происходит окисление амина до *N*-оксида. Так, реакция БТМСП с пиридином в избытке последнего при 116°C за 10 ч приводит к *N*-оксиду пиридина и гексаметилдисилоксану.⁴⁵

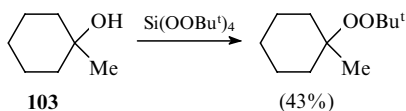
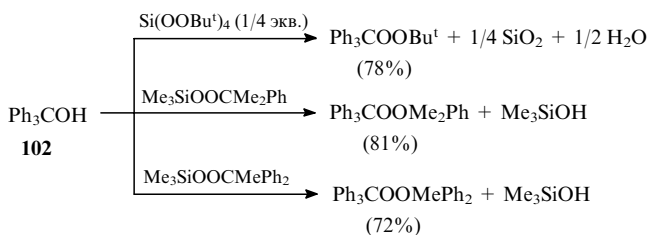


Окисление *цис*- и *транс*-9,10-диметил-9,10-дисиаладекалинов (**100**) бис(триметилсилил)пероксидом при 80°C в течение 50 ч позволяет получить продукт внедрения атома кислорода по связи Si—Si — *цис*-1,6-диметил-11-окса-1,6-дисилабицикло[4.4.1]ундекан (**101**).¹⁷³

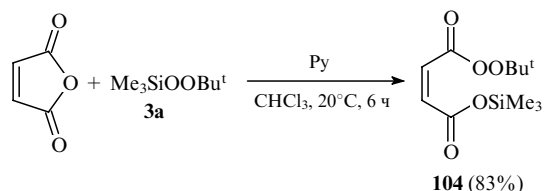


В реакциях кремнийорганических пероксидов с электрофилами участвуют электронные пары атома кислорода пероксидной группы. В простейшем случае это кислотно-катализируемый гидролиз или алкоголиз кремнийсодержащих пероксидов.

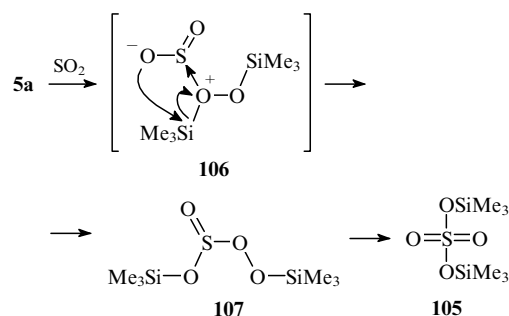
Взаимодействие третичных спиртов — трифенилметанола (**102**) и 1-метилциклогексанола (**103**) — с различными силпероксидами в уксусной кислоте в присутствии H_2SO_4 приводит к соответствующим диалкилпероксидам.¹⁷⁴



трет-Бутил(триметилсилил)пероксид (**3a**) реагирует с maleиновым ангидридом с образованием триметилсил-(*Z*)-4-(*трет*-бутилперокси)-4-оксобут-2-еноата (**104**). Процесс проводят в присутствии пиридина при 20°C.¹⁷⁵

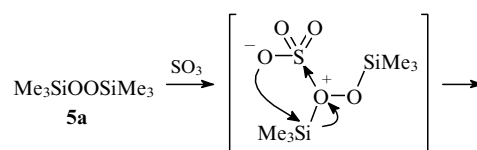


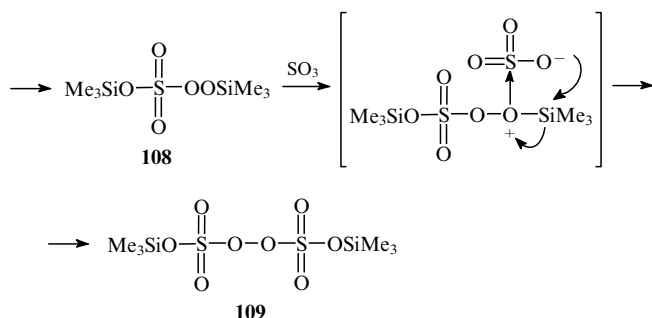
В реакции бис(триметилсилил)пероксида (**5a**) с жидким диоксидом серы при -20°C в течение 2 ч получается бис(триметилсилил)сульфат (**105**).⁴⁵



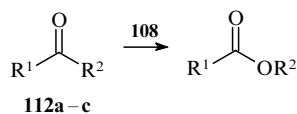
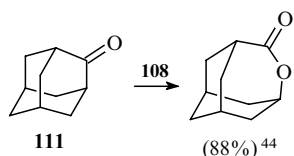
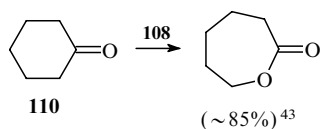
Диоксид серы координируется с неподеленной электронной парой пероксидной группы БТМСП с образованием комплекса **106**, при перегруппировке которого образуется триметилсилил(триметилсилилокси)сульфит (**107**). Последний претерпевает внутримолекулярное окисление и превращается в сульфат **105**.⁵

Триоксид серы также реагирует с БТМСП (**5a**). Процесс проводят при -30°C в CH_2Cl_2 , в результате получается триметилсилил(триметилсилилокси)сульфат (**108**).¹⁷⁶ При дальнейшей обработке SO_3 пероксисульфат **108** превращается в бис(триметилсилил)пероксидисульфат (**109**).⁵





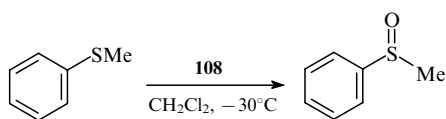
Триметилсилил(триметилсилилокси)сульфат (**108**) является эффективным реагентом для окисления кетонов (например, соединений **110**–**112**) до соответствующих лактонов или сложных эфиров по Байеру–Виллигеру.^{43,44} Процесс проводят в хлористом метиле при -30°C , время реакции варьирует от 45 мин до нескольких часов в зависимости от структуры кетона.



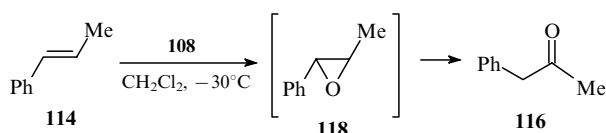
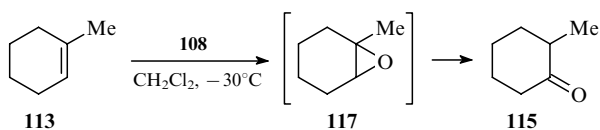
$\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{Pr}^n$ (**a**, 96%);⁴⁴

$\text{R}^2 = \text{Ph}$; $\text{R}^1 = \text{Me}$ (**b**, $\sim 74\%$);⁴³ Ph (**c**, 83%).⁴⁴

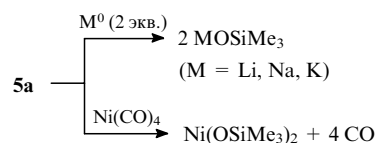
Показано,⁴³ что метилфенилсульфид под действием триметилсилил(триметилсилилокси)сульфата (**108**) окисляется до метилфенилсульфоксида в очень мягких условиях.



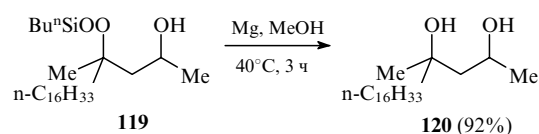
Соединение **108** окисляет алкены **113**, **114** до соответствующих кетонов **115**, **116** через стадию образования оксиранов **117**, **118**; при этом сам реагент восстанавливается до бис(триметилсилил)сульфата (**109**). Реакции, как правило, протекают в хлористом метиле при пониженных температурах (от -70 до -30°C) в течение нескольких часов в присутствии каталитических количеств кетона (аcetона или циклогексанона).⁴³



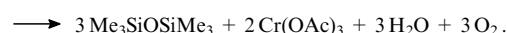
Щелочные металлы (Li, Na, K) в виде суспензии в толуоле количественно восстанавливают бис(триметилсилил)пероксид (**5a**) при 20°C в течение 1–2 ч, продуктом этого превращения является триметилсиланолат щелочного металла.⁴⁵ Обработка БТМСП тетракарбонил никеля при температурах 20 – 40°C за 30 мин в петролейном эфире приводит к триметилсиланолату никеля(II) и монооксиду углерода.⁴⁵



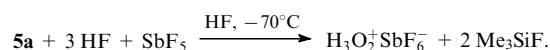
Пероксисилан **119** под действием системы Mg–MeOH при 40°C в течение 3 ч восстанавливается с образованием диола **120** с высоким выходом.¹⁷⁷



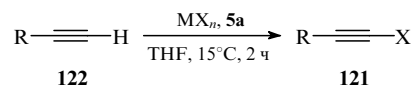
Кроме того, описаны реакции бис(триметилсилил)пероксида (**5a**) с тетраацетатом свинца и триоксидом хрома, которые протекают с выделением молекулярного кислорода.⁴⁵



Концентрированный пероксид водорода под действием суперкислоты HSbF_6 превращается в гексафтороантимонат пероксония ($\text{H}_3\text{O}_2^+\text{SbF}_6^-$). Аналогичная реакция протекает и при использовании БТМСП. Замена пероксида водорода в данной реакции на бис(триметилсилил)пероксид (**5a**) позволяет проводить процесс в очень мягких условиях, выделяющаяся вода связывается в комплексе $\text{H}_3\text{O}_2^+\text{SbF}_6^-$.¹⁷⁸



Соединение **5a** используют для синтеза алкинилгалогенидов и алкинилцианидов **121**. Метод основан на взаимодействии терминальных алкинов **122** с солями меди или цинка в присутствии эквивалентных количеств БТМСП в ТГФ при 15°C .¹⁷⁹

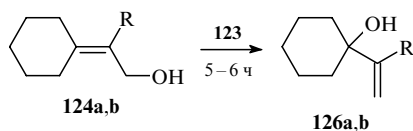


R	X	MX _n	Выход, %
Pr ⁿ	I	ZnI ₂	45
Ph	I	ZnI ₂	85
Me ₃ Si	I	CuI	80
Me ₃ Si	Br	CuBr	60
Ph	CN	CuCN	65

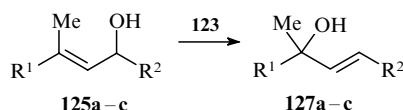
Эта реакция является модификацией более раннего подхода, основанного на взаимодействии алкиниллития с иодидом цинка в присутствии БТМСП.¹⁸⁰

Описан катализатор **123**, приготовленный из VO(асас)_2 и бис(триметилсилил)пероксида (**5a**).¹⁸¹ В его присутствии пер-

вичные и вторичные аллильные спирты **124**, **125** в хлористом метиле при 25°C изомеризуются в третичные аллильные спирты **126**, **127** (для реакции в расчете на 1 ммоль спирта используют 0.3 ммоль БТМСП и 0.1 ммоль VO(асас)₂).

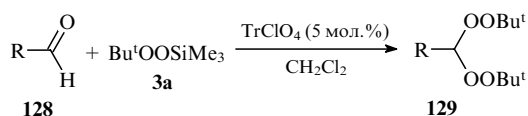


R = H (**a**, 92%), Me (**b**, 85%).



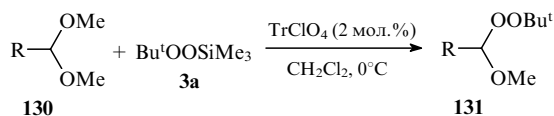
Соединение 127	R ¹	R ²	Время, ч	Выход, %
a	Me	Me	1	97
b	n-C ₆ H ₁₃	H	24	53
c	Me	n-C ₆ H ₁₃	1	76

Алифатические и ароматические альдегиды **128** реагируют с *трет*-бутил(триметилсилил)пероксидом (**3a**) с образованием бис(*трет*-бутилпероксидов) **129** с выходами до 95%. Реакцию проводят в хлористом метиле при температуре от –78 до 0°C в присутствии 5 мол.% перхлората тритила (TrClO₄).³⁷



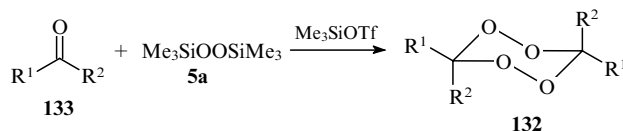
R	Время, ч	Температура, °C	Выход, %
CH ₂ =CH(CH ₂) ₈	3	–45	92
Ph	12	–78	88
2-BrC ₆ H ₄	2.5	–45	89
4-MeSC ₆ H ₄	12	–78	78
Ph(CH ₂) ₂	0.15	–45	95
BnO(CH ₂) ₂	0.15	0	72

Ацетали **130** в присутствии TrClO₄ в количестве 2 мол.% в хлористом метиле при 0°C под действием *трет*-бутил(триметилсилил)пероксида (**3a**) превращаются в метокси-пероксиды **131** с высоким выходом.¹⁸²



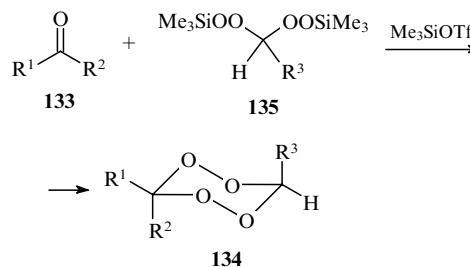
R	Выход, %
n-C ₈ H ₁₇	90
n-C ₉ H ₁₉	85
CH ₂ =CH(CH ₂) ₈	86
Bn	86
Ph(CH ₂) ₂	90
PhCHMe	88

Симметричные 1,2,4,5-тетраоксаны **132** получают со средним или хорошим выходом при взаимодействии карбонильных соединений **133** с бис(триметилсилил)пероксидом (**5a**) в присутствии эквивалентного количества триметилсилилтрифторметансульфоната. Реакцию проводят в ацетонитриле при 0°C¹⁸³ или в CH₂Cl₂ при –70°C.¹⁸⁴



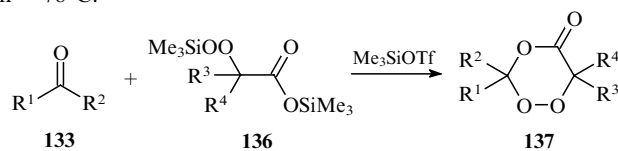
R ¹	R ²	Выход, %	Ссылки
n-C ₉ H ₁₉	H	51	183
n-C ₇ H ₁₅	H	57	183
Ph	H	60	184
		46	183
Me	Me	95	183
(CH ₂) ₅		92	183

Несимметричные 1,2,4,5-тетраоксаны **134** синтезируют реакцией геминальных бис(триметилсилил)пероксидов **135** с кетонами **133** в присутствии Me₃SiOTf.¹¹⁴ Тетраоксаны **134** выделены с выходом от 14 до 73%, зависящим от структуры исходных соединений. Бис(триметилсилил)пероксиды **135** получают взаимодействием геминальных бисгидропероксидов с *N,O*-бис(триметилсилил)ацетамидом (выходы 50–67%).¹¹⁴



R ¹	R ²	R ³	Выход, %
Me	Me	Ph	26
Ph	H	n-C ₇ H ₁₅	43
4-FC ₆ H ₄	H	cyclo-C ₆ H ₁₁	53
(CH ₂) ₅		Ph	33
(CH ₂) ₅		n-C ₇ H ₁₅	33
(CH ₂) ₂ CHBu ^t (CH ₂) ₂		Ph	14
(CH ₂) ₂ CHBu ^t (CH ₂) ₂		n-C ₇ H ₁₅	44

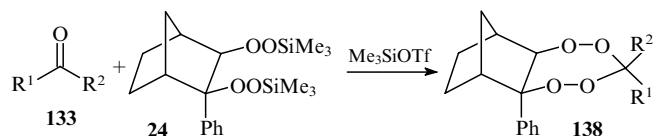
В катализируемой Me₃SiOTf реакции кетон **133** с триметилсилил-α-[(триметилсилил)перокси]алканатами **136** также образуются пероксидные циклы — 1,2,4-триоксан-5-оны **137**.^{36,69} Процесс проводят в хлористом метиле при –78°C.



R ¹	R ²	R ³	R ⁴	Выход, %	Ссылки
Me	Me	H	Bu ^t	45	36
Me	Me	H	1-Ad	76	36
Me	Me	(CH ₂) ₅		78	69
(CH ₂) ₅		H	Bu ^t	90	36
(CH ₂) ₅		H	1-Ad	91	36
(CH ₂) ₅		(CH ₂) ₅		93	69
СМ. ^a		(CH ₂) ₅		91	69
СМ. ^a		H	1-Ad	81	36

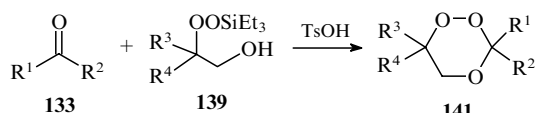
^a Кетон **133** — адамантан-2-он.

В качестве катализатора в синтезе 1,2,4,5-тетраоксепанов **138** из 1,2-бис(триметилсилил)пероксида **24** и карбонильных соединений **133** также используют Me_3SiOTf .^{111, 112} Реакцию проводят в CH_2Cl_2 при -70°C ; берут 0.6 моль трифлата на 1 моль пероксида **24**.

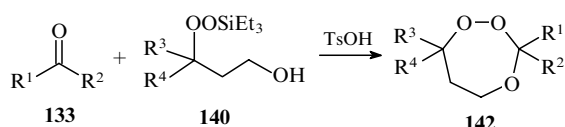


R ¹	R ²	Выход, %
Ph	H	23
4-FC ₆ H ₄	H	13
cyclo-C ₆ H ₁₁	H	12
(CH ₂) ₅	H	19

Циклизация альдегидов и кетонов **133** с замещенными 2-триэтилсилилпероксиэтанолами **139** или 3-триэтилсилилпероксипропан-1-олами **140** в присутствии *n*-толуолсульфокислоты (TsOH) позволяет получить 1,2,4-триоксаны **141**^{120, 122} и 1,2,4-триоксепаны **142**^{121, 124} соответственно. Исходные спирты **139**, **140** синтезируют по реакции Исаеямы – Мукаймы.



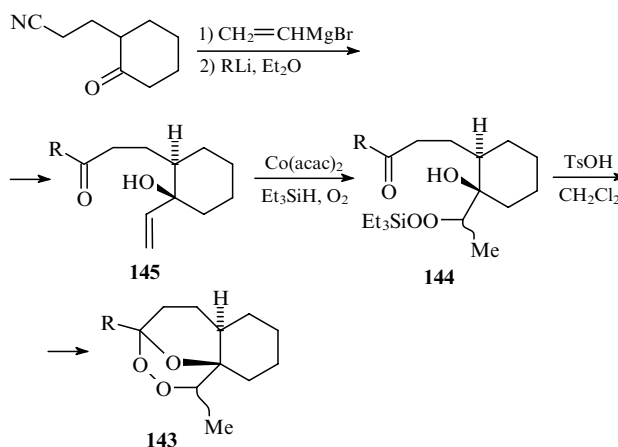
R ¹	R ²	R ³	R ⁴	Выход, %	Ссылки
H	Ph	Me	Me	65	122
H	4-O ₂ NC ₆ H ₄	Me	Me	40	122
H	4-FC ₆ H ₄	Me	Me	90	122
Me	4-FC ₆ H ₄	Me	Me	42	122
Me	Me	(CH ₂) ₅		85	120
Me	4-F ₃ CC ₆ H ₄	(CH ₂) ₅		61	120
(CH ₂) ₅		Me	Me	53	122
(CH ₂) ₄		Me	Ph	42	122
(CH ₂) ₅		Me	Ph	54	122
(CH ₂) ₁₁		(CH ₂) ₅		40	120



R ¹	R ²	R ³	R ⁴	Выход, %	Ссылки
H	Me	Ph	H	75	121
H	Pr ⁿ	Ph	H	70	121
H	Pr ⁱ	Ph	H	63	121
H	4-MeO ₂ CC ₆ H ₄	Me	Me	90	124
H	PhCH=CH	Me	Me	83	124
Me	Me	Ph	H	71	121
Me	4-EtO ₂ CC ₆ H ₄	Me	Me	91	124
Bu ⁿ	Bu ⁿ	Me	Me	95	124
n-C ₆ H ₁₃	MeO ₂ C(CH ₂) ₂	Me	Me	90	124
(CH ₂) ₆		Ph	H	75	121

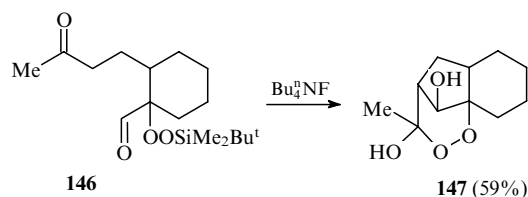
1,2,4-Триоксаны **143**, родственные по структуре противомаларийному препарату артемизинину, получают катализируемой TsOH внутримолекулярной циклизацией триэтилсилилпероксидов **144** в хлористом метиле при комнатной температуре.¹²⁸ Исходные триэтилсилилпероксиды

144 синтезируют в две стадии: образование соединений **145**, содержащих экзоциклическую винильную группу, и их превращение в силилпероксиды реакцией Исаеямы – Мукаймы (указан выход триоксанов **143** в расчете на соответствующее соединение **145**).¹²⁸

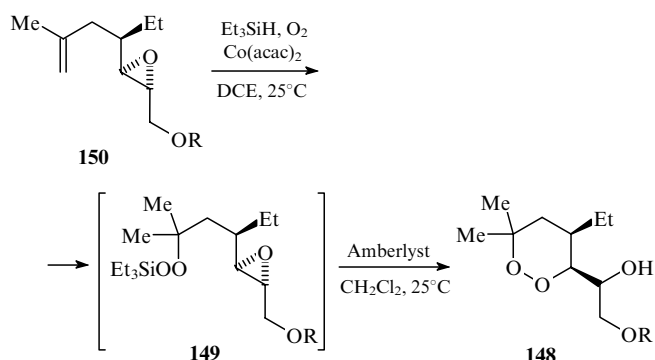


R = Buⁿ (28%), Ph (24%), Me (36%).

Внутримолекулярная циклизация 1-[*mpem*-бутил(диметил)силилперокси]-2-(3-оксобутил)циклогексанкарбальдегида (**146**) приводит к образованию 11-метил-9,10-диоксатрицикло[6.3.1.0^{3,8}]додекан-11,12-диола (**147**), также имеющему близкую к артемизинину структуру.¹⁸⁵ Процесс осуществляют под действием фторида тетрабутиламмония при комнатной температуре.



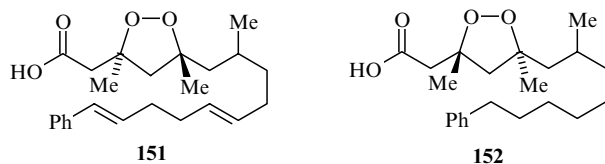
В синтезе 1,2-диоксанов **148** промежуточное соединение **149** получают реакцией Исаеямы – Мукаймы из алкена **150**. На заключительной стадии для одновременного удаления триэтилсилильной защиты и циклизации используют ионообменную смолу Amberlyst в H⁺-форме.⁴²



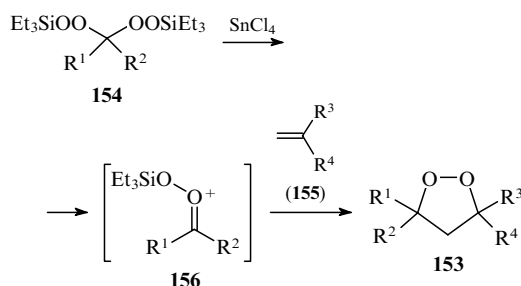
R = Ac (75%), MeSO₂ (45%).

1,2-Диоксанный цикл присутствует в природных эндопероксидах, обладающих противомаларийной активностью, — плакортине и дигидроплакортине.

Плакиновые кислоты **D (151)** и **E (152)** — пероксидные соединения, выделенные из водорослей *Plakortis* sp., — представляют интерес как вещества, обладающие цитотоксическим действием в отношении опухолевых клеток.¹⁸⁶ Фармакофорной группой этих соединений является 1,2-диоксолановый цикл.



Получение аналогичных 1,2-диоксоланов **153** основано на взаимодействии бис(триэтилсилил)пероксидов **154** с терминальными алкенами **155** в присутствии четыреххлористого олова.^{88, 187} Реакция протекает через стадию образования пероксикарбениевого иона **156**. Процесс проводят в хлористом метиле при -78°C .



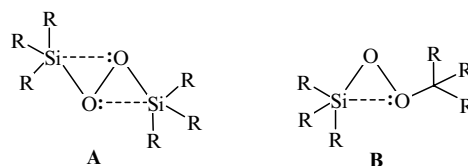
R ¹	R ²	R ³	R ⁴	Выход, %	Ссылки
Ph(CH ₂) ₂	Me	BnO(CH ₂) ₂	Me	57	88
(CH ₂) ₂ CHMe(CH ₂) ₂		BnO(CH ₂) ₂	Me	59	187
(CH ₂) ₂ CHBu ^t (CH ₂) ₂		BnO(CH ₂) ₂	Me	80	88
(CH ₂) ₂ CHBu ^t (CH ₂) ₂		Me ₃ SiCH ₂	H	92	88
(CH ₂) ₂ CHBu ^t (CH ₂) ₂		HO(CH ₂) ₂	Me	47	88
(CH ₂) ₂ CHBu ^t (CH ₂) ₂		EtO ₂ C(CH ₂) ₂	Me	34	88
(CH ₂) ₂ CHBu ^t (CH ₂) ₂		4-MeC ₆ H ₄	H	28	88

В заключение раздела, посвященного реакциям органических пероксидов кремния, следует отметить, что полученные в результате этих превращений циклические кремнийсодержащие пероксиды, как правило, обладают высокой противомаларийной^{42, 88, 111, 112, 114, 120–122, 124, 128, 183–185, 187} и цитостатической¹⁸⁶ активностью. Такие соединения в настоящее время являются базовыми структурами для создания на их основе антипаразитарных препаратов.

VII. Перегруппировки органических пероксидов кремния

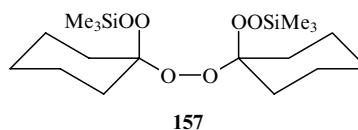
Для органических пероксидов кремния типа R₃SiOOSiR₃ и R₃SiOOCR₃ (R = Alk, Ar) характерна внутримолекулярная координация Si—O, которая обусловлена взаимодействием вакантных d-орбиталей атома кремния с p-орбиталями атома кислорода.^{188, 189}

Эта координация способствует большей термической стабильности SiOOSi- и SiOOC-пероксидов по сравнению с



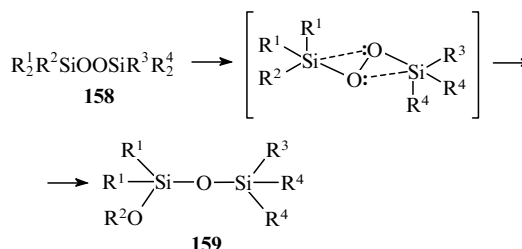
диалкилпероксидами.^{188–190} Кроме того, координация типа **A** или **B** обуславливает способность силпероксидов к перегруппировкам.^{188, 189, 191–194}

На примере термолита 1,1'-бис(триметилсилилперокси)-дициклогексилпероксида (**157**), содержащего COOC- и SiOOC-фрагменты, показано, что первичным элементарным актом перегруппировки является гомолиз связи O—O во фрагменте COOC.¹⁹⁰



Известно, что диалкилпероксиды ROOR при нагревании или фотолизе претерпевают гомолитический распад, в результате которого образуются алкоксильные радикалы RO.^{20, 21} Способность органических пероксидов легко распадаться на радикалы широко используется для инициирования радикальных процессов.^{195–205}

Кремнийорганические пероксиды **158**, в отличие от диалкилпероксидов, при нагревании претерпевают преимущественно внутримолекулярную перегруппировку с образованием 1-алкокси-1,1,3,3,3-пентаалкил(арил)дисилоканов **159** с высоким выходом; доля гомолитического распада незначительна.



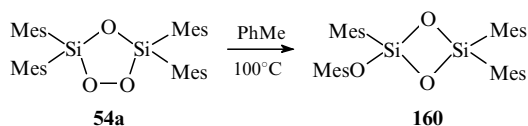
R ¹	R ²	R ³	R ⁴	Выход, %	Ссылки
Me	Me	Me	Me	—	85
Et	Et	Et	Et	—	85
Pr ⁿ	Pr ⁿ	Pr ⁿ	Pr ⁿ	—	85
Ph	Ph	Ph	Ph	80–90	91
				96	92
Ph	Ph	Ph	Me	80–90	91
Ph	Ph	Me	Me	80–90	91
				99	195
Ph	4-MeOC ₆ H ₄	4-MeOC ₆ H ₄	Ph	70	92

Силпероксиды типа R¹R²R³SiOOCR⁴R⁵R⁶, в отличие от диалкил- и дисилпероксидов, распадаются при нагревании параллельно по двум маршрутам — по радикальному механизму и путем внутримолекулярной перегруппировки.^{206–209}

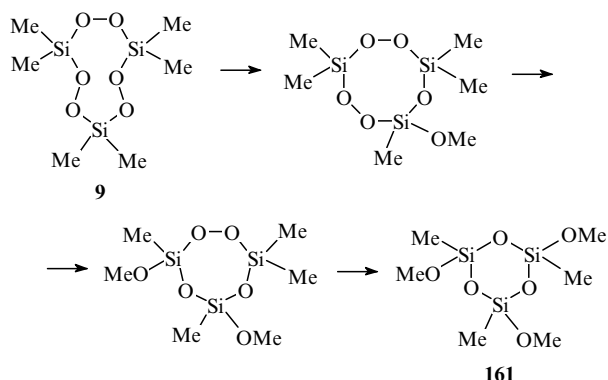
Устойчивость кремнийорганических пероксидов зависит от природы заместителей при атоме кремния; как правило,

алкилсилилпероксиды более стабильны, чем арилсилилпероксиды.⁸⁵ При введении электронодонорного заместителя в фенильный фрагмент арилсилилпероксидов устойчивость соединений понижается.^{92, 210} Стабильность кремнийорганических пероксидов также уменьшается при увеличении числа пероксидных групп при атоме кремния, в этом случае возрастает доля гомолитического пути распада по сравнению с гетеролитической перегруппировкой.^{211, 212}

Циклические кремнийорганические пероксиды с атомом кремния в цикле при нагревании перегруппировываются преимущественно с образованием алкоксисиланов. Например, 2,2,5,5-тетраметил-1,3,4-триокса-2,5-дисиолан (**54a**) в толуоле при 100°C превращается в 2,2,4-триметил-4-(метилокси)-1,3-диокса-2,4-дисилтан (**160**) с выходом 94%.⁷⁴

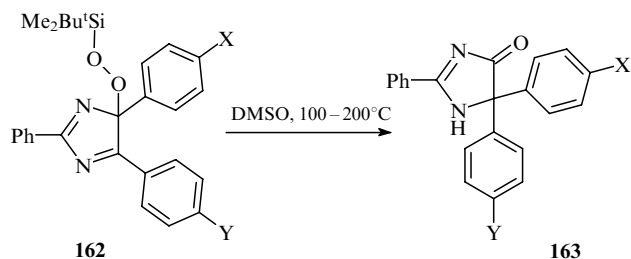


При нагревании 3,3,6,6,9,9-гексаметил-1,2,4,5,7,8-гексокса-3,6,9-трисиолана (**9**) уменьшается размер цикла, а метильная группа мигрирует от атома кремния к атому кислорода.⁷⁹



В ходе реакции при уменьшении размера цикла от девятичленного (**9**) до шестичленного (пергидро-2,4,6-триметил-2,4,6-триметокси-1,3,5-триокса-2,4,6-трисилин, **161**) уменьшается величина валентного угла Si—O—Si, приближаясь к значениям, характерным для циклосилоксанов; каждая последующая стадия перегруппировки протекает медленнее предыдущей.

В работе²¹³ описана термическая перегруппировка силлипероксидов имидазолов **162** в имидазолы **163**, в ходе которой происходит миграция фенильного фрагмента и образование карбонильной группы. Целевые имидазолы **163** получают с выходом ~50%.



X = H; Y = H, F; X = CF₃, Y = OMe.

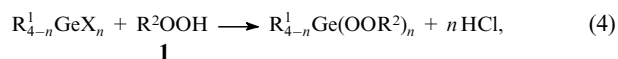
Авторы предполагают, что перегруппировка имеет ионный характер; диметилсульфоксид действует как восстановитель и способствует гетеролитическому разрыву связи O—O.

Таким образом, органические кремнийсодержащие пероксиды в целом являются устойчивыми соединениями, стабильность которых растет с увеличением числа непероксидированных фрагментов в молекуле и уменьшением количества пероксидных групп. Устойчивые пероксиды кремния выделяют в индивидуальном состоянии в основном с использованием хроматографии на силикагеле. Обычно такие соединения охарактеризованы данными спектроскопии ЯМР на ядрах ¹H, ¹³C и ²⁹Si, а также РСА и элементного анализа.

VIII. Синтез и реакции органических пероксидов германия

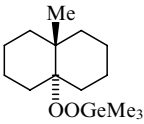
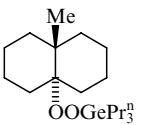
Органические пероксиды германия относятся к малоизученному классу соединений.^{3, 82, 83, 92, 214–220}

Основным методом получения германийорганических пероксидов является реакция галогенгерманов с гидропероксидами **1** в присутствии азотистых оснований (табл. 8).



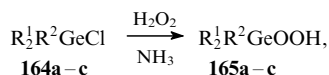
X = Cl, Br; n = 1–4.

Таблица 8. Синтез германийорганических пероксидов по реакции (4).

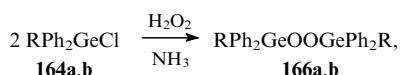
Соединение	Выход, %	Ссылки
$\text{Pr}_3^{\text{n}}\text{GeOOBu}^{\text{t}}$	—	3
	—	3
$\text{Bu}^{\text{t}}\text{OO}-\text{Ge}-\text{OOBu}^{\text{t}}$	—	3
	—	3
	—	3
$\text{Pr}_2^{\text{n}}\text{Ge}-\left(\text{OO}-\text{C}_{10}\text{H}_{16}-\text{Me}\right)_2$	—	3
$\text{Et}_3\text{GeOOBu}^{\text{t}}$	80	82
$\text{Ph}_3\text{GeOOCPh}_3$	54	82
$\text{Ph}_3\text{GeOOBu}^{\text{t}}$	92	82
$\text{Ph}_3\text{GeOOCMe}_2\text{Ph}$	78	82
$\text{Et}_2\text{Ge}(\text{OOBu}^{\text{t}})_2$	—	83
$\text{Ph}_2\text{Ge}(\text{OOBu}^{\text{t}})_2$	—	83
$\text{PhGe}(\text{OOBu}^{\text{t}})_3$	—	83
$\text{Ge}(\text{OOBu}^{\text{t}})_4$	70	83

В качестве оснований используют триэтиламин³ и аммиак.²¹⁴ Реакцию проводят в эфире^{3,214} или пентане³ при охлаждении. Этим методом получены моно-, ди-, три- и тетразамещенные германийорганические пероксиды.⁸³

С использованием пероксида водорода, в зависимости от молярного соотношения пероксид водорода: хлоргерман **164**, получают как гидропероксигерманы **165a–c**, так и бис(триарилгермил)пероксиды **166a,b**.^{92, 217–219}

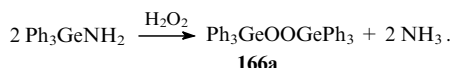
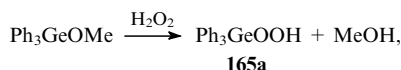


R¹ = Ph: R² = Ph (**a**, 60%), 4-F₃CC₆H₄ (**b**, 42%);
R¹ = R² = cyclo-C₆H₁₁ (**c**, 65%).



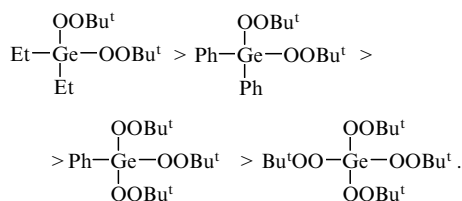
R = Ph (**a**, 60%), 4-F₃CC₆H₄ (**b**, 57%).

Известны примеры синтеза пероксигерманов **165a**, **166a** из алкокси- и аминogerманов.⁸²



Предложен метод синтеза триэтилгермилгидротриоксида (Et₃GeOOOH), основанный на озолизе триэтилгермана. Реакцию проводят в дейтерированных растворителях при –78°C. При повышении температуры до –60°C триэтилгермилгидротриоксид разлагается с образованием синглетного кислорода и триэтилгерманола.¹⁵⁰

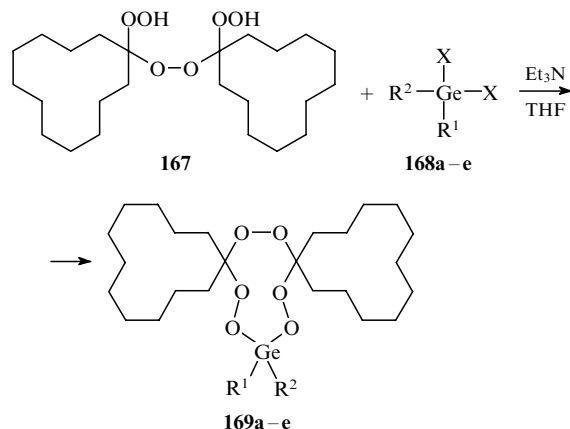
Большинство синтезированных германийорганических пероксидов стабильны при нагревании до 70°C. Термическая стабильность убывает в следующем ряду соединений:⁸³



Реакцией 1,1'-дигидроперокси(циклододецил)пероксида (**167**) с дизамещенными дигалогенгерманами **168** с выходом от 31 до 59% получены первые представители циклических германийорганических пероксидов — 1,2,4,5,7,8-гексаокса-3-германаны **169**.²²⁰

Попытки синтеза 1,2,4,5,7,8-гексаокса-3-германанов реакцией низкомолекулярных 1,1'-дигидроперокси(циклогексил)пероксида и 1,1'-дигидроперокси(циклогептил)пероксида с диметил- и диэтилдигерманами оказались неудачными; полученные германиевые пероксиды распадались уже в ходе синтеза.

В отличие от своих девятичленных кремниевых аналогов, германиевые пероксиды **169** быстро разлагаются при хранении и гидролизуются на воздухе, в результате гидролиза с количественным выходом получается исходный 1,1'-дигидроперокси(циклододецил)пероксид **167**.



Соединение 169	R ¹	R ²	X	Время, ч	Выход, %
a	Me	Me	Cl	4	59
b	Et	Et	Br	7	43
c	Bu ⁿ	Bu ⁿ	Br	20	37
d	Me	Ph	Br	20	31
e	Ph	Ph	Br	20	41

* * *

Представленный обзор является наиболее полным обобщением основных научных публикаций, посвященных методам получения и реакциям органических пероксидов кремния и германия. Несмотря на достигнутые успехи, общей проблемой химии таких соединений является недостаточно высокая селективность их синтеза; отметим также ограничения по природе функциональных групп для осуществления реакции пероксидирования. Кроме того, пока не реализован потенциал этих пероксидов как окислителей и реагентов для введения силилосигрупп.

Литература

- W.von Hahn, L.Metzinger. *Makromol. Chem.*, **21**, 113 (1956)
- E.Buncel, A.G.Davies. *Chem. Ind. (London)*, 1052 (1956)
- A.G.Davies, C.D.Hall. *J. Chem. Soc.*, 3835 (1959)
- G.Sosnovsky, J.H.Brown. *Chem. Rev.*, **66**, 529 (1966)
- D.Brandes, A.Blaschette. *J. Organomet. Chem.*, **73**, 217 (1974)
- D.Brandes, A.Blaschette. *J. Organomet. Chem.*, **78**, 1 (1974)
- Ю.А.Александров, Н.В.Яблокова, В.А.Яблоков, В.П.Сергеева, В.П.Маслеников. В кн. *Химия элементоорганических соединений. Вып. 7. (Межвузовский сборник)*. Изд-во Горьк. гос. ун-та, Горький, 1979. С. 3
- Yu.A.Alexandrov. *J. Organomet. Chem.*, **238**, 1 (1982)
- Yu.A.Alexandrov, N.V.Yablokova. *Rev. Silicon, Germanium, Tin Lead Compd.*, **6**, 1 (1982)
- Н.В.Яблокова, Ю.А.Александров. *Успехи химии*, **58**, 908 (1989) [*Russ. Chem. Rev.*, **58**, 534 (1989)]
- В.А.Яблоков. *Успехи химии*, **49**, 1711 (1980) [*Russ. Chem. Rev.*, **49**, 833 (1980)]
- Р.В.Кучер, В.В.Петренко, А.А.Туровский, Н.А.Туровский, А.К.Литковец. В кн. *Структура и реакционная способность органических соединений. (Сборник научных трудов)*. Наукова думка, Киев, 1981. С. 42
- М.Г.Воронков, Е.А.Малетина, В.К.Роман. *Кремнекислородные соединения неметаллов. Производные кислорода и серы*. Наука, Новосибирск, 1991
- A.Ricci, G.C.Seconi, R.Curci, G.L.Larson. In *Advances in Silicon Chemistry. Vol. 3.* (Ed. G.L.Larson). Jai Press, Greenwich, CT, 1996. P. 63

15. K.Tamao, J.-I.Yoshida, K.Itami. In *Science of Synthesis (Houben–Weyl Methods of Molecular Transformations)*. Vol. 4. (Ed. I.Fleming). Thieme, Stuttgart, 2004. P. 413
16. W.Ando. In *Chemistry of Peroxides*. (Ed. Z.Rappoport). Wiley, New York, 2006. P. 775
17. A.G.Davies. *Tetrahedron*, **63**, 10385 (2007)
18. C.W.Jones. *Applications of Hydrogen Peroxide and Derivatives*. Royal Society of Chemistry, Cambridge, 1999
19. *Catalytic Oxidations with Hydrogen Peroxide as Oxidant*. (Ed. G.Strukul). Kluwer Acad. Publ., Boston, MA, 1992
20. *Organic Peroxides*. (Ed. W.Ando). Wiley, New York, 1992
21. *Peroxide Chemistry: Mechanistic and Preparative Aspects of Oxygen Transfer*. (Ed. W.Adam). Wiley-VCH, Weinheim, 2000
22. В.Л.Антоновский, С.Л.Хурсан. *Физическая химия органических пероксидов*. Академкнига, Москва, 2003
23. Г.А.Толстиков. *Реакции гидроперекисного окисления*. Наука, Москва, 1976
24. *Вестник Нижегородского государственного университета им. Н.И. Лобачевского. Огранические и элементоорганические пероксиды. (Сборник обзорных статей)*. (Под ред. А.В.Олейника). Изд-во ННГУ, Н.Новгород, 1996
25. Yu.D.Semchikov, N.A.Kopylova, N.V.Yablokova, L.N.Nistratova. *Eur. Polym. J.*, **22**, 569 (1986)
26. Л.М.Терман, Т.Н.Бревнова, О.Д.Сутина, В.В.Семенов, А.В.Ганюшкин. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 629 (1980)
27. Д.А.Сапожников, А.А.Сахарова, Т.В.Волкова, А.М.Никулина, А.О.Терентьев, Д.А.Борисов, О.В.Афоничева, Е.В.Коростылев, Я.С.Выгодский. *Изв. АН. Сер. физ.*, 1081 (2010)
28. Н.А.Копылова, Е.Г.Кабанова, Н.В.Яблокова, Ю.Д.Семчиков, В.А.Пузанкова. *Высокомолекулярные соединения. Сер. А*, **31**, 301 (1981)
29. В.А.Фомин, И.В.Петрухин. *Журн. общ. химии*, **67**, 621 (1997)
30. Д.Ф.Гришин. Дисс. канд. хим. наук. Горьк. гос. ун-т, Горький, 1981
31. Патент СССР 455962 (1975); *Открытия. Изобретения. Пром. образцы. Товарные знаки*, **52** (1), 53 (1975)
32. Патент РФ 2380314 (2010); *Бюл. изобрет.*, (3), 2010
33. M.Taddei, A.Ricci. *Synthesis*, 633 (1986)
34. L.Camici, P.Dembeck, A.Ricci, G.Seconi, M.Taddei. *Tetrahedron*, **44**, 4197 (1988)
35. F.A.Davis, G.S.Lal, J.Wei. *Tetrahedron Lett.*, **29**, 4269 (1988)
36. C.W.Jefford, J.-C.Rossier, G.D.Richardson. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1064 (1983)
37. T.Mukaiyama, N.Miyoshi, J.-i.Kato, M.Ohshima. *Chem. Lett.*, **15**, 1385 (1986)
38. P.H.Dussault, I.Q.Lee, H.-J.Lee, R.J.Lee, Q.J.Niu, J.A.Schultz, U.R.Zope. *J. Org. Chem.*, **65**, 8407 (2000)
39. A.Ahmed, P.H.Dussault. *Tetrahedron*, **61**, 4657 (2005)
40. P.Dai, P.H.Dussault. *Org. Lett.*, **7**, 4333 (2005)
41. P.Dai, T.K.Trullinger, X.Liu, P.H.Dussault. *J. Org. Chem.*, **71**, 2283 (2006)
42. S.Gemma, F.Marti, E.Gabellieri, G.Campiani, E.Novellino, S.Butini. *Tetrahedron Lett.*, **50**, 5719 (2009)
43. M.Camporeale, T.Fiorani, L.Troisi, W.Adam, R.Curci, J.O.Edwards. *J. Org. Chem.*, **55**, 93 (1990)
44. W.Adam, A.Rodriguez. *J. Org. Chem.*, **44**, 4969 (1979)
45. D.Brandes, A.Blaschette. *J. Organomet. Chem.*, **49**, C6 (1973)
46. G.R.Jones, Y.Landais. *Tetrahedron*, **52**, 7599 (1996)
47. I.Fleming, R.Henning, H.Plaut. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 29 (1984)
48. I.Fleming, P.E.J.Sanderson. *Tetrahedron Lett.*, **28**, 4229 (1987)
49. K.Tamao, N.Ishida, M.Kumada. *J. Org. Chem.*, **48**, 2120 (1983)
50. K.Tamao, N.Ishida, T.Tanaka, M.Kumada. *Organometallics*, **2**, 1694 (1983)
51. K.Tamao, N.Ishida. *J. Organomet. Chem.*, **269**, C37 (1984)
52. K.Tamao. *Proc. Jpn. Acad., Ser. B*, **84**, 123 (2008)
53. E.Buncel, A.G.Davies. *J. Chem. Soc.*, 1550 (1958)
54. D.Brandes, A.Blaschette. *Monatsh. Chem.*, **106**, 1299 (1975)
55. Т.И.Юрженко, А.К.Литковец. *Докл. АН СССР*, **136**, 1361 (1961)
56. D.Brandes, A.Blaschette. *Z. Naturforsch., B*, **29**, 797 (1974)
57. Patent GE 1030345 (1959); *Chem. Abstr.*, **54**, 74290 (1960)
58. В.А.Яблоков, А.Н.Сунин. *Журн. общ. химии*, **43**, 1061 (1973)
59. В.А.Яблоков, А.Н.Сунин. *Журн. общ. химии*, **42**, 2499 (1972)
60. Y.L.Fan, R.G.Shaw. *J. Org. Chem.*, **38**, 2410 (1973)
61. R.L.Dannley, G.Jalics. *J. Org. Chem.*, **30**, 2417 (1965)
62. S.Isayama. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **63**, 1305 (1990)
63. S.Isayama, T.Mukaiyama. *Chem. Lett.*, **18**, 573 (1989)
64. S.Isayama, T.Mukaiyama. *Chem. Lett.*, **18**, 1071 (1989)
65. J.-M.Wu, S.Kunikawa, T.Tokuyasu, A.Masuyama, M.Nojima, H.-S.Kim, Y.Wataya. *Tetrahedron*, **61**, 9961 (2005)
66. T.Tokuyasu, S.Kunikawa, A.Masuyama, M.Nojima. *Org. Lett.*, **4**, 3595 (2002)
67. W.Adam, J.Del Fierro. *J. Org. Chem.*, **43**, 1159 (1978)
68. W.Adam, X.Wang. *J. Org. Chem.*, **56**, 4737 (1991)
69. C.W.Jefford, J.Currie, G.D.Richardson, J.-C.Rossier. *Helv. Chim. Acta*, **74**, 1239 (1991)
70. C.W.Jefford, C.G.Rimbault. *J. Am. Chem. Soc.*, **100**, 6437 (1978)
71. C.W.Jefford, C.G.Rimbault. *J. Am. Chem. Soc.*, **100**, 6515 (1978)
72. H.Einaga, M.Nojima, M.Abe. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, 2507 (1999)
73. C.W.Jefford, C.G.Rimbault. *Tetrahedron Lett.*, **18**, 2375 (1977)
74. W.Ando, M.Kako, T.Akasaka, Y.Kabe. *Tetrahedron Lett.*, **31**, 4177 (1990)
75. W.Ando, M.Kako, T.Akasaka, S.Nagase, T.Kawai, Y.Nagai, T.Sato. *Tetrahedron Lett.*, **30**, 6705 (1989)
76. T.Akasaka, K.Sato, M.Kako, W.Ando. *Tetrahedron Lett.*, **32**, 6605 (1991)
77. W.Adam, R.Albert. *Tetrahedron Lett.*, **33**, 8015 (1992)
78. А.О.Терентьев, М.М.Платонов, А.И.Турсина, В.В.Чернышев, Г.И.Никитин. *J. Org. Chem.*, **74**, 1917 (2009)
79. Г.А.Разуваев, В.А.Яблоков, А.В.Ганюшкин, В.Е.Шкловер, И.Цинкер, Ю.Т.Стручков. *Докл. АН СССР*, **242**, 132 (1978)
80. Patent US 4161485 (1979)
81. А.О.Терентьев, М.М.Платонов, А.И.Турсина, В.В.Чернышев, Г.И.Никитин. *J. Org. Chem.*, **73**, 3169 (2008)
82. A.Rieche, J.Dahlmann. *Liebigs Ann. Chem.*, **675**, 19 (1964)
83. Н.П.Случевская, В.А.Яблоков, Н.В.Яблокова, Ю.А.Александров. *Журн. общ. химии*, **46**, 2724 (1976)
84. В.А.Яблоков, А.В.Ганюшкин, Ю.А.Александров. *Журн. орг. химии*, **11**, 2285 (1975)
85. В.А.Яблоков, А.Н.Сунин, Н.В.Яблокова, А.В.Ганюшкин. *Журн. общ. химии*, **44**, 2446 (1974)
86. А.К.Литковец, Т.И.Юрженко. *Докл. АН СССР*, **142**, 1316 (1962)
87. W.Adam, L.H.Catalani, C.R.Saha-Möller, B.Will. *Synthesis*, 121 (1989)
88. A.Ramirez, K.A.Woerpel. *Org. Lett.*, **7**, 4617 (2005)
89. Б.И.Но, Г.М.Бутов, В.М.Мохов, О.Г.Соломон. *Журн. общ. химии*, **68**, 1288 (1998)
90. P.H.Dussault, R.J.Lee, J.A.Schultz, Y.S.Suh. *Tetrahedron Lett.*, **41**, 5457 (2000)
91. R.L.Dannley, A.K.Shubber. *J. Org. Chem.*, **36**, 3784 (1971)
92. В.А.Яблоков, А.Н.Сунин, Л.Я.Исаева, Н.И.Костина. *Журн. общ. химии*, **43**, 1308 (1973)
93. А.П.Тарабарина, В.А.Яблоков, Н.В.Яблокова. *Журн. общ. химии*, **40**, 1094 (1970)
94. В.А.Яблоков, А.Н.Сунин. *Журн. общ. химии*, **42**, 472 (1972)
95. Патент СССР 455601 (1976); *Открытия. Изобретения. Пром. образцы. Товарные знаки*, **53** (37), 180 (1976)
96. Ю.А.Ольдекоп, Ф.З.Лившиц. *Журн. общ. химии*, **44**, 2174 (1974)
97. Патент СССР 406836 (1973); *Открытия. Изобретения. Пром. образцы. Товарные знаки*, **50** (46), 69 (1973)

98. Патент СССР 456809 (1975); *Открытия. Изобретения. Пром. образцы. Товарные знаки*, **52** (2), 47 (1975)
99. Е.А.Грузинова, А.К.Литковец, Е.В.Грузинов. *Изв. АН. Сер. хим.*, 984 (1995)
100. Ю.А.Ольдекоп, Ф.З.Лившиц, К.Л.Мойсейчук, Г.Р.Мотолько. *Журн. общ. химии*, **48**, 1128 (1978)
101. R.Fessenden, J.S.Fessenden. *Chem. Rev.*, **61**, 361 (1961)
102. В.В.Горбатов, Ю.А.Курский, Ю.А.Александров, Н.В.Яблокова. *Журн. общ. химии*, **49**, 365 (1979)
103. Ю.А.Александров, Г.Н.Цветков, В.В.Горбатов, Н.В.Яблокова. *Журн. общ. химии*, **48**, 1134 (1978)
104. В.В.Горбатов, Н.В.Яблокова, Ю.А.Александров. *Журн. общ. химии*, **50**, 2274 (1980)
105. Г.А.Разуваев, В.А.Додонов, Н.И.Мысин, Т.И.Старостина. *Журн. общ. химии*, **42**, 152 (1972)
106. R.M.Wilson, G.Tharp. *J. Am. Chem. Soc.*, **107**, 4100 (1985)
107. R.A.Pike, L.H.Shaffer. *Chem. Ind. (London)*, 1294 (1957)
108. Г.А.Разуваев, Т.Н.Бревнова, В.В.Семенов, Е.И.Севастьянова, С.Я.Хоршев. *Журн. общ. химии*, **50**, 2267 (1980)
109. B.Bressel, A.Blaschette. *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **377**, 196 (1970)
110. Y.Ushigoe, A.Masuyama, M.Nojima, K.J.McCullough. *Tetrahedron Lett.*, **38**, 8753 (1997)
111. K.J.McCullough, Y.Nonami, A.Masuyama, M.Nojima, H.-S.Kim, Y.Wataya. *Tetrahedron Lett.*, **40**, 9151 (1999)
112. H.-S.Kim, K.Begum, N.Ogura, Y.Wataya, Y.Nonami, T.Ito, A.Masuyama, M.Nojima, K.J.McCullough. *J. Med. Chem.*, **46**, 1957 (2003)
113. A.J.Bloodworth, H.J.Eggelte. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, 1375 (1981)
114. H.-S.Kim, K.Tsuchiya, Y.Shibata, Y.Wataya, Y.Ushigoe, A.Masuyama, M.Nojima, K.J.McCullough. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, 1867 (1999)
115. K.Kawazumi, B.Murai. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **39**, 1951 (1966)
116. Т.Н.Бревнова, В.В.Семенов. *Журн. общ. химии*, **49**, 142 (1979)
117. Г.А.Разуваев, Т.Н.Бревнова, В.В.Семенов. *Журн. общ. химии*, **47**, 2270 (1977)
118. В.В.Семенов, Е.Ю.Ладиллина, Т.А.Чеснокова, Н.Ф.Черепенникова. *Журн. общ. химии*, **61**, 1184 (1991)
119. Т.Н.Бревнова, В.В.Семенов, Г.А.Разуваев. *Журн. общ. химии*, **51**, 2010 (1981)
120. P.M.O'Neill, S.Hindley, M.D.Pugh, J.Davies, P.G.Bray, B.K.Park, D.S.Kapu, S.A.Ward, P.A.Stocks. *Tetrahedron Lett.*, **44**, 8135 (2003)
121. C.H.Oh, J.H.Kang. *Tetrahedron Lett.*, **39**, 2771 (1998)
122. P.M.O'Neill, M.Pugh, J.Davies, S.A.Ward, B.K.Park. *Tetrahedron Lett.*, **42**, 4569 (2001)
123. K.J.McCullough, T.Ito, T.Tokuyasu, A.Masuyama, M.Nojima. *Tetrahedron Lett.*, **42**, 5529 (2001)
124. A.Ahmed, P.H.Dussault. *Org. Lett.*, **6**, 3609 (2004)
125. T.Tokuyasu, S.Kunikawa, K.J.McCullough, A.Masuyama, M.Nojima. *J. Org. Chem.*, **70**, 251 (2005)
126. X.-X.Xu, H.-Q.Dong. *Tetrahedron Lett.*, **35**, 9429 (1994)
127. X.-X.Xu, H.-Q.Dong. *J. Org. Chem.*, **60**, 3039 (1995)
128. C.H.Oh, H.J.Kim, S.H.Wu, H.S.Won. *Tetrahedron Lett.*, **40**, 8391 (1999)
129. T.Ito, T.Tokuyasu, A.Masuyama, M.Nojima, K.J.McCullough. *Tetrahedron*, **59**, 525 (2003)
130. T.Tokuyasu, S.Kunikawa, M.Abe, A.Masuyama, M.Nojima, H.-S.Kim, K.Begum, Y.Wataya. *J. Org. Chem.*, **68**, 7361 (2003)
131. S.Laurent, J.Boissier, F.Cosledan, H.Gornitzka, A.Robert, B.Meunier. *Eur. J. Org. Chem.*, 895 (2008)
132. W.Adam, A.Alzerrec, J.-C.Liu, F.Yany. *J. Am. Chem. Soc.*, **99**, 5768 (1977)
133. W.Adam, J.Del Fierro, F.Quiroz, F.Yany. *J. Am. Chem. Soc.*, **102**, 2127 (1980)
134. W.Adam, H.-C.Steinmetzer. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **11**, 540 (1972)
135. W.Adam, J.-C.Liu. *J. Am. Chem. Soc.*, **94**, 2894 (1972)
136. W.Adam, X.Wang. *Tetrahedron Lett.*, **31**, 1245 (1990)
137. L.Cointeaux, J.-F.Berrien, J.Mahuteau, M.E.Tran Huu-Dau, L.Ciceron, M.Danis, J.Mayrargue. *Bioorg. Med. Chem.*, **11**, 3791 (2003)
138. I.Saito, H.Nakagawa, Y.-H.Kuo, K.Obata, T.Matsuura. *J. Am. Chem. Soc.*, **107**, 5279 (1985)
139. K.L.McKillop, G.R.Gillette, D.R.Powell, R.West. *J. Am. Chem. Soc.*, **114**, 5203 (1992)
140. M.J.Michalczyk, R.West, J.Michl. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1525 (1984)
141. Патент СССР 451703 (1974); *Открытия. Изобретения. Пром. образцы. Товарные знаки*, **51** (40), 54 (1974)
142. J.-Y.Zheng, K.Konishi, T.Aida. *Chem. Lett.*, **27**, 453 (1998)
143. H.Bornemann, W.Sander. *J. Am. Chem. Soc.*, **122**, 6727 (2000)
144. W.Sander, M.Trommer. *Chem. Ber.*, **125**, 2813 (1992)
145. A.Patyk, W.Sander, J.Gauss, D.Cremer. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **28**, 898 (1989)
146. M.Trommer, W.Sander, A.Patyk. *J. Am. Chem. Soc.*, **115**, 11775 (1993)
147. Б.И.Тарунин, В.Н.Тарунина, Ю.А.Курский. *Журн. общ. химии*, **58**, 1060 (1988)
148. E.J.Corey, M.M.Mehrotra, A.U.Khan. *J. Am. Chem. Soc.*, **108**, 2472 (1986)
149. B.Plesničar, J.Cerkovnik, J.Koller, F.Kovač. *J. Am. Chem. Soc.*, **113**, 4946 (1991)
150. J.Cerkovnik, T.Tuttle, E.Kraka, N.Lendero, B.Plesničar, D.Cremer. *J. Am. Chem. Soc.*, **128**, 4090 (2006)
151. M.A.Avery, W.K.M.Chong, G.Detre. *Tetrahedron Lett.*, **31**, 1799 (1990)
152. G.Büchi, H.Wüest. *J. Am. Chem. Soc.*, **100**, 294 (1978)
153. M.Murakami, K.Sakita, K.Igawa, K.Tomooka. *Org. Lett.*, **8**, 4023 (2006)
154. K.Igawa, K.Sakita, M.Murakami, K.Tomooka. *Synthesis*, 1641 (2008)
155. E.Epifani, S.Florio, L.Troisi. *Tetrahedron*, **46**, 4031 (1990)
156. S.Florio, L.Troisi. *Tetrahedron Lett.*, **30**, 3721 (1989)
157. Ю.Н.Барышников, Ю.А.Курский, Н.Н.Калошина, Г.И.Весновская. *Журн. общ. химии*, **52**, 2288 (1982)
158. P.Dembech, A.Guerrini, A.Ricci, G.Seconi, M.Taddei. *Tetrahedron*, **46**, 2999 (1990)
159. A.Ricci, A.Innocenti, M.Ancillotti, G.Seconi, P.Dembech. *Tetrahedron Lett.*, **27**, 5985 (1986)
160. S.Florio, L.Troisi. *Tetrahedron Lett.*, **34**, 3141 (1993)
161. S.Raepel, D.Toussaint, J.Suffert. *Synlett*, 1061 (1997)
162. H.Neumann, D.Seebach. *Chem. Ber.*, **111**, 2785 (1978)
163. F.A.Davis, A.C.Sheppard, B.-C.Chen, M.S.Haque. *J. Am. Chem. Soc.*, **112**, 6679 (1990)
164. S.Sengupta, V.Snieckus. *Tetrahedron Lett.*, **31**, 4267 (1990)
165. L.Camici, A.Ricci, M.Taddei. *Tetrahedron Lett.*, **27**, 5155 (1986)
166. A.Olah, T.D.Ernst. *J. Org. Chem.*, **54**, 1204 (1989)
167. M.Reisser, A.Maier, G.Maas. *Eur. J. Org. Chem.*, 2071 (2003)
168. J.Kowalski, L.Wozniak, J.Chojnowski. *Phosphorus, Sulfur, Silicon Relat. Elem.*, **30**, 125 (1987)
169. T.Akasaka, K.Sato, M.Kako, W.Ando. *Tetrahedron*, **48**, 3283 (1992)
170. J.R.Harris, M.T.Haynes II, A.M.Thomas, K.A.Woerpel. *J. Org. Chem.*, **75**, 5083 (2010)
171. В.В.Горбатов, Н.В.Яблокова, Ю.А.Александров, В.П.Хейдеров. *Журн. общ. химии*, **52**, 638 (1982)
172. Ю.А.Александров, В.В.Горбатов, Н.В.Яблокова. *Докл. АН СССР*, **250**, 623 (1980)
173. К.Тамано, М.Кумадэ. *J. Organomet. Chem.*, **31**, 35 (1971)
174. Ю.А.Ольдекоп, М.М.Азановская, А.Н.Харитонович. *Журн. общ. химии*, **31**, 126 (1961)
175. Г.А.Разуваев, Г.В.Басова, О.С.Дьячковская, В.А.Додонов, И.Г.Косолапова. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 1114 (1980)
176. A.Blaschette, B.Bressel, U.Wannagat. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **8**, 450 (1969)

177. P.Dai, P.H.Dussault, T.K.Trullinger. *J. Org. Chem.*, **69**, 2851 (2004)
178. R.Minkwitz, C.Hirsch, H.Hartl. *Angew. Chem., Int. Ed.*, **37**, 1681 (1998)
179. A.Casarini, P.Dembech, G.Reginato, A.Ricci, G.Seconi. *Tetrahedron Lett.*, **32**, 2169 (1991)
180. A.Ricci, M.Taddei, P.Dembech, A.Guerrini, G.Seconi. *Synthesis*, 461 (1989)
181. S.Matsubara, T.Okazoe, K.Oshima, K.Takai, H.Nozaqi. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **58**, 844 (1985)
182. T.Mukaiyama, J.-i.Kato, N.Miyoshi, N.Iwasawa. *Chem. Lett.*, **14**, 1255 (1985)
183. C.W.Jefford, A.Jaber, J.Boukouvalas. *Synthesis*, 391 (1988)
184. H.-S.Kim, Y.Shibata, Y.Wataya, K.Tsuchiya, A.Masuyama, M.Nojima. *J. Med. Chem.*, **42**, 2604 (1999)
185. G.R.Clark, M.M.Nikaido, C.K.Fair, J.Lin. *J. Org. Chem.*, **50**, 1994 (1985)
186. B.S.Davidson. *J. Org. Chem.*, **56**, 6722 (1991)
187. D.C.Martyn, A.Ramirez, M.Beattie, J.Cortese, V.Patel, M.Rush, K.Woerpel, J.Clardy. *Bioorg. Med. Chem. Lett.*, **18**, 6521 (2008)
188. В.А.Яблоков, А.В.Томадзе, Н.В.Яблокова, Ю.А.Александров. *Журн. общ. химии*, **49**, 1787 (1979)
189. C.M.Estevez, O.Dmitrenko, J.E.Winter, R.D.Bach. *J. Org. Chem.*, **65**, 8629 (2000)
190. Н.П.Случевская, Н.В.Яблокова, Л.А.Граник, В.А.Яблоков, Ю.А.Александров. *Журн. общ. химии*, **49**, 1255 (1979)
191. Н.П.Случевская, В.А.Яблоков, Н.В.Яблокова, В.И.Савушкина, Е.А.Чернышев. *Журн. общ. химии*, **47**, 229 (1977)
192. В.А.Яблоков, Н.В.Яблокова, А.П.Тарабарина. *Журн. общ. химии*, **42**, 1051 (1972)
193. В.А.Яблоков, А.В.Ганюшкин, М.Я.Ботников, В.М.Жулин. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 484 (1978)
194. В.А.Яблоков, А.П.Тарабарина, Н.В.Яблокова, М.И.Стальнова. *Журн. общ. химии*, **41**, 887 (1971)
195. G.C.Zhou, P.C.Huang, H.S.Zhu. *Polymer*, **39**, 2677 (1998)
196. A.I.Canizo, G.N.Eyler, G.Morales, J.R.Cerna. *J. Phys. Org. Chem.*, **17**, 215 (2004)
197. J.R.Cerna, G.Morales, G.N.Eyler, A.I.Canizo. *J. Appl. Polym. Sci.*, **83**, 1 (2002)
198. W.J.Yoon, K.Y.Choy. *Polymer*, **33**, 4582 (1992)
199. L.Moutet, D.Bonafoux, M.Degueil-Castaing, B.Maillard. *Chem. Commun.*, 139 (1999)
200. M.Saule, S.Navarre, O.Babot, W.Maslow, L.Vertommen, B.Maillard. *Macromolecules*, **36**, 7469 (2003)
201. D.Colombani, B.Maillard. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1259 (1994)
202. Patent US 5399643 (1995)
203. J.E.Lockley, J.R.Ebdon, S.Rimmer, B.Tabner. *J. Makromol. Rapid Commun.*, **21**, 841 (2000)
204. S.Suyama, Y.Sugihara, Y.Watanabe, T.Nakamura. *Polym. J.*, **24**, 971 (1992)
205. D.Cunliffe, J.Lockley, J.R.Ebdon, S.Rimmer, B.J.Tabner. *Des. Monom. Polym.*, **5**, 233 (2002)
206. В.А.Яблоков, Н.В.Яблокова, А.В.Томадзе, Ю.А.Александров. *Журн. общ. химии*, **45**, 588 (1975)
207. A.N.Grechkin, L.S.Mukhtarova, M.Hamberg. *Chem. Phys. Lipids*, **138**, 93 (2005)
208. T.J.Barton, S.K.Hoekman, S.A.Burns. *Organometallics*, **1**, 721 (1982)
209. Н.П.Случевская, Н.В.Яблокова, В.А.Яблоков, Ю.А.Александров. *Журн. общ. химии*, **48**, 1136 (1978)
210. В.А.Яблоков, А.Н.Сунин, Н.В.Яблокова, А.В.Ганюшкин. *Журн. общ. химии*, **44**, 2163 (1974)
211. В.А.Яблоков, А.В.Ганюшкин, Н.В.Яблокова, В.Э.Михлин, Т.М.Антонова. *Журн. общ. химии*, **47**, 1786 (1977)
212. Н.П.Случевская, В.А.Яблоков, Н.В.Яблокова, Ю.А.Александров. *Журн. общ. химии*, **46**, 1540 (1976)
213. M.Kimura, G.Lu, H.Iga, M.Tsunenaga, Z.Zhang, Z.Hu. *Tetrahedron Lett.*, **48**, 3109 (2007)
214. Н.П.Случевская, В.А.Яблоков, Н.В.Яблокова, Ю.А.Александров, Ю.Н.Шагалов. *Журн. общ. химии*, **47**, 1544 (1977)
215. A.Rieche, J.Dahlmann. *Angew. Chem.*, **71**, 194 (1959)
216. C.Cloutour, D.Lafargue, J.A.Richards, J.-C.Pommier. *J. Organomet. Chem.*, **137**, 157 (1977)
217. R.L.Dannley, G.C.Farrant. *J. Org. Chem.*, **34**, 2428 (1969)
218. R.L.Dannley, G.C.Farrant. *J. Org. Chem.*, **34**, 2432 (1969)
219. V.A.Yablokov, A.P.Tarabarina, N.V.Yablokova. *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.*, **4**, 339 (1974)
220. A.O.Terent'ev, M.M.Platonov, I.V.Krylova, M.P.Egorov, G.I.Nikishin. *J. Organomet. Chem.*, **694**, 1786 (2009)

ORGANIC SILICON AND GERMANIUM PEROXIDES: SYNTHESIS AND REACTIONS

A.O.Terent'ev, M.M.Platonov, D.O.Levitsky, V.M.Dembitsky

N.D.Zelinsky Institute of Organic Chemistry, Russian Academy of Sciences

47, Leninsky prosp., 119991 Moscow, Russian Federation, Fax +7(499)135-5328

University of Nantes, Faculty of Sciences and Technology

3, Ul. Chemin la Censive du Tertre, 44322 Nantes Cedex, France, Fax +33(251)811-578

Hebrew University, Institute for Drug Research

P.O. Box 12065, 91120 Jerusalem, Israel

The methods of synthesis and reactions of organic silicon and germanium peroxides are presented. The attention is focused on the studies of the last two decades, because in this period, the use of singlet oxygen and the Isayama – Mukaiyama reaction for the preparation of organic silicon peroxides started. The use of these compounds in the development of antiparasitic agents is considered.

Bibliography — 220 references.

Received 14th October 2010