

Каталитический синтез душистых веществ из растительных монотерпенов

И. И. Ильина, Н. В. Максимчук, В. А. Семиколенов

ИРИНА ИГОРЕВНА ИЛЬИНА — кандидат химических наук, научный сотрудник Института катализа им. Г.К. Борескова СО РАН (ИК СО РАН). Область научных интересов: каталитический тонкий органический синтез на основе терпеновых соединений.

НАТАЛИЯ ВЛАДИМИРОВНА МАКСИМЧУК — аспирант, младший научный сотрудник ИК СО РАН. Область научных интересов: каталитический тонкий органический синтез на основе терпеновых соединений.

ВЛАДИМИР АЛЕКСАНДРОВИЧ СЕМИКОЛЕНОВ (2.07.1953—1.05.2004) — доктор химических наук, ведущий научный сотрудник, руководитель группы ИК СО РАН. Основные работы посвящены каталитическому тонкому органическому синтезу, приготовлению нанесенных катализаторов, пористым углеродным материалам и дизайну реакторов.

630090 Новосибирск, просп. Акад. Лаврентьева, 5, ИК СО РАН, тел. (8-3832)34-12-22, факс (8-3832)34-30-56, E-mail semkoln@catalysis.nsk.su

Введение

Основные мировые тенденции развития научных и технологических исследований в области глубокой переработки древесной биомассы связаны с разработкой новых принципов и методов комплексного использования всех ее основных компонентов (целлюлозы, гемицеллюлоз, лигнина, экстрактивных веществ), а также с вовлечением в химическую переработку древесных отходов, некондиционной и малоценной древесины. При этом возможно получение широкого ассортимента ценных химических продуктов для медицины, сельского хозяйства, а также фармацевтической, парфюмерно-косметической, пищевой и химической промышленности.

Эти исследования особенно актуальны для России, где сосредоточено около 25% мировых запасов древесины, 40% которых находится в Сибири. Между тем в настоящее время в России по химическим и биохимическим технологиям, которые обеспечивают производство наиболее дорогостоящих продуктов, перерабатывается около 15% древесины, что значительно меньше, чем в странах с развитой лесоперерабатывающей промышленностью (от 50 до 70%). Основные же направления использования древесины — это механическая переработка (пиломатериалы), производство древесноволокнистых плит и пластиков, топливное применение, химическая и биохимическая переработка с получением целлюлозы, бумаг и спирта. Эти традиционные промышленные технологии глубокой переработки древесины малопродуктивны и экологически небезопасны.

Особый интерес представляет переработка скипидара — дешевого многотонажного продукта, производимого в Сибири. Скипидары — это смеси монотерпенов, получаемые из хвойных пород древесины. Их состав существенно отличается в зависимости от метода получения и места произрастания исходного сырья. Основным компонентом скипидаров, производимых в России, является α -пинен (> 60%) [1, 2].

Разработка эффективного способа переработки скипидара в душистые вещества (ДВ) является акту-

альной задачей каталитического органического синтеза. Получение производных терпенов, являющихся ключевыми продуктами в синтезе ДВ, лекарственных препаратов, и в составе пищевых добавок, представляет собой значительный коммерческий интерес [3].

α -Пинен — дешевое и доступное сырье для тонкого органического синтеза, в частности для производства душистых веществ. В настоящее время 25% мирового производства α -пинена (160000 т) используется в производстве синтетических ДВ [4]. Схема 1 дает общее представление о направлениях переработки α -пинена.

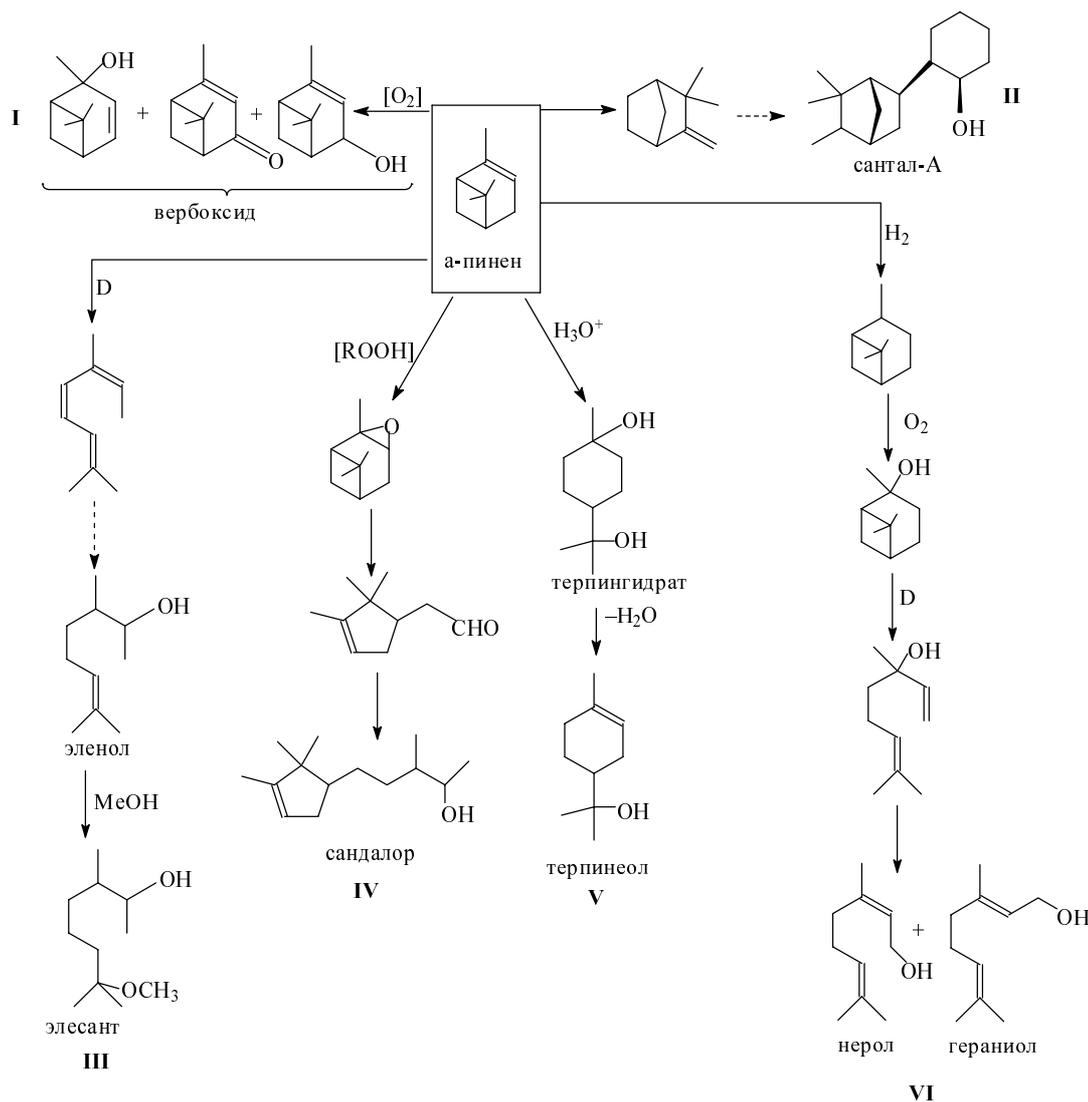
Следует учесть, что большинство полупродуктов, представленных на данной схеме, в свою очередь, также являются исходными компонентами для синтеза целого ряда ценных веществ.

Во-первых, следует упомянуть о жидкофазном окислении α -пинена молекулярным кислородом (схема 1, I). Продуктом этой реакции является смесь вербенола, вербенона и пиненола, называемая вербоксидом [5], которая обладает характерным древесно-хвойным запахом и используется для составления отдушек для мыла и моющих средств. Кроме того, вербенол является ключевым соединением в синтезе ряда ценных веществ, например, цитраля и ментола [1].

Терпенилциклогексанола, получаемые изомеризацией α -пинена в камфен с последующими алкилированием фенолов камфеном (схема 1, II) и гидрированием, обладают санталовым запахом [6]. Их смесь под торговым названием сантал-А используется в составе отдушек. Помимо собственно фенола подобным образом алкилируют гваякол и *o*-крезол.

Термическая изомеризация α -пинена в ациклический терпеноид — аллооцимен [1] открывает возможность для проведения многостадийного синтеза, конечным продуктом которого являются такие ценные ДВ как эленол и элесант (схема 1, III).

Каталитическое окисление α -пинена гидропероксидами [6, 7] позволяет получить эпоксипинан — ценное исходное соединения для синтеза ряда продуктов [4], обладающих запахом сандалового дерева, например сандалора (схема 1, IV).



Гидратация α -пинена в присутствии кислот приводит к терпингидрату, который используется в фармацевтической промышленности при производстве противокашлевых средств. Последующая дегидратация терпингидрата приводит к образованию α -терпинеола (схема 1, V). Это недорогое ДВ обладает приятным цветочным запахом и широко используется в качестве отдушек для мыл и синтетических моющих средств. В мире производится более 40000 т терпинеола ежегодно. Промышленный процесс получения терпингидрата и терпинеола внедрен на предприятиях России [8].

Переработка α -пинена в гераниол и нерол

Одним из наиболее удачных методов переработки α -пинена является синтез ценных ДВ, включающий следующие стадии (схема 1, VI; схема 2).

Способ производства гераниола и нерола по схеме 2 был реализован корпорацией «SCM Glidco Organics» (в настоящее время — компания «Milleneum Specialty Chemicals Inc.»), где по этой технологии перерабатывается не менее 15000 т α -пинена в год [4].

Синтез по схеме 2 существенно превосходит старый метод производства гераниола и нерола из мирцена путем последовательного гидрохлорирования и ацилирования последнего [9]. Схема 2 позволяет избежать недостатки метода, связанные с большими объемами органических отходов и сточных вод, использованием такого агрессивного реагента, как хлористый водород, и наличием хлорсодержащих примесей в целевых продуктах реакции, существенно снижающих их потребительские свойства. Особенность схемы 2 состоит в том, что, с одной стороны, мы получаем в качестве конечных продуктов линалоол, гераниол и нерол — душистые вещества, имеющие коммерческий спрос, а, с другой стороны, все промежуточные, а также конечные продукты являются ключевыми соединениями в цепочках синтеза большого набора других душистых веществ [1]. Иными словами, представленную схему можно изобразить как ствол с многочисленными возможностями ответвлений — дополнительных синтезов, как сложных, так и одностадийных, позволяющих получить более полутора десятков ценных ДВ, которые успешно применяются

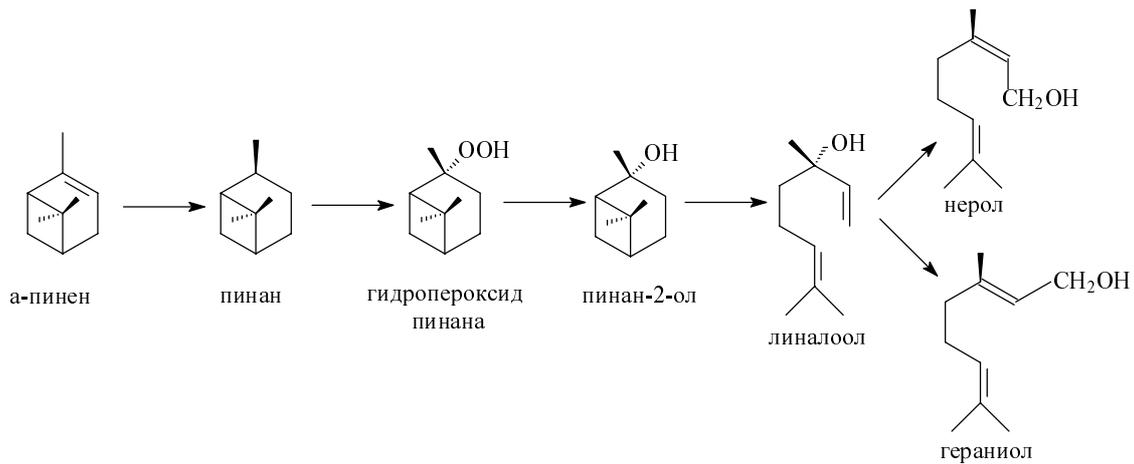


Схема 2

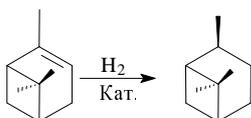
в качестве отдушек в пищевой, парфюмерной и фармацевтической промышленности.

Экономические аспекты производства ДВ ведущими мировыми производителями обобщены в обзоре [10]. В частности, там упоминается, что из 38,475 тыс. тонн ДВ, относящихся к терпеновым соединениям (мировое производство в 1996 г.), 3,75 тыс. тонн приходилось на долю гераниола и его эфиров, а 6,5 тыс. тонн — на долю линалоола и его эфиров. При этом доля натуральных терпеновых соединений, получаемых непосредственно экстракцией из природных эфирных масел, не превышает 10%. Цены на синтетические ДВ оставались стабильно высокими на протяжении последних двух десятилетий прошлого века, и, по данным [10], в 1996 г. составляли 8,73 долл./кг для гераниола и 12,13 долл./кг для линалоола, что многократно превышает стоимость исходного сырья — скипидара (0,15 долл./кг). Однако, к сожалению, несмотря на экономическую привлекательность производства ДВ, в России до сих пор производство таких ценных продуктов развито очень слабо. В частности, до сих пор нет отечественной технологии производства гераниола и нерола из скипидара.

Между тем исследованию отдельных стадий этого процесса посвящено значительное количество публикаций в отечественной и зарубежной прессе.

Каталитическое гидрирование α -пинена в пинан

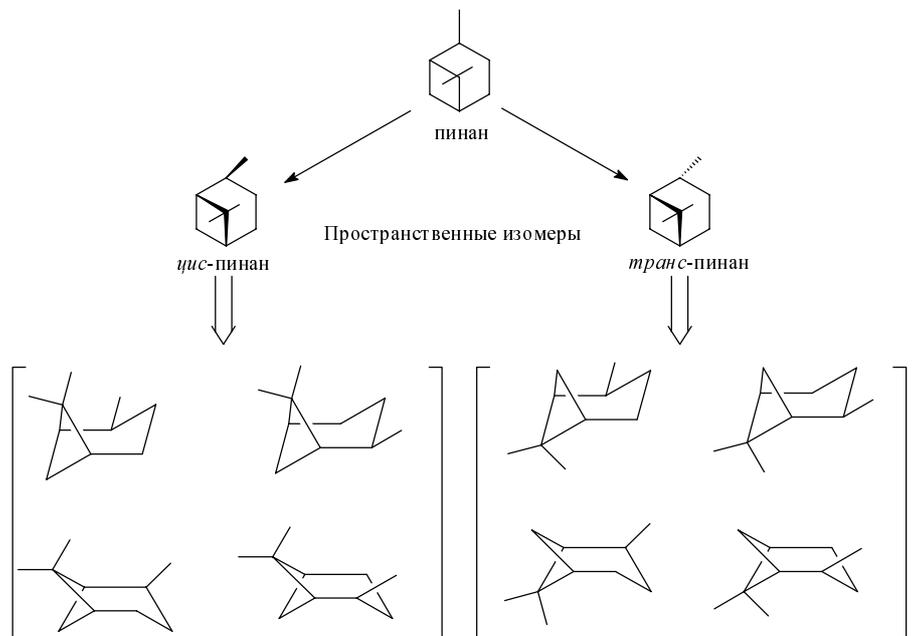
Первая стадия схемы 2 — синтез пинана путем гидрирования двойной связи в молекуле α -пинена:



Несмотря на то, что пинан является единственным продуктом

реакции гидрирования α -пинена, необходимо учитывать следующие факторы: во-первых, наличие заместителя CH_3 -группы в α -положении относительно двойной связи α -пинена, во-вторых, особенности пространственного строения продукта реакции. Молекула пинана, имеющая бициклическое строение, может существовать в виде двух стереоизомеров — *цис*- и *транс*-пинана, каждый из которых может иметь по два оптических изомера. Это обусловлено присутствием трех асимметрических атомов углерода. Кроме того, шестичленный цикл может находиться в конформации кресла или ванны (схема 3).

В зависимости от условий реакции, присоединение водорода по олефиновой связи может приводить к образованию *цис*- или *транс*-пинана. Химические свойства оптических и конформационных изомеров близки, и большинство авторов при проведении экспериментов уделяют внимание только соотношению



Оптические и конформационные изомеры

Схема 3

цис- и *транс*-изомеров пинана в продуктах реакции. Это обусловлено тем, что по данным ряда исследователей [11], активности *цис*- и *транс*-изомеров пинана существенно различаются на следующей стадии синтеза — при проведении реакции окисления пинана до гидропероксида пинана.

Хотя большинство работ посвящено каталитическим методам гидрирования α -пинена, авторы [12] исследовали и некаталитическое восстановление α -пинена, а также его структурного изомера — β -пинена. При восстановлении водородом *in situ* в системе литий + этиламин при комнатной температуре как из α -, так и из β -пинена получается смесь, содержащая 56–57% *цис*- и 44–43% *транс*-пинана, что по-видимому, соответствует термодинамически равновесному изомерному составу (схема 4).

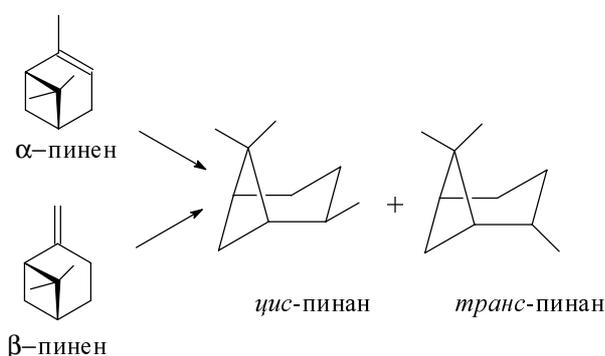


Схема 4

Однако разница в строении структурных и стерических изомеров может определять и существенные различия в их реакционной способности. Авторы отмечают, например, что восстановление β -пинена с использованием LiAlH_4 дает соотношение *транс*- и *цис*-изомеров пинана — 89/11, в то время как (+)- α -пинен в этих условиях вообще не восстанавливается.

Каталитическое гидрирование α -пинена проводят на никелевых катализаторах или катализаторах, содержащих металлы платиновой группы.

При гидрировании скипидара на суспензированном в кокосовом масле катализаторе, содержащем 16% никеля на носителе, было достигнуто 84% конверсии α -пинена, а селективность образования пинана составила 99% (130 °С, $P_{\text{H}_2} = 1,5$ атм, 18 ч) [13]. При использовании в качестве катализатора никеля, нанесенного на кизельгур или каолин (в составе катализатора были примеси — от 0,01 до 5% Mg, Sn и В), содержание *цис*-пинана в полученной смеси превысило 98% (70 °С, $P_{\text{H}_2} = 20$ атм, 6% (масс.) Ni) [14]. Авторы работы [15] исследовали целый ряд никельсодержащих катализаторов: никель-хромовый, никель на силикагеле, никель на кизельгуре, никель-магнийсодержащий (15Ni/MgO) и никель-медно-магнийсодержащий (12Cu-3Ni-10MgO/Al₂O₃). Последний из перечисленных катализаторов оказался наиболее эффективным, и при температуре 210 °С и давлении водорода 15 атм выход *цис*-пинана составил 98%. Высокая селективность образования *цис*-пинана (97%) при 95% конверсии была достигнута при использовании в качестве катализатора Ni Ренея [16]. Селективность образова-

ния *цис*-пинана также превысила 90% при гидрировании α -пинена с использованием в качестве катализатора аморфного сплава Ni—P, нанесенного на оксид алюминия [17].

Существенно реже при гидрировании α -пинена используются катализаторы на основе металлов платиновой группы. В присутствии катализаторов Pt/C и Pd/C выход *цис*-пинана зависит от условий реакции и может изменяться в пределах от 48,5 до 98,5% [18], выход возрастает с увеличением давления водорода (от 1 до 100 атм) и уменьшением температуры (от 138 до 0 °С). По-видимому, это связано с тем, что адсорбция молекулы α -пинена происходит таким образом, что объемная гем-диметильная группа оказывается максимально удалена от поверхности.

При гидрировании смеси α - и β -пиненов на 5% Pd/C отношение содержания *цис*- и *транс*-пинана в полученной смеси составило 4/1 при полной конверсии α -пинена (комнатная температура, $P_{\text{H}_2} = 50$ атм) [19]. При использовании в качестве катализатора реакции гидрирования рутения, нанесенного на уголь или оксид алюминия, полная конверсия α -пинена и селективность 99,1% по *цис*-пинану были достигнуты после 6 ч реакции (50 °С и P_{H_2} от 1 до 100 атм) [20]. При гомогенном каталитическом гидрировании α -пинена с использованием в качестве катализатора комплексного соединения иридия — [(циклоокта-1,5-диен)(пиридин)(трициклогексилфосфин)гексафторфосфат иридия] селективность образования *цис*-пинана составила 98% [21].

В работе [22], посвященной гидрированию α -пинена на катализаторе 4% Pd/C, исследованы основные кинетические закономерности этой реакции в широком диапазоне температур (0–100 °С), давления водорода (1–11 атм) и концентрации катализатора. Было выяснено, что начальная скорость реакции монотонно возрастает с увеличением давления водорода, однако зависимость носит линейный характер только до значения $P_{\text{H}_2} = 6$ атм. Определено, что ключевым параметром, влияющим на селективность образования *цис*-изомера пинана является давление водорода — его увеличение приводит к ее росту. Повышение температуры увеличивает начальную скорость реакции, однако снижает селективность образования *цис*-изомера пинана. Таким образом, проведение реакции при достаточно высоком давлении водорода (не менее 6 атм) и пониженной температуре благоприятствует селективному образованию *цис*-пинана при полной конверсии α -пинена. Максимально достигнутая селективность образования *цис*-пинана (при полной конверсии α -пинена) составила 87%. При фиксированных температуре и давлении водорода отношение текущих концентраций *цис*- и *транс*-изомеров пинана не зависит от степени превращения α -пинена и остается практически постоянным. На основе изученных закономерностей в статье [22] был предложен механизм гидрирования α -пинена, состоящий из двух сопряженных каталитических циклов, приводящих к образованию *цис*- и *транс*-изомеров пинана (схема 5).

Окисление пинана до гидропероксида пинана

В большей части работ по окислению бициклического терпена пинана речь идет об автокаталитиче-

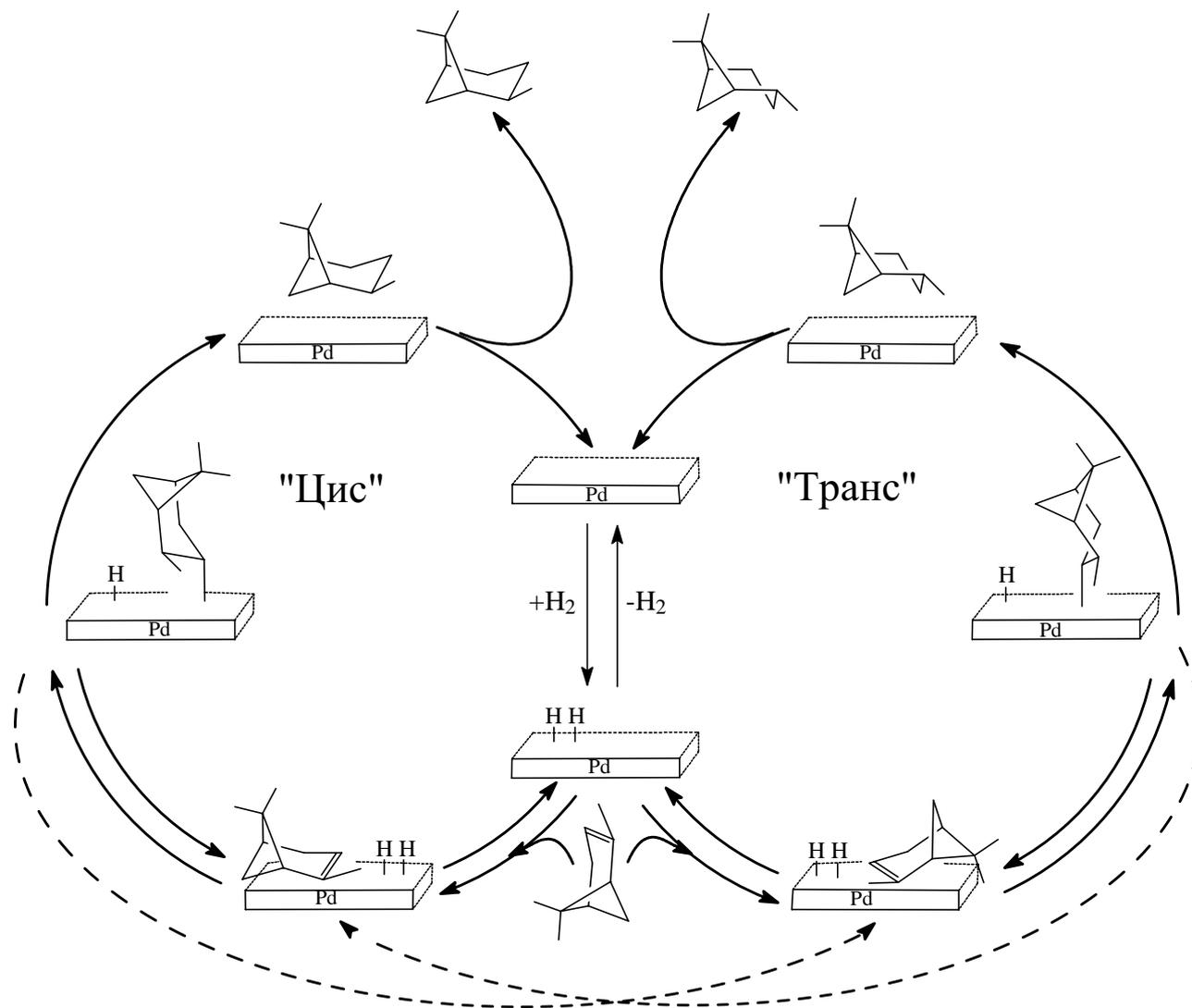
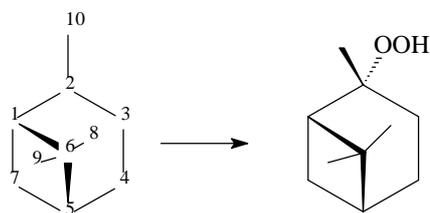


Схема 5

ской жидкофазной цепной реакции. Целевым продуктом этой реакции является гидропероксид пинана:



Существуют три фактора, оказывающих существенное влияние на процесс его образования. Во-первых, кинетика таких процессов характеризуется наличием индукционного периода, во время которого скорость реакции мала из-за низкой концентрации радикалов. Существенно уменьшить индукционный период можно введением иницирующих добавок — металлов переменной валентности [19, 23, 24], или органических пероксидных соединений, участвующих в реакции вырожденного разветвления [13, 25–28].

Во-вторых, исходный реагент — пинан представляет собой смесь двух пространственных изомеров: *цис*- и *транс*-пинана, существенно различающихся по своим химическим свойствам в реакциях радикального окисления [11]. В-третьих, образование гидропероксида пинана сопровождается рядом побочных процессов. Несмотря на то, что пинан, как алкан *изо*-строения, преимущественно реагирует по третичному углеродному атому с образованием термически стабильных третичных гидропероксидов [27], существуют однако и другие маршруты превращения *цис*- и *транс*-изомеров пинана, а именно, присоединение кислорода не только по второму, но и по третьему и четвертому положениям с образованием изопинокамфеола и вербанола [11]. Гидропероксид может также распадаться в определенных условиях реакции с преимущественным образованием различных производных циклобутана [11, 28].

В издании [27] приводятся два варианта условий получения гидропероксида пинана: барботажа кислорода через пинан в течение 4,5 ч при температуре 110 °С или при температуре 95 °С в течение 20 ч. Содержание гидропероксида в реакционной смеси достигает 74%.

При работе с гидропероксидом пинана необходимо соблюдать осторожность, строго следя за температурой протекания реакции, поскольку он начинает разлагаться при 120 °С и затем бурно разлагается, начиная со 140 °С.

Авторы [11] обнаружили существенные различия между реакционной способностью *цис*- и *транс*-изомеров пинана, так, при 100 °С соотношение констант скоростей реакции окисления для двух изомеров $k_{цис}/k_{транс} = 6,4$. Также отмечено, что атака кислородом вторичного атома углерода в положении 3 или 4, приводящая к образованию побочных продуктов, в основном характерна для окисления *транс*-пинана, и если для *цис*-пинана $k_{втор}/k_{трет} = 0,027$, то для *транс*-пинана $k_{втор}/k_{трет} = 0,20$.

При температуре выше 100 °С происходит интенсивное разложение гидропероксида пинана с преимущественным образованием различных производных циклобутана, таких как 1-ацетил-2,2-диметил-3-этилциклобутан и 2-(1-ацетил-2,2-диметил-циклобут-3-ил)этанол (схема 6).

В результате проведенных экспериментов авторы [13, 28] сделали вывод о предпочтительности использования в качестве окислителя чистого кислорода, а также о необходимости регулирования температуры в ходе эксперимента. Поскольку повышение температуры способствует как ускорению образования гидропероксида, так и сокращению периода его накопления, то предлагается начать проводить реакцию при 120 °С, а затем постепенно снижать температуру. В течение 20 ч при 90 °С была достигнута максимально высокая степень превращения пинана — 50%.

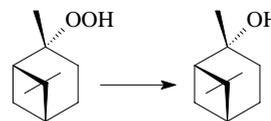
В ряде работ используется методика каталитического окисления пинана. Авторы работ [23, 24] использовали в качестве катализаторов Y и NaY типы цеолитов, в структуру которых были внедрены ионы переходных металлов (Co, Cu, Mn, Ni) или на поверхность которых нанесены фталоцианины железа или кобальта. В качестве доноров кислорода использовались различные вещества — *трет*-бутилгидропероксид, кислород и гидропероксид водорода. Была отмечена несомненная корреляция между атомным номером переходного металла, внедренного в структуру

цеолита, и его каталитической активностью: наибольшая начальная скорость реакции характерна для катализатора, содержащего ионы меди. Зависимость каталитической активности цеолита от природы вещества — донора кислорода уменьшается в ряду *трет*-BuOOH \gg O₂ > H₂O₂.

При исследовании основных кинетических закономерностей протекания реакции автокаталитического окисления пинана молекулярным кислородом до гидропероксида пинана [29] было найдено, что наибольшая скорость и селективность образования гидропероксида пинана наблюдалась при окислении *цис*-изомера пинана. Инициатором свободных радикалов в процессе автоокисления пинана является гидропероксид *цис*-пинана. Благодаря нахождению оптимальных параметров проведения реакции автокаталитического окисления пинана авторами был получен гидропероксид пинана с селективностью 85,3—87,2% и соотношением изомеров *цис*-/*транс*- 1,962—1,977/1. В связи с тем, что на начальном этапе реакции селективность образования гидропероксида пинана и его изомерный состав сохраняются постоянными и не зависят от таких параметров проведения реакции, как давление кислорода и температура, в исследовании [29] предложен механизм образования гидропероксида пинана, включающий два параллельных маршрута. Образование побочных продуктов происходит в основном за счет последующих реакций разложения целевого продукта — гидропероксида пинана.

Гидрирование гидропероксида пинана до пинан-2-ола

Одним из способов получения органических спиртов является восстановление пероксидных соединений:



Большинство катализаторов, используемых в реакциях каталитического гидрирования алкенов, пригодны для гидрирования пероксидных соединений. Однако в

ряде работ упоминается и некаталитическое восстановление гидропероксида пинана сульфитом натрия [21, 29], метилатом натрия (выход пинан-2-ола — 50%) [13, 28] или щелочным раствором сульфида натрия (выход пинан-2-ола — 88%) [13, 28]. Восстановление гидропероксида пинана с использованием триалкилфосфитов, трифенилфосфина и диалкилсульфидов протекает стереоспецифично и не вызывает изменений в строении углеродного скелета гидропероксида пинана, в отличие от процесса его каталитического гидрирования [30—32].

Ряд авторов использовали каталитический путь

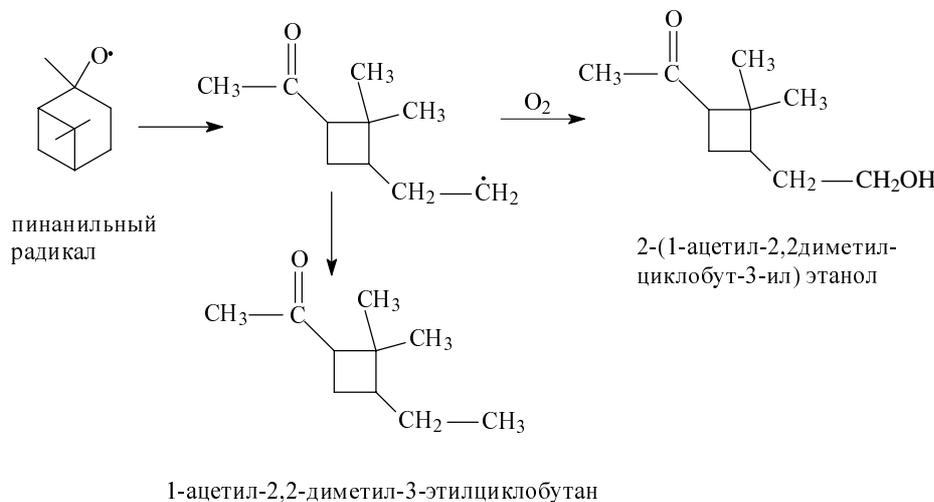


Схема 6

гидрирования гидропероксида. Так например, в качестве катализатора реакции гидрирования использовали 2% Pd/ α -Al₂O₃ (селективность по пинан-2-олу достигает 95% при 50 °С и атмосферном давлении) [11] и систему PtO₂-H₂ в этиламинe [28]. Также было исследовано гидрирование гидропероксида пинана с участием катализаторов Pd/C, Co-Mn-Ag, Ni скелетный, Ni/Cr₂O₃ [33]. Из четырех исследованных катализаторов наибольшей активностью обладают Pd/C и Ni/Cr₂O₃, однако последний отличается большей селективностью. Авторы [33] полагают, что селективность образования пинан-2-ола при использовании всех перечисленных выше катализаторов уменьшается за счет образования продукта побочной реакции гомолитического распада гидропероксида пинана — 1-ацетил-2,2-диметил-3-этилциклобутана. Выход пинан-2-ола при гидрировании гидропероксида пинана на Ni/Cr₂O₃ составляет 90—95% (атмосферное давление, температура не выше 60 °С), при этом в качестве исходного сырья можно использовать не только чистый гидропероксид пинана, но и «оксидат», содержащий 20—55% гидропероксида [34].

В публикации [35] были исследованы основные кинетические закономерности протекания реакции гидрирования гидропероксида пинана в пинан-2-ол на катализаторе Pd/C ($P_{H_2} = 1-11$ атм, $T = 20-80$ °С). Авторами было обнаружено, что существуют граничные значения давления водорода и концентрации гидропероксида пинана, разделяющие две области проте-

кания процесса. При P_{H_2} выше граничного значения наблюдается резкое увеличение скорости реакции, свидетельствующее о смене механизма реакции гидрирования. Предложена схема механизма реакции гидрирования гидропероксида пинана, состоящая из двух каталитических циклов (схема 7). В первом из них реакция протекает на поверхности палладия, окисленной гидропероксидом пинана, а во втором — на поверхности, восстановленной водородом.

Авторы полагают, что реакция протекает на восстановленной поверхности катализатора при $T > 40$ °С или $P_{H_2} > 3$ атм. Протекание реакции на восстановленной поверхности катализатора характеризуется большей скоростью и высокой селективностью (88,0+90,5%) образования целевого продукта — пинан-2-ола.

Термокаталитическая изомеризация пинан-2-ола

Продуктом термической изомеризации пинан-2-ола является линалоол. Реакция включает в себя раскрытие 4- и 6-членного циклов:

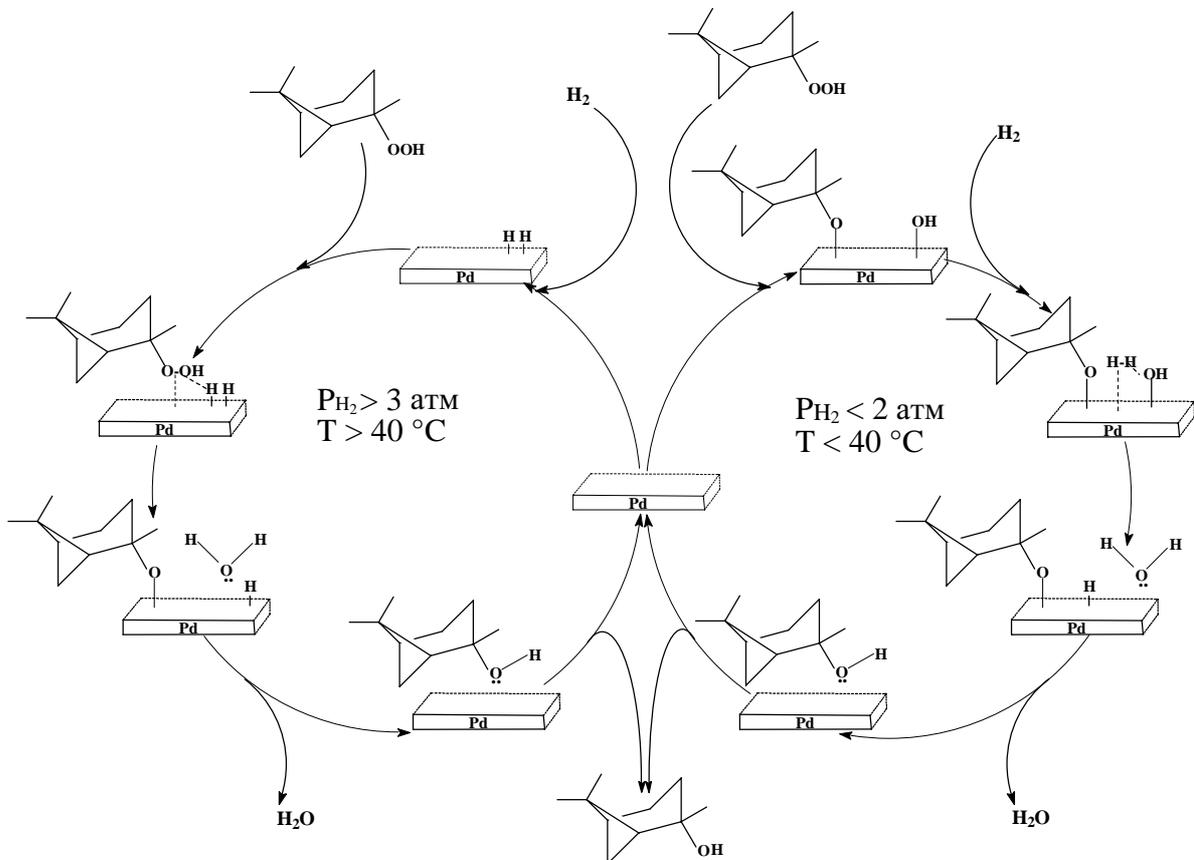
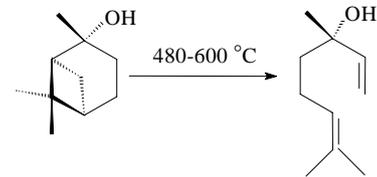
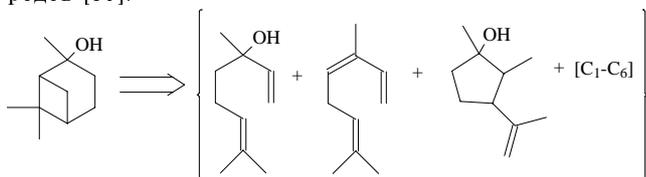


Схема 7

Этот процесс осложняется интенсивным протеканием побочных реакций — дегидратации с образованием набора ненасыщенных изомерных $C_{10}H_{16}$ углеводородов, циклизации, приводящей к большому числу 5-членных гидроксциклоолефинов, а также глубокого пиролиза с отложением углерода на нагретой поверхности реактора и образованием легких углеводородов [36]:



В литературе встречаются предположения относительно факторов, влияющих на селективность образования целевого продукта. В частности, отмечается, что наличие льюисовских кислотных центров на стенках реактора способствует дегидратации реагентов, а увеличение времени контакта — образованию легких углеводородов. Поэтому часто то, насколько успешно протекает реакция, зависит от удачной конструкции реактора.

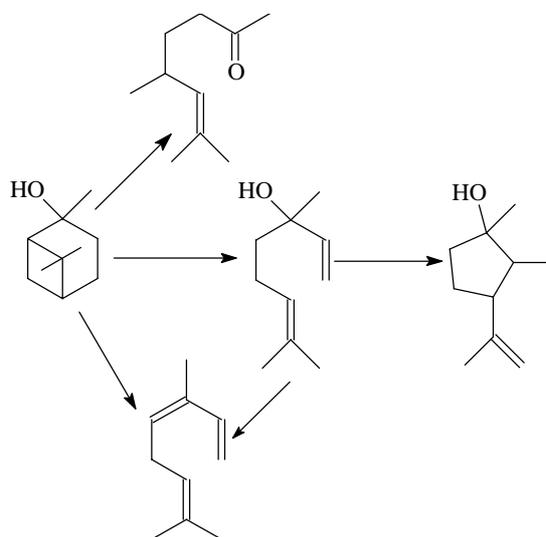
При проведении термokatалитической изомеризации пинан-2-ола в кварцевой трубке ($600\text{ }^\circ\text{C}$, $P = 10^{-3}$ атм) наблюдали различие в составе продуктов в зависимости от изомерного состава исходного сырья [37]. Так, продукты термokatалитической изомеризации *цис*-пинан-2-ола содержат 86% линалоола, в то время как *транс*-пинан-2-ола — только 62% линалоола. Авторами [19] была достигнута селективность образования линалоола 54% при 60% конверсии пинан-2-ола ($600\text{ }^\circ\text{C}$, $P = 10^{-3}$ атм, время контакта 0,0115 с/моль). Было отмечено также, что уменьшение времени контакта способствует повышению селективности образования линалоола.

Работы [36, 38] посвящены конструированию реактора для пиролиза терпеноидных соединений. Авторы [38] предлагают использовать реактор, имеющий щелевидный реакционный канал, что обеспечивает стабильные условия теплопередачи, поскольку разность температур между отдельными точками стенок реакционного канала не превышает нескольких градусов.

Процесс получения линалоола из пинан-2-ола описан в патенте [39], полученная смесь содержала от 50 до 90% линалоола и от 5 до 15% различных углеводородов ($500\text{--}650\text{ }^\circ\text{C}$, давление менее 1 атм). Для увеличения степени превращения пинан-2-ола продукты термokatалитической изомеризации фракционировали на делительной колонне, и бициклические терпеновые спирты возвращали в зону реакции. Таким образом, выход линалоола достигал 93%. Следует обратить внимание на еще один важный момент. Сравнивая результаты термokatалитической изомеризации пинан-2-ола, проведенной в кварцевом реакторе и в реакторе из нержавеющей стали, авторы отмечают, что в продуктах термokatалитической изомеризации, проведенной в кварцевом реакторе, значительную часть (до 40%) составляет смесь углеводородов, образовавшихся в результате реакции дегидратации. Авторы связывают наблюдаемое явление с присутствием льюисовских кислотных центров на стенках кварцевого реактора и рекомендуют проводить процесс термokatалитической изомеризации в реакторе из нержавеющей

стали, а в состав исходных реагентов вводить аммиак или пиридин.

Работа [40] также посвящена термической изомеризации пинан-2-ола. Процесс проводили при температурах $400\text{--}650\text{ }^\circ\text{C}$, используя катализаторы: Ag на пемзе, сплав Al-Ni-Ti, Ni на кизельгуре и др. Авторы предполагают, что реакция протекает по последовательно-параллельной схеме:



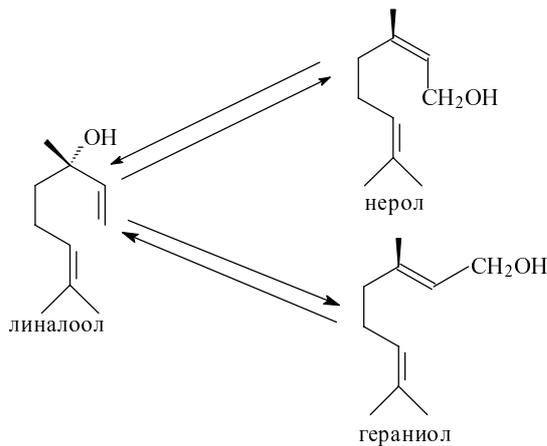
4- и 6-членные циклы пинан-2-ола могут разрываться альтернативным путем, образуя как целевой продукт — линалоол, так и побочный продукт — кетон. Выход линалоола может существенно снижаться из-за побочной реакции его внутримолекулярной циклизации с образованием 5-членных гидроксциклоолефинов, а также из-за того, что как исходное вещество — пинан-2-ол, так и целевой продукт — линалоол, подвергаются дегидратации.

Для исследования кинетических закономерностей реакции термической изомеризации пинан-2-ола авторами [41] был создан реактор оригинальной конструкции с электропроводным блочным углеродсодержащим катализатором, предполагающий проведение реакции в вакууме. Доказано, что побочные продукты — пятичленные гидроксциклоолефины образуются в результате последующей реакции циклизации целевого продукта линалоола, их количество возрастает с увеличением времени контакта. Было показано, что увеличение эффективного давления реагентов в зоне реакции способствует протеканию свободнорадикальных цепных процессов и образованию углеводородов $C_1\text{--}C_6$. В ходе экспериментов были достигнуты следующие максимальные показатели — при 75% конверсии пинан-2-ола (оптимальные условия проведения реакции: $T = 560\text{ }^\circ\text{C}$, время контакта — 0,55 с) селективность образования линалоола составила 83%.

Каталитическая изомеризация линалоола

Обратимая изомеризация третичного терпенового спирта линалоола — заключительный этап многостадийного процесса получения из α -пинена гераниола и нерола — ценных ДВ, обладающих запахом розы.

В качестве катализаторов этой реакции, протекающей по механизму аллильной перегруппировки, может



быть использован целый ряд соединений — это галогениды, нитрозохлориды, сульфаты, фосфаты, нитраты, карбонаты, перхлораты, арсенаты, сульфиты, нитриты, а также смешанные соли металлов Va, VIa и VIIa групп периодической системы (в их числе: ванадий, ниобий, молибден, вольфрам и рений) [42]. Максимальная конверсия (43,7%) была достигнута при использовании в качестве катализатора метаванадата аммония (5,5 ч, 130 °С), а максимальная селективность образования гераниола (76,9%) — при использовании тетрагидролиналилортованадата (2 ч, 161 °С, 25,2% конверсия линалоола) [42]. Процесс изомеризации можно проводить с использованием в качестве катализаторов аммонийных солей молибденовой или ванадиевой кислот или самих этих кислот (150—170 °С) [43], при этом конверсия линалоола достигает 66,8—70% при селективности образования суммы гераниола и нерола 90,7—91,8%. В реакционную смесь предлагается дополнительно вводить борную кислоту в количестве 3,6—4,8% от массы линалоола [43]. По-видимому, образующиеся первичные спирты взаимодействуют с борной кислотой, образуя боратный эфир, и таким образом выводятся из сферы реакции.

В патенте [44] в качестве исходного реагента использовали предварительно синтезированный линалилборат (140—180 °С), максимальное содержание

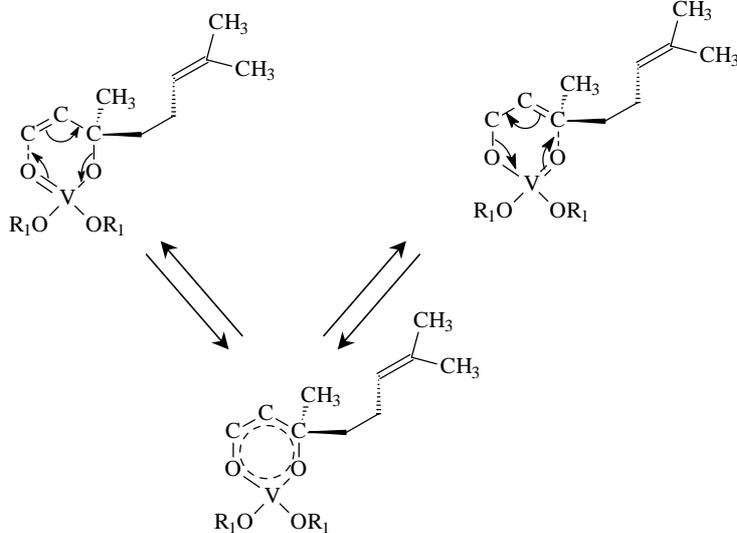
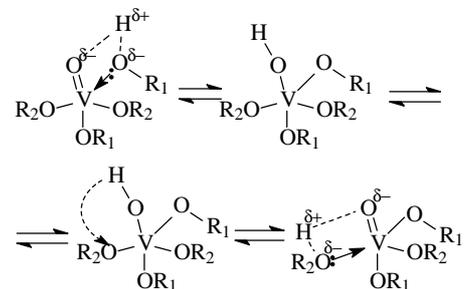


Схема 8

гераниола и нерола в реакционной смеси составило 72,4%. Авторы работы [45] в качестве катализаторов реакции изомеризации третичных пропаргильных спиртов предлагают использовать полимерные органо-силлиланаты, устойчивые к гидрогенизации в отличие от мономерных эфиров ванадиевой кислоты. В работе предложено два способа синтеза таких катализаторов — на основе дифенилдихлорсилана и ванадата натрия либо дифенилсиландиола и пентаоксида диванадия. В патенте [46] подобные катализаторы применены для изомеризации линалоола. В качестве катализатора была использована смесь из двух компонентов — триэтаноламинортованадата и дифенилдихлорсилана (130—170 °С, в атмосфере азота), максимальная конверсия составила 43,5% (2 ч, 160 °С), а максимальная селективность — 85,9%. В работе [47] предлагается в качестве катализаторов использовать ванадиевые эфиры общей формулы $(RO)_3V=O$. При использовании тетрагидролиналилортованадата в качестве катализатора была достигнута селективность выхода целевых продуктов 85% при конверсии линалоола 30% (1,5 ч, 160 °С). Авторы полагают, что каталитически активной является мономерная частица ванадия. Молекулы третичного спирта и ванадата образуют циклическое соединение, причем внутри цикла происходит процесс перераспределения электронной плотности с разрывом старых и образованием новых связей (схема 8). Последней является стадия отщепления первичного спирта и образование исходной молекулы катализатора.

В работе [48] предложена новая высокоэффективная каталитическая система на основе $(RO)_3V=O$ и тетрабутиламмоний гидроксида для изомеризации линалоола в гераниол и нерол. По данным авторов суммарная селективность образования гераниола и нерола сохраняется постоянной в температурном интервале 140—220 °С, из чего они делают вывод о целесообразности существенного повышения температуры по сравнению с традиционными условиями проведения реакции для существенного сокращения времени ее протекания. Степень конверсии линалоола составляет 40%, что близко к термодинамически равновесному составу смеси линалоол—гераниол—нерол. Авторами [48] предложен следующий механизм активации реагентов:



Линалоол входит в координационную сферу ванадия в результате реакции перэтерификации. Этот процесс может протекать через образование промежуточного 5-координированного комплекса ванадия и завершается элиминированием одной молекулы спирта.

В случае первичных спиртов — гераниола и нерола скорость их присоединения не должна зависеть от ориентации удаленных заместителей при $C=C$ связи ($k_{-1} = k_{-2}$). Для третичного спирта — линалоола большое значение должен иметь стерический фактор, поскольку для вхождения в координационную сферу ванадия нужна определенная конформация молекулы линалоола (оптимальная ориентация объемных заместителей при третичном атоме углерода). Авторы полагают, что именно это является причиной более низкой скорости превращения линалоола по сравнению с гераниолом (неролом).

Синтез душистых веществ на основе продуктов окисления α -пинена

Еще одно перспективное направление переработки скипидара — окисление α -пинена, эта реакция издавна привлекает внимание химиков всего мира. Первые работы по этому вопросу были опубликованы более 150 лет назад. Окисление α -пинена может происходить как с сохранением углеродного скелета, так и с разрушением бициклической системы. Молекула α -пинена содержит несколько реакционноспособных групп и может окисляться в различных направлениях в зависимости от условий проведения реакции и используемых реагентов.

Продукты окисления α -пинена находят разнообразное техническое применение, а индивидуальные кислородные производные α -пинена используются для тонкого органического синтеза.

Одним из способов получения ценных душистых веществ на основе α -пинена является раскрытие четырехчленного пинанового цикла в молекулах продуктов его окисления, которое может осуществляться термически [49, 50] или с помощью катализаторов кислотного-основного действия [49]. Раскрытие четырехчленного цикла в молекуле вербенола может стать перспективным методом получения таких ценных веществ как цитраль и ментол. В настоящее время в отечественной промышленности цитраль выделяют из эфирных масел (лемонграссового, кубебы), а также синтезируют из химического сырья. В течение многих

лет цитраль производят из кориандрового масла окислением содержащегося в масле линалоола [51]. За рубежом для получения цитраля используют пинены, содержащиеся в скипидаре, через образующиеся из них мирцен или линалоол. Поскольку потребность в цитрале существенно превышает его природные запасы, необходим его промышленный синтез. Создание и освоение новых технологий синтеза цитраля возможно либо на основе соединений C_2-C_5 , выпускаемых промышленностью основного органического синтеза, либо на основе природных монотерпеновых соединений C_{10} . Существующие промышленные способы получения цитраля на базе нефтехимического сырья (ацетилен или пренола) имеют в своей основе многостадийные синтезы с постепенным наращиванием углеродной цепи и достаточно сложными перегруппировками [51–54]. Существующие способы получения ментола основаны на использовании в качестве исходных веществ 3-карена или β -пинена [51], в связи с чем они не могут быть применены в России, так как в отечественном скипидаре содержание данных веществ очень мало (2–3%). Кроме того, данные способы многостадийны, что снижает селективность процесса.

Стехиометрическое окисление α -пинена

Некоторые окислители реагируют по двойной связи α -пинена, а другие атакуют углеродные атомы, расположенные в α -положении к двойной связи (схема 9). Так, например, органические надкислоты при низкой температуре окисляют α -пинен по двойной связи, в результате чего образуется эпоксид α -пинена [55]. $KMnO_4$ при низкой температуре окисляет α -пинен с образованием 2-гидроксипинанона-3 [56], в этом случае окисление также происходит по двойной связи. SeO_2 окисляет метильную группу в молекуле α -пинена, образуя миртенол и миртеналь [57]. Хромовая кислота в ледяной уксусной кислоте [58] или в уксусном ангидриде [59] вызывает окисление метиленовой группы с образованием вербенона и вербенола. Тетраацетат свинца окисляет α -пинен с образованием ацетата пинен-3-ола-2 [60], то есть окисление сопровождается аллильной перегруппировкой.

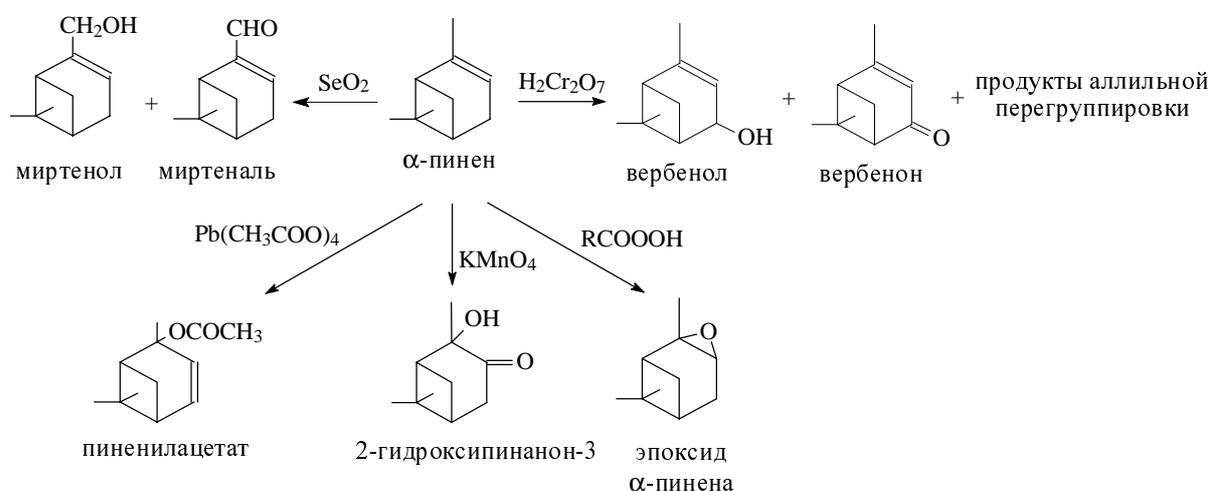


Схема 9

Автоокисление α -пинена

Окисление α -пинена молекулярным кислородом является реакцией автоокисления [61] и протекает через образование перекисных радикалов, которые в ходе реакции превращаются в гидропероксид, эпоксид α -пинена, карбонильные соединения, спирты, кислоты [62]. Процесс начинается с образования свободных радикалов в результате отрыва водорода от атомов углерода, находящихся в α -положении к двойной связи. Кислород присоединяется, как правило, только по С—Н-связям с образованием гидроперекисей типа R—OOH [63], причем образование перекисей имеет цепной характер.

Продукт окисления α -пинена представляет собой сложную смесь веществ, из которой были выделены и охарактеризованы: *транс*-вербенон, вербенон, миртенон, миртеналь, пинокарвеол, пинокарван, *цис*- и *транс*-пинен-3-олы-2, эпоксид α -пинена, вербенон, соберол, карвеол, камфоленовый альдегид [64–65]. Три последние соединения образуются, вероятно, в результате превращения эпоксида α -пинена, а вербенон — за счет дегидратации вербенола и пинен-3-олов-2 (схема 10).

Условия окисления α -пинена и разложения гидропероксидов оказывают довольно существенное влияние на состав полученных продуктов. Термическое разложение гидропероксидов приводит преимущественно к вербенону и вербенолу. В присутствии кислот получают главным образом кетоны; обработка гидропероксидов щелочью приводит к спиртам [66]. Так например, вербенон и вербенон могут быть получены автоокислением α -пинена с последующим разложением в присутствии гидроксида натрия [67]; а последующее восстановление продуктов окисления α -пинена сульфидом натрия дает преимущественно вербенон и эпоксид α -пинена [64]. При действии $KMnO_4$ образуются спирты, кетоны, кислоты. Установлено [68], что при повышении температуры более 80 °С усиливается смолообразование и снижается содержание целевых продуктов вербенола и вербенона.

Ингибиторами автоокисления α -пинена являются амины и фенолы [69], которые взаимодействуют со свободными радикалами с образованием устойчивых продуктов [62]. Окислению α -пинена препятствуют также некоторые вещества с развитой поверхностью: мелкопористый силикагель, глины и окислы металлов. В этом случае ингибирующее действие, по-видимому, связано с гибелью радикалов на поверхности [70].

Жидкофазное окисление углеводородов кислородом или воздухом, в том числе и α -пинена, протекает по сложному свободно-радикальному механизму, включающему в себя множество элементарных реакций. Одна из особенностей этого механизма — появление индукционного периода в начале процесса, в течение которого скорость окисления мала. Для сокращения индукционного периода необходимо увеличить концентрацию свободных радикалов. С этой целью применяют тетрафенилбутан или азо-бис-изобутиронитрил [71], различные виды радиации [72] или газы, такие как диоксид азота, хлор или озон [62, 73, 74].

Известен также ряд способов окисления α -пинена молекулярным кислородом или воздухом в присутствии катализаторов окисления. Как было сказано вы-

ше, процесс протекает по свободно-радикальному механизму с образованием промежуточного продукта гидропероксида α -пинена, который разлагается на катализаторе с образованием вербенола, эпоксида α -пинена, вербенона и ряда побочных продуктов.

В качестве катализаторов используют кобальт [75], $PdCl_2/CuCl_2$ [76, 77], Co/C , в том числе и модифицированный солями меди [78], а также Pd/C с добавлением в качестве активаторов солей Co , Mn , Bi , Cd , Zn [79], соли Co , Cr и Cu [80–82], комплексы Ru и Co на цеолитах [83]. Окислению α -пинена способствует присутствие окислов и солей некоторых металлов переменной валентности [84], причем активность катализаторов убывает в следующем ряду: стеарат $Co >$ стеарат $Mn >$ бутират $Mn >$ бутират $Co >$ ацетат $Co >$ $KMnO_4 >$ стеараты Fe и $Pb >$ $MnO_2 >$ бутират Pb [84].

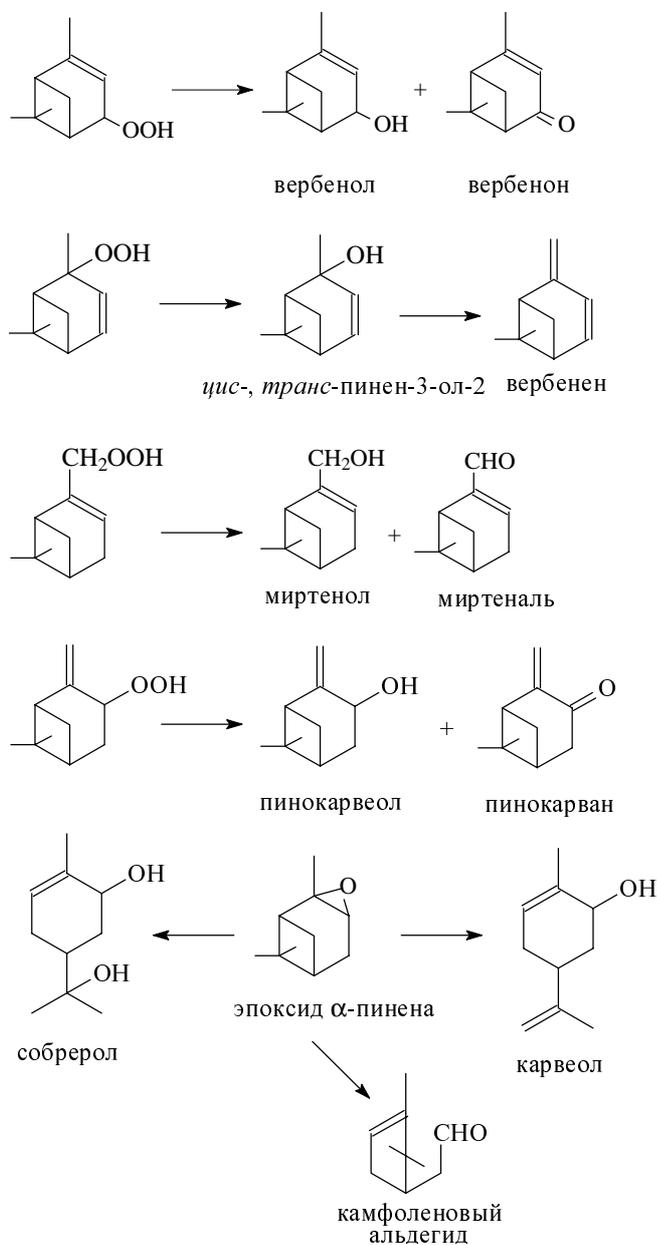


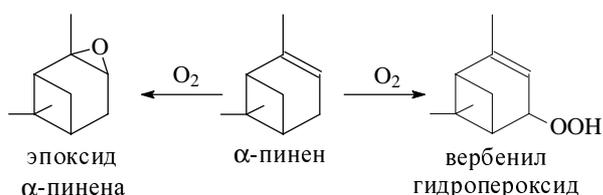
Схема 10

Наиболее подробно изучено влияние катализаторов на выход вербенона. При окислении α -пинена без катализаторов выход вербенона составляет ~ 10% [65], в присутствии V_2O_5 — 15% [85], в присутствии CrO_3 — 30% [86], в присутствии фталоцианина Fe — 40% [87], в присутствии солей Co — 70% [81]. Фталоцианины Co, Fe и Ni катализируют окисление α -пинена с образованием 10÷25% вербенона и 1÷3% пинанолгидрата [88]. Окисление α -пинена воздухом в среде органического растворителя в присутствии водных растворов хлоридов Pd, Cu и Li в соотношении 1 : 4 : 20 позволяет повысить степень превращения α -пинена при одновременном получении вербенона и вербенола [76].

Для окисления бициклических монотерпенов, таких как α -пинен, β -пинен и камфен, используют пероксид водорода в качестве источника кислорода. При окислении α -пинена с использованием H_2O_2 в присутствии катализатора (ацетата Pd в растворе уксусной кислоты) была получена смесь продуктов и лишь следы продуктов аллильного окисления [77]. Также было выяснено, что добавление каталитических количеств бензохинона в систему положительно влияет на стабильность катализатора. Известен способ получения эпоксида α -пинена и камфоленового альдегида окислением α -пинена органическими гидропероксидами в присутствии мезопористого твердого катализатора МСМ-41 [89]. Также известны методы получения эпоксида α -пинена (селективность 55%) окислением α -пинена иодоксибензолом в присутствии комплексов Mn(III) [90] и вербенона (селективность 60%) окислением α -пинена трет-бутилгидропероксидом в присутствии смешанных кремний-титан-оксидных гелей [91].

Существенным недостатком известных процессов автоокисления α -пинена является образование нестабильных перекисных соединений, распад которых приводит к образованию большого количества побочных продуктов. Тем не менее использование в качестве окислителя кислорода наиболее перспективно с точки зрения экологии.

Известен также способ получения вербенола и эпоксида α -пинена, включающий стадию жидкофазного окисления α -пинена молекулярным кислородом с последующим гидрированием образующегося вербенилгидропероксида в вербенол на катализаторе Pd/C. Селективность образования эпоксида α -пинена составила 30%, а вербенилгидропероксида — 43% при $T = 100^\circ C$, $P_{O_2} = 4$ атм и количестве поглощенного кислорода 0,08 моль O_2 /моль α -пинена [92]:

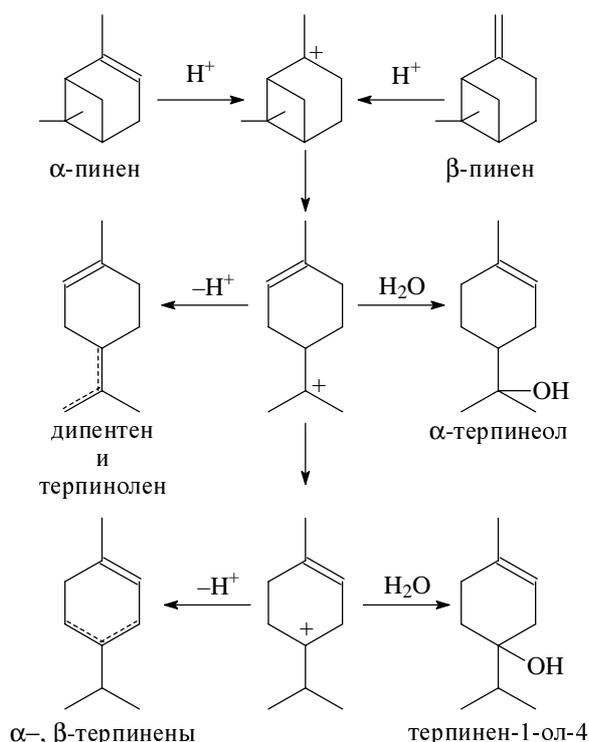


Кроме того, были изучены кинетические закономерности протекания реакции жидкофазного окисления α -пинена молекулярным кислородом [92]. Найдено, что при низких конверсиях α -пинена (0,02—0,08 моль O_2 /моль α -пинена) процесс протекает селективно с образованием в качестве главных продук-

тов эпоксида α -пинена и вербенилгидропероксида. Также показано, что образование вербенилгидропероксида и эпоксида α -пинена идут двумя параллельными путями, причем соотношение продуктов слабо зависит от температуры реакции, давления кислорода и степени конверсии α -пинена.

Дециклизация продуктов окисления α -пинена

Размыкание 4-членного кольца пиненов кислотами известно давно [93, 94], в 1947 г. Мозером был четко установлен его механизм [95]. В присутствии протона молекула α -пинена (или β -пинена) образует карбониевый ион, который изомеризуется с последующим превращением образующихся карбониевых ионов в непредельные терпеновые углеводороды, либо в непредельные терпеновые спирты:



Дециклизация вербенолов (схема 11) протекает так же, как и дециклизация α -пинена, при этом образуются α - и β -8-оксифелландрены, n -ментен-1-диол-3,8 и диол-5,8 [49]. 8-Оксифелландрены могут быть превращены в дигидротерпинеол, а также в 8-окси- n -цимол, а диолы — в n -ментандиол-3,8 (ментогликоли), последние дают циклические ацетали, представляющие интерес для парфюмерии. Реакцией с уксусным ангидридом из этих диолов получают ацетаты изопулеголов, от которых можно перейти к ментолам, можно также окислить эти диолы в 8-оксиментон, который дегидратируют в пулегон и гидрируют в ментолы.

Возможность термической изомеризации терпенов ряда 2,6,6-триметилбицикло[1,3,3]гептана в ациклические соединения была открыта Б.А. Арбузовым на примере α -пинена [96]. Впоследствии было показано, что к подобным превращениям способны и другие углеводороды, кислородные и азотистые соединения указанной структуры. Гидроксильные, карбонильные

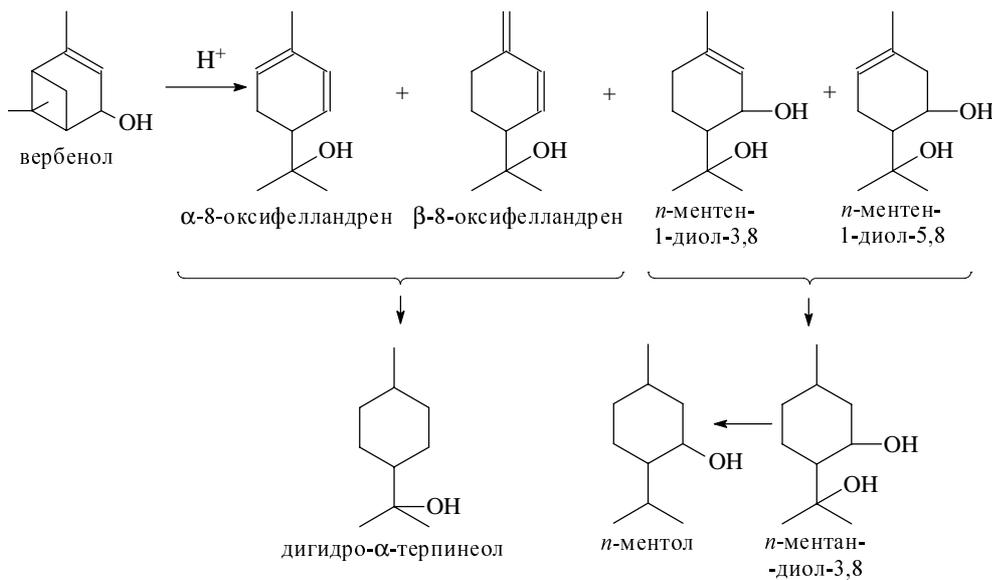


Схема 11

и аминокислотные производные α -пинена и их гомологи подвергаются высокотемпературной изомеризации подобно углеводородам. Расщепление бициклических производных α -пинена происходит легче, чем производных пинана. Ненасыщенные соединения изомеризуются уже при температуре 200–270 °С, тогда как для пиролиза насыщенных соединений требуется более высокая температура (400–825 °С).

Состав продуктов пиролиза зависит от структуры исходного вещества и от условий реакции [97]. При температуре 200–270 °С производные α -пинена превращаются в моноциклические соединения, имеющие в большинстве случаев структуру *n*-ментадиена, алифатические соединения в этих условиях практически не образуются. В продуктах изомеризации производных α -пинена при температуре ~ 400 °С содержатся

наряду с производными *n*-ментадиена соединения, имеющие структуру аллооцимена. Последовательность образования моноциклических и алифатических продуктов пиролиза не изучалась. В некоторых случаях, по-видимому, моноциклические соединения являются промежуточными продуктами. Так, изопиперитенол, продукт пиролиза вербенола, при температуре ~ 400 °С изомеризуется в цитраль [98]. Содержание спирта в продуктах пиролиза вербенола, полученных при 250 °С, значительно выше, чем в пиролизате, полученном при 400 °С

[98]. Механизм пиролиза α -пинена, объясняющий образование всех найденных соединений, предложен Барвеллом [99] и подтвержден изучением кинетических закономерностей и стереохимии пиролиза α -пинена [100]. Данный механизм предполагает образование бирадикала в качестве первичного промежуточного продукта, последующая перегруппировка электронной плотности в котором приводит к образованию устойчивых конечных продуктов.

Пиролиз вербенола (250±400 °С) приводит к образованию изопиперитенола и лимоненола и различных алифатических продуктов: цитраля, α - и β -псевдотагетонов, а также псевдоциклоцитраля (схема 12).

Согласно патентным данным [98] цитраль образуется только в случае газофазного пиролиза при 400 °С.

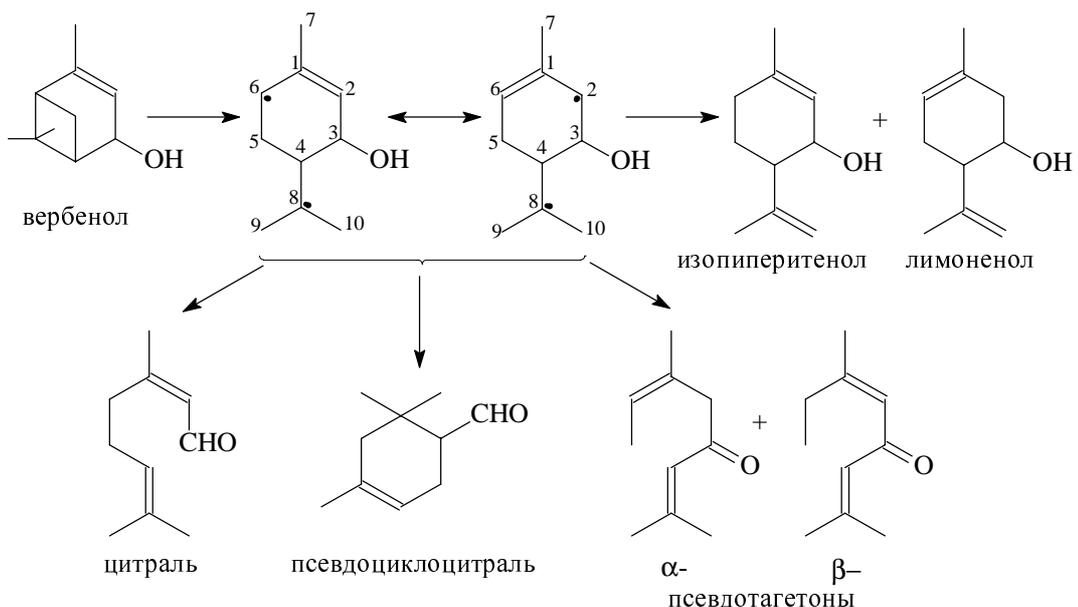


Схема 12

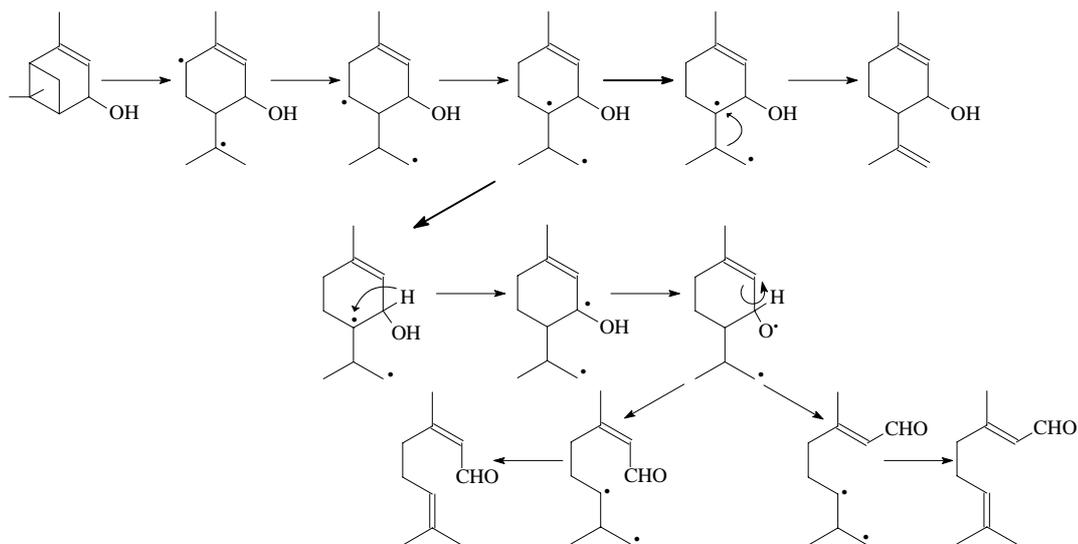
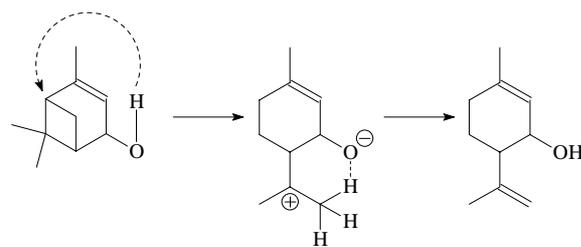


Схема 13

В работе [101] были изучены кинетические закономерности термической изомеризации вербенола в жидкофазном и парофазном режимах. Найдено, что в данных реакционных условиях ($T = 460\div 600\text{ }^\circ\text{C}$ и время контакта $\tau \approx 10^{-3}$ мин в газофазном режиме; $T = 200\div 350\text{ }^\circ\text{C}$ и $\tau = 10\div 80$ мин — в жидкофазном) образование изопиперитенола и изомеров цитраля в газовой фазе, также как образование изопиперитенола и углеводов в жидкой фазе протекает по параллельным маршрутам. Предложены механизмы реакции [101]: в газофазном режиме реакция протекает через образование бирадикала с последующим перераспределением в нем электронной плотности с образованием

стабильных продуктов реакции (схема 13).

В жидкофазном режиме изомеризация протекает через поляризацию молекулы вербенола и миграцию протона:



Известны также способы раскрытия 4-членного цикла в молекуле вербенола под действием N-бромсукцинимид и ацетона в тетрачлорметане (схема 14, I) [102], а в молекуле вербенона — нагреванием с *n*-толуилсульфокислотой в смеси уксусной кислоты и уксусного ангидрида (схема 14, II) [103] и при помощи сложного реагента $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2 / \text{Zn}(\text{OAc})_2 / \text{Ac}_2\text{O}$ (схема 14, III) [104].

Таким образом, каталитическая переработка α -пинена открывает широкие возможности синтеза различных ценных душистых веществ, лекарственных препаратов, а также пищевых добавок, которые представляют значительный коммерческий интерес.

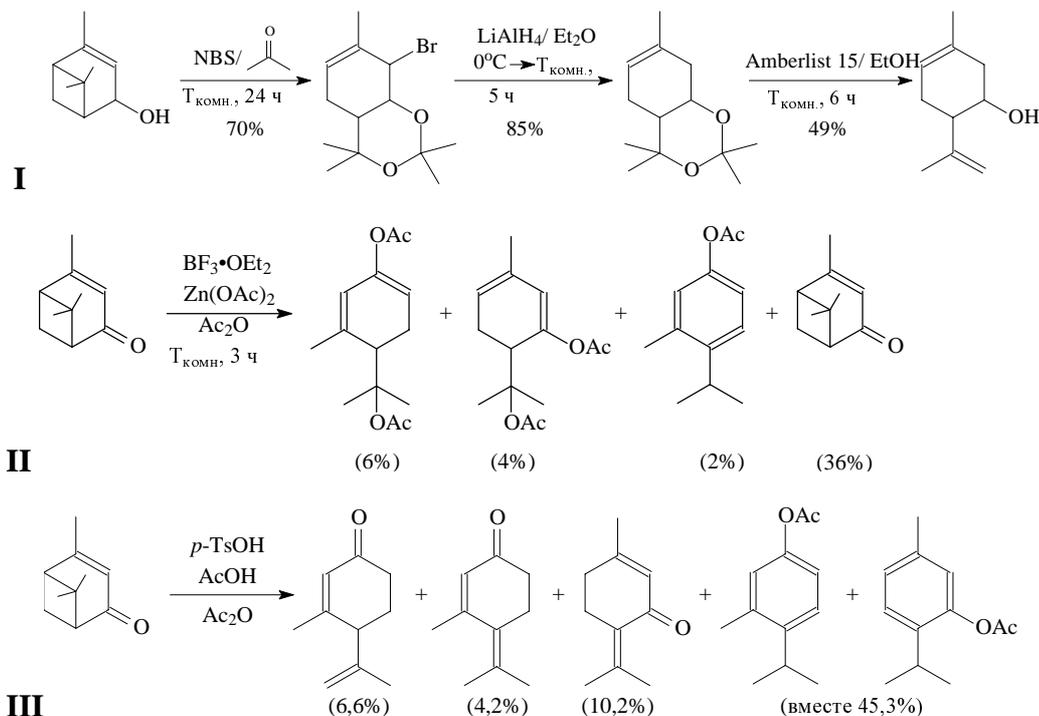


Схема 14

ЛИТЕРАТУРА

1. *Осадчий С.А., Толстиков Г.А.* Химия в интересах устойчивого развития, 1997, № 5, с. 79—93.
2. *Зандерманн В.* Природные смолы, скипидары, талловое масло. М.: Лег. пром., 1964, с. 11.
3. *Bauer K., Garbe D., Surburg H.* Common Fragrance and Flavor Materials. New York: Wiley, 1997.
4. *Ohloff G.* Scent and Fragrances. The Fascination of Odors and their Chemical Perspectives. Berlin—Heidelberg: Springer-Verlag, 1994, p. 93.
5. *Шулов Л.М., Хейфиц Л.А.* Душистые вещества и полупродукты парфюмерно-косметического производства. М.: Агропромиздат, 1990, с. 26.
6. *Mitoun H.* *Chimia*, 1996, v. 50, p. 620—625.
7. *Юрьев В.П., Гайлюнас И.А., Исаева З.Г., Толстиков Г.А.* Изв. АН СССР. Сер. хим., 1974, № 3—4, с. 919.
8. *Исагуляни В.И.* Синтетические душистые вещества. Ереван: Изд. АН АрмССР, 1946, с. 157—164.
9. *Schmidt-Renner W.* *Mitteilungsblatt Chemische Gesellschaft der DDR*, 1986, Bd. 33, № 8, S. 175—180.
10. *Somogyi L.P., Janshekar H., Takei N.* Aroma Chemicals and the Flavor and Fragrance Industry. CEN Product Review. SRI International, 1998.
11. *Brose Th., Pritzkow W., Thomas G. J.* *Prakt. Chem.*, 1992, v. 334, p. 403—409.
12. *Cocker W., Shannon P.V.R., Staniland P.A.* *J. Chem. Soc. (C)*, 1966, p. 41—47.
13. *Fisher G.S., Stinson J.S., Moore R.N., Goldblatt L.A.* *Ind. Eng. Chem.*, 1955, v. 47, № 7, p. 1368—1373.
14. Пат. док. № 127559, Польша, 1986.
15. *Терешко А.Б., Басалаева Л.И., Козлов Н.Г., Тарасевич В.А.* Ж. орг. химии, 1996, т. 32, вып. 6, с. 823—827.
16. *Xu Zh., Zhiang J., Jiang Yu., Huang H.* Цзилинь дасюэ цзыжань кэсюэ сюэбао, 1991, № 1, с. 73—76, (по реферату РЖХим., 1991, 17 Е 48).
17. *Ko S.-H., Chou T.-Ch.* *Can. J. Chem. Eng.*, 1994, v. 72, № 5, p. 862—873.
18. Патент США № 4018842, 1977.
19. *Serchelli R., Ferreira A.L.B., Bartistella L.H.B., Schuchardt U.* *J. Agric. Food Chem.*, 1997, v. 45, p. 1361—1364.
20. Патент США № 4310714, 1982.
21. *Brown J.M., Derome A.E., Hughes G.D., Monaghan P.K.* *Aust. J. Chem.*, 1992, v. 45, № 1, p. 143—153.
22. *Ильина И.И., Симакова И.Л., Семиколонов В.А.* Кинетика и катализ, 2002, т. 43, № 5, с. 691—698.
23. *Valente A.A., Vital J.* EUROACAT-II: Congr. Maastricht, 3—8 Sept. 1995, Book Abstr., p. 104.
24. *Valente A.A., Vital J., Ramos A.M., Silva I.F.* EUROACAT-III: 3rd Eur. Congr. Catal. Krakow, Aug. 31st Sept. 6th, 1997, Book Abstr., v. 1, p. 219.
25. *Рахимов А.И.* Химия и технология органических перекисных соединений. М.: Химия, 1979, с. 9—53.
26. *Хавкинс Э.Дж.Э.* Органические перекиси, их получение и реакции. М.: Химия, 1964, с. 75—76.
27. *Карножицкий В.* Органические перекиси. М.: Иностран. лит., 1961, с. 26—27.
28. *Fisher G.S., Stinson J.S., Goldblatt L.A.* *J. Am. Chem. Soc.*, 1953, v. 75, p. 3675—3679.
29. *Ильина И.И., Симакова И.Л., Семиколонов В.А.* Кинетика и катализ, 2001, т. 42, № 1, с. 48—57.
30. *Колобкова Е.А., Тамм Л.А., Тришин Ю.Г.* II Совещ. «Лесохимия и органический синтез». Сыктывкар, 1—4 окт. 1996, тез. докл., с. 16.
31. *Тришин Ю.Г., Тамм Л.А., Колобкова Е.А.* Ж. общей химии, 1996, т. 66, вып. 6, с. 1047—1048.
32. *Тришин Ю.Г., Тамм Л.А., Колобкова Е.А., Кузьмин А.К.* Там же, 1997, т. 67, вып. 11, с. 1869—1875.
33. *Шутикова Л.А., Черкаев В.Г., Ержанова М.С., Алифанова А.В.* Масло-жир. пром-сть, 1973, № 8, с. 23—25.
34. Патент СССР № 340648, 1972.
35. *Ильина И.И., Симакова И.Л., Семиколонов В.А.* Кинетика и катализ, 2002, т. 43, № 5, с. 699—703.
36. *Coxon J.M., Garland R.P., Hartshorn M.P.* *Aust. J. Chem.*, 1972, v. 25, p. 353—360.
37. *Ohloff G., Klein E.* *Tetrahedron*, 1962, v. 18, p. 37—42.
38. *Черкаев В.Г.* Тр. ВНИИСНДВ. М.: Пищепром, 1965, с. 96—103.
39. Патент США № 3240821, 1966.
40. *Колобкова Е.А., Тамм Л.А., Тришин Ю.Г.* II Совещ. «Лесохимия и органический синтез», Сыктывкар, 1—4 окт. 1996, тез. докл., с. 15.
41. *Semikolenov V.A., Ilyna I.I., Simakova I.L.* *Applied Catalysis A: General*, 2001, № 211, p. 91—107.
42. Патент США № 3925485, 1975.
43. Авт. свид. СССР № 1696420, 1987.
44. Патент США № 4254291, 1981.
45. *Erman M.B., Aul'chenko I.S., Kheifits L.A., et al.* *Tetrahedron Lett.*, 1976, № 34, p. 2981—2984.
46. Патент ЧССР № 267946, 1990.
47. *Chabardes P., Kuntz E., Varagant J.* *Tetrahedron*, 1977, v. 33, p. 1775—1783.
48. *Semikolenov V.A., Ilyna I.I., Maksimovskaya R.I.* *J. of Mol. Catal. A: Chemical*, 2003, № 204—205, p. 201—210.
49. *Нав И.Р.* Успехи химии, 1968, т. 37, с. 1815—1834.
50. Патент Великобритании № 755667, 1960.
51. *Братусь И.Н.* Химия душистых веществ. М.: Агропромиздат, 1992.
52. *Одяков В.Ф., Матвеев К.И.* Химия в интересах устойчивого развития, 2001, № 9, с. 503—517.
53. *Станкевич В.К., Трофимов Б.А.* Хим. пром-сть, 1999, № 9, с. 585—590.
54. *Мурзин Д.Ю.* Там же, 2000, т. 1933, № 3, с. 21—28.
55. *Prilezhaev N.* *Ber.*, 1960, №93, S. 2485.
56. *Schmidt H.* *Ibid.*, 1960, №93, S. 2485.
57. *Препаративная органическая химия.* М.—Л.: Госхимиздат, 1964, 704 с.
58. *Kahneman M., Vavon M.* *Bull. Soc. Chim.*, 1933, № 53, p. 1167.
59. *Treibs W., Schmidt H.* *Ber.*, 1928, № 61, p. 459.
60. *Whitham G. H.* *J. Chem. Soc.*, 1961, p. 2232.
61. *Поддубная С. С.* Автореф. дис....канд. хим. наук. М., 1970, 14 с.
62. *Эмануэль Н. М., Денисов Е. Т., Майзус З. К.* Цепные реакции окисления углеводородов в жидкой фазе. М., 1965, 376 с.
63. *Вопросы химической кинетики, катализа и реакционной способности.* Изд-во АН СССР, 1955.
64. *Moore R. N., Golumbic C., Fischer G. S.* *J. Am. Chem. Soc.*, 1956, № 78, p. 1173.
65. Патент США № 2911442, 1959.
66. *Паташов В. П., Савиных В. И., Кушир С. Р., Лукоянов В. П.* Изв. Вузов. Лес. Ж., 1999, № 5, с. 74—82.
67. *Encinar J. M., Beltran F.J.* *J. Chem. Tech. Biotechnol.*, 1994, 61, p. 359—365.
68. *Черкаев В. Г., Красева В. Н., Поддубная С. С. и др.* Тр. ВНИИСНДВ, М.: Пищевая пром-сть, 1968, вып. VIII, с. 190—234.
69. *Новикова Е. Н.* Ж. орган. химии, 1958, № 28, с. 1993.
70. *Новикова Е. Н.* Доклады АН БССР, 1958, № 2, с. 416.

71. *Bickel A.F., Kooyman E.C.* J. Chem. Soc., 1957, № 166, p. 2217–2221.
72. *Bateman L., Gec G.* Trans. Faraday Soc., 1951, № 47, p. 155–164.
73. *Encinar J.M., Beltran F.J., Frades J.M.* Chem. Eng. Technol., 1993, № 16, p. 68–74.
74. *Encinar J.M., Beltran F.J., Frades J.M.* Chem. Eng. Technol., 1994, № 17, p. 187–194.
75. *Martinez de la Cuesta P. J., Martinez E. R., Medina A. J., Carillo A. S.* Afinidad, 1988, v. 45, № 418, p. 523–528.
76. Патент Болгарии № 36695, 1985.
77. *Gusevskaya E., Robles-Dutenhefner P. A., Ferreira V. M.* Applied Catalysis A: General, 1998, № 174, p. 177–186.
78. Pat. CSFR № 270180, 1991.
79. Pat. CSFR № 270181, 1991.
80. *Rothenberg G., Yatziv Y., Sasson Y.* Tetrahedron, 1998, № 54, p. 593.
81. *Lajunen M., Koskinen A.M.P.* Tetrahedron Lett., 1994, № 35, p. 4461.
82. *Silva M.J., Robles-Dutenhefner P.A., Menini L., Gusevskaya E.V.* J. Mol. Catal. A: Chemical, 2003, № 201, p. 71–77.
83. *Joseph T., Sawant D.P., Gopinath C.G., Halligudi S.B.* J. Mol. Catal. A: Chemical, 2002, № 184, p. 289–299.
84. *Ерофеев Б. В., Чирко А. И.* Уч. зап. Белорусского университета, сер. хим., 1955, № 24, с. 3.
85. *Retamar J. A., Mazzola E. B.* Rev. Fac. Ing. Quim. Univ. Litoral. Santa Fe Arg., 1962, № 31, p. 59.
86. *Badoche M.* Bull. Soc. Chim., 1953, p. 764.
87. *Dupont G.* Ibid., 1938, № 15, p. 838.
88. *Paquot C.* Compt. rend., 1942, № 214, p. 173–175.
89. Европейский патент № 1172142, 2002.
90. *Games M.F.T., Antures O.A.C.* Catal. Lett., 1996, № 42, p. 213.
91. *McMorn P., Roberts G., Hutchings G.J.* Ibid., 2000, № 67, p. 203–206.
92. *Ancel J.E., Maksimchuk N.V., Simakova I.L., Semikolenov V.A.* Applied Catalysis A: General (in print).
93. *Armstrong H.E., Tilden W.A.* Ber., 1879, № 12, S. 1752.
94. *Wallach O.* Lieb. Ann., 1885, № 239, p. 34.
95. *Moser W.A.* J. Am. Chem. Soc., 1947, № 69, p. 2139.
96. Синтетические продукты из канифоли и скипидара. Горький: Волго-Вятское книжное изд-во, 1970.
97. *Wheeler O.H.* Chem. a. Ind., 1954, p. 1020.
98. Патент США № 2815383, 1957.
99. *Burwell R.L.* J. Am. Chem. Soc., 1951, № 73, p. 4461–4462.
100. *Gajewski J.J., Kuchuk I., Hawkins C., Stine R.* Tetrahedron, 2002, № 52, p. 6943–6950.
101. *Maksimchuk N.V., Simakova I.L., Semikolenov V.A.* Reaction kinetics and catalysis letters, 2004, v. 82, № 1, p. 165–172.
102. *Bulliard M., Balme G., Gore J.* Synthesis, 1998, p. 972–975.
103. *Lander N., Mechoulam R.* J. Chem. Soc., Perkin Trans., 1976, № 1, p. 484.
104. *Kusakari T., Ichiyonagi T., Kosugi H., Kato M.* Tetrahedron: Assymetry, 1999, № 10, p. 339–346.