

УДК 665.948:661.862'027.73

А. А. Сосновская, В. Л. Флейшер

Белорусский государственный технологический университет

**ПОЛУЧЕНИЕ ТЕРПЕНОВЫХ КИСЛОРОДСОДЕРЖАЩИХ СОЕДИНЕНИЙ
ЖИДКОФАЗНЫМ ОКИСЛЕНИЕМ α -ПИНЕНА КИСЛОРОДОМ ВОЗДУХА,
КАТАЛИЗИРУЕМЫМ СИСТЕМОЙ $\text{Co}^{2+} - \text{H}_2\text{O}_2$**

В настоящей статье представлены результаты по применению каталитической системы $\text{Co}^{2+} - \text{H}_2\text{O}_2$ в процессе жидкофазного окисления α -пинена кислородом воздуха. В качестве катализатора применяли стеарат кобальта (II), окислителя – кислород воздуха, соокислителя – водные растворы H_2O_2 концентрацией 14, 18, 22, 35%, соразворителя – ацетонитрил. Условия проведения процесса окисления: количество катализатора (фиксированное) – 0,4 мас. %, соокислителя – 0,18, 0,70, 1,30 и 1,90 мас. % от исходного α -пинена, соразворителя – 0,18 мас. %, расход кислорода воздуха – 10,0–13,3 см³/с, температура процесса – от 60 до 100°C, продолжительность – от 5 до 24 ч. Установлено, что максимальное содержание терпеновых кислородсодержащих соединений (ТКС) (28,36 мас. %) наблюдалось при использовании 18%-ного раствора соокислителя, минимальное (10,19 мас. %) – при использовании 35%-ного раствора. Применение соразворителя в каталитической системе $\text{Co}^{2+} - \text{H}_2\text{O}_2$ (18%-ный раствор) приводило к снижению ТКС в 1,6 раза, а при использовании этой же системы с 35%-ным раствором H_2O_2 содержание увеличивалось в 2,6 раза. С увеличением температуры процесса окисления при использовании каталитической системы $\text{Co}^{2+} - \text{H}_2\text{O}_2$ (18%-ный раствор) снижалось содержание ТКС почти на 5,0 мас. %. В результате окисление α -пинена кислородом воздуха целесообразнее проводить при температуре 70°C, концентрации водного раствора и количестве соокислителя 18% и 0,7 мас. % (от исходного α -пинена) соответственно.

Ключевые слова: α -пинен, окисление, вербенон, вербенон, 2,3-эпоксипинан, пероксид водорода, реагент Фентона, стеарат кобальта (II).

Для цитирования: Сосновская А. А., Флейшер В. Л. Получение терпеновых кислородсодержащих соединений жидкофазным окислением α -пинена кислородом воздуха, катализируемым системой $\text{Co}^{2+} - \text{H}_2\text{O}_2$ // Труды БГТУ. Сер. 2, Химические технологии, биотехнологии, геоэкология, 2021. № 2 (247). С. 60–66.

A. A. Sosnovskaya, V. L. Fleisher

Belarusian State Technological University

**OBTAINING TERPENE OXYGEN-CONTAINING COMPOUNDS
BY LIQUID-PHASE OXIDATION OF α -PINENE
WITH ATMOSPHERIC OXYGEN CATALYZED BY THE $\text{Co}^{2+} - \text{H}_2\text{O}_2$ SYSTEM**

This article presents the results on the application of the $\text{Co}^{2+} - \text{H}_2\text{O}_2$ catalytic system in the process of the liquid-phase oxidation of α -pinene with atmospheric oxygen. Cobalt (II) stearate was used as a catalyst air oxygen was used as an oxidizing agent, aqueous solutions of H_2O_2 with a concentration of 14, 18, 22, 35% were used as a co-oxidant and acetonitrile was used as a co-solvent. Conditions for the oxidation process: the amount of catalyst (fixed) – 0.4 wt. %, co-oxidant – 0.18, 0.70, 1.30 and 1.90 wt. % of the original α -pinene, co-solvent – 0.18 wt. %, air oxygen consumption – 10.0–13.3 cm³/s; process temperature – from 60 to 100°C, duration – from 5 to 24 hours. It was found that the maximum content of terpene oxygen-containing compounds (TOC) (28.36 wt.%) was observed when using an 18% co-oxidant solution, the minimum (10.19 wt.%) – when using a 35% solution. The use of a co-solvent in the $\text{Co}^{2+} - \text{H}_2\text{O}_2$ catalytic system (18% solution) led to a 1.6 times decrease in TOC and when using the system $\text{Co}^{2+} - \text{H}_2\text{O}_2$ (35% solution) the content increased 2.6 times. With an increase in the temperature of the oxidation process using the catalytic system $\text{Co}^{2+} - \text{H}_2\text{O}_2$ (18% solution), the TOC content decreased by almost 5.0 wt. %. As a result, it is more expedient to oxidize α -pinene with atmospheric oxygen at a temperature of 70°C, an aqueous solution concentration and an amount of co-oxidant of 18% and 0.7 wt. % (from the initial α -pinene), respectively.

Key words: α -pinene, oxidation, verbenol, verbenone, 2,3-epoxypinan, hydrogen peroxide, Fenton's reagent, cobalt (II) stearate.

For citation: Sosnovskaya A. A., Fleisher V. L. Obtaining terpene oxygen-containing compounds by liquid-phase oxidation of α -pinene with atmospheric oxygen catalyzed by the $\text{Co}^{2+} - \text{H}_2\text{O}_2$ system. *Proceedings of BSTU, issue 2, Chemical Engineering, Biotechnologies, Geoecology*, 2021, no. 2 (247), pp. 60–66 (In Russian).

Введение. Жидкофазное окисление α -пинена кислородом воздуха с участием и без участия катализатора протекает согласно схеме радикально-цепного механизма с вырожденным разветвлением с образованием таких основных продуктов, как 2,3-эпоксипинан, вербенон, вербенол. Проблематика данного направления исследования заключается в научно-обоснованном выборе эффективного катализатора или каталитической системы, благодаря которым можно получить максимальный выход и содержание терпеновых кислородсодержащих соединений (ТКС). Они применяются в различных отраслях промышленности (фармацевтической, парфюмерной и др.) и являются ценнейшими лесохимическими продуктами. Стоит отметить, что в настоящее время мало внимания уделяется параметрам процесса окисления, поскольку основные исследования направлены на поиск высокоэффективных катализаторов для жидкофазного окисления терпеновых углеводородов, которые хоть и значительно увеличивают содержание ТКС (более 50%), но отличаются высокой стоимостью (например, хлориды палладия, платины, лития и др.).

Известно, что окисление α -пинена без участия катализатора является автоокислением и сопровождается незначительным образованием вербенола и вербенона (2–9%) в пересчете на исходное количество α -пинена [1]. Анализ научной литературы показал [2–7], что использование катализаторов на основе металлов переменной валентности (солей кобальта, никеля, железа, меди и др.) сокращает индукционный период реакции, а следовательно, продолжительность процесса, увеличивает содержание ТКС и конверсию исходного α -пинена. Пиридиновые комплексы металлов переменной валентности (NiBr_2Py_2 , MnCl_2Py_2 , CoCl_2Py_2) в отличие от их солей обладают высокой эффективностью (выход ТКС составляет 25–50%) и позволяют снизить повышенное смолообразование в реакционной смеси.

Известна система (реагент Фентона), в которой пероксид водорода выступает в качестве окислителя, а соли Fe (II) являются катализатором его разложения. При этом окисление углеводородов с использованием каталитической системы $\text{Fe}^{2+} - \text{H}_2\text{O}_2$ [8–13] приводит к целевым кислородсодержащим продуктам с содержанием 68–78%. Однако, на наш взгляд, замена Fe^{2+} в указанной каталитической системе на Co^{2+} будет способствовать более эффективному окислению терпеновых углеводородов и позволит повысить содержание ТКС. Поэтому научный интерес представляло исследование процесса жидкофазного окисления α -пинена кис-

лородом воздуха в присутствии каталитической системы $\text{Co}^{2+} - \text{H}_2\text{O}_2$, что и определило цель дальнейшего исследования.

Основная часть. Объектом исследования являлся α -пинен, выделенный из живичного скипидара высшего сорта, с содержанием основного вещества 98 мас. %.

Окисление проводили в стеклянном реакторе, оснащенном барботажным устройством для подачи воздуха, термометром, делительной воронкой (для дозирования пероксида водорода) и обратным холодильником. Для улавливания легколетучих компонентов реакционной смеси использовали каплеотбойник. Нагрев осуществляли в масляной бане, снабженной контактным термометром с автоматическим терморегулятором. Качественный и количественный состав продуктов реакции осуществляли с помощью газожидкостной хроматографии [14].

На первом этапе исследовали влияние концентрации растворов H_2O_2 на содержание ТКС в реакционной смеси. Окисление проводили при температуре 60–65°C, расходе воздуха 10,0–13,3 см³/с, продолжительности процесса 5 ч. В качестве катализатора выступал стеарат кобальта (II), окислителя – кислород воздуха, соокислителя – водные растворы H_2O_2 с концентрациями 14, 18, 22, 35%. При этом количество катализатора составляло 0,4 мас. % и соокислителя 0,18% от массы исходного α -пинена.

Применение 14%-ного водного раствора соокислителя в смеси со стеаратом кобальта (II) приводило к содержанию ТКС 18,91 мас. %, при конверсии α -пинена – 23,54 мас. % (рис. 1). В случае использования 18%-ного раствора соокислителя в смеси со стеаратом кобальта (II) содержание ТКС составляло 28,36 мас. %, при конверсии α -пинена – 44,35 мас. %.



Рис. 1. Диаграмма зависимости конверсии α -пинена и содержания ТКС от концентрации растворов соокислителя H_2O_2

При использовании растворов соокислителя (H_2O_2) с концентрацией 22 и 35% значения конверсии α -пинена и содержания ТКС оставались невысокими (рис. 1). При концентрации соокислителя 22% конверсия α -пинена и содержание ТКС составляли 17,69 и 13,82 мас. % соответственно, а при концентрации 35% – 11,90 и 10,19 мас. % соответственно.

Стоит отметить, что более высокая каталитическая активность наблюдалась при использовании 18%-ного водного раствора пероксида водорода, поскольку на третьем часу синтеза содержание ТКС составляло более 20 мас. %, в остальных случаях не превышало 10–15 мас. %.

На втором этапе, исходя из зависимости влияния концентрации соразтворителя на содержание ТКС (рис. 1) исследования проводили с использованием 18%-ного и 35%-ного водных растворов соокислителя (H_2O_2). Для оценки влияния параметров процесса окисления (продолжительности, количества соокислителя, температуры и др.) на содержание ТКС было проведена серия из 9 опытов (таблица). На рис. 2 представлена динамика накопления ТКС при окислении α -пинена в течение 24 ч с варьированием количества 35%-ного водного раствора соокислителя 0,7, 1,3 и 1,9 мас. %.

Применение водных растворов соокислителя приводило к более селективному протеканию процесса по отношению к исходному α -пинену. Однако, как видно из рис. 2, с увеличением количества соокислителя от 0,7 до 1,9 мас. % содержание ТКС значительно уменьшается с 11,8 до 0,9 мас. %, что свидетельствует о влиянии количества соокислителя на содержание ТКС. В связи с этим было выдвинуто предположение, что с применением более концентрированных растворов пероксида водорода происходит снижение скорости реакции. Поэтому с увеличением количества соокислителя процесс окис-

ления замедляется, это объясняет низкое содержание ТКС в реакционной смеси.

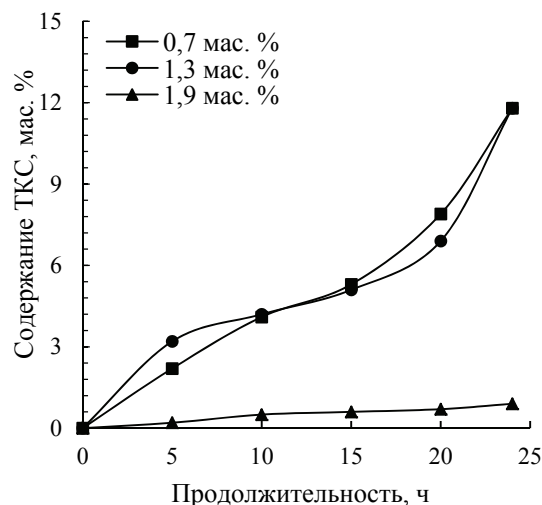


Рис. 2. Динамика накопления ТКС при жидкофазном окислении α -пинена кислородом воздуха в присутствии каталитической системы $Co^{2+} - H_2O_2$ (35%-ный водный раствор)

Для более концентрированных растворов соокислителя (35% и выше) целесообразным является применение соразтворителя для эффективного смешивания α -пинена и пероксида водорода в реакционной смеси.

Использование ацетонитрила в качестве соразтворителя теоретически снижает поверхностное натяжение на границе раздела фаз α -пинен – H_2O_2 , тем самым лучше происходит их взаимодействие, а следовательно, окисление протекает более селективно. Окисление α -пинена кислородом воздуха в присутствии системы катализатор – соокислитель – соразтворитель ($Co^{2+} - H_2O_2$ (35%-ный раствор) – MeCN) проводили в течение 10 ч при температуре 60–65°C (рис. 3). Параметры процесса представлены в таблице.

Параметры процесса жидкофазного окисления α -пинена кислородом воздуха в присутствии каталитической системы $Co^{2+} - H_2O_2$

Номер опыта	Концентрация соокислителя, %	Температура, °C	Масса, мас. % (от исходного α -пинена)		Продолжительность процесса, ч	Масса катализатора, г	Расход воздуха, см ³ /с	Масса α -пинена, г
			соразтворителя	соокислителя				
1	18	60–65	0,18	0,27	5	0,20	10,0–13,3	42,80
2		60–65	–					
3		80–85	–					
4		100–105	–					
5	35	60–65	0,18	0,70	24	0,20	10,0–13,3	42,80
6		–	0,70					
7		–	0,70					
8		–	1,30					
9		–	1,90					

При окислении α -пинена в течение 10 ч без использования ацетонитрила максимальное содержание ТКС составляло 4,10 мас. %, при его использовании – 10,86 мас. %, что в 2,6 раза больше по сравнению с предыдущим. Это свидетельствовало о положительном влиянии (т. е. протекала сольватация) соразворителя на процесс окисления при использовании более концентрированных растворов соокислителя.

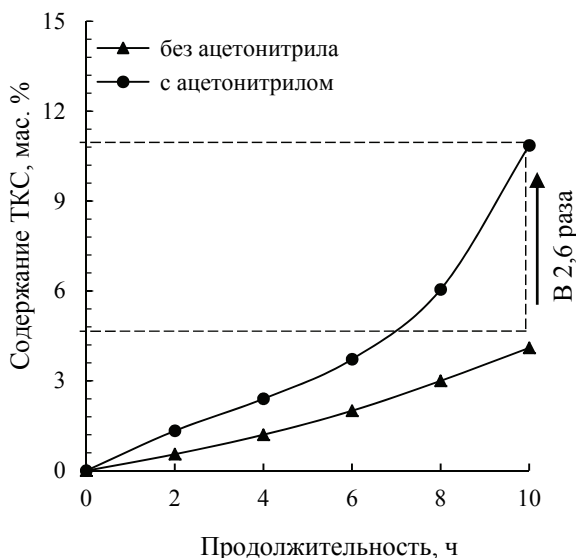


Рис. 3. Динамика накопления ТКС при жидкофазном окислении α -пинена кислородом в присутствии каталитической системы $Co^{2+} - H_2O_2$ (35%-ный водный раствор) – MeCN

На третьем этапе изучено жидкофазное окисление α -пинена кислородом воздуха с использованием 18%-ного водного раствора соокислителя с участием ацетонитрила при температуре 60–65°C и продолжительности процесса 5 ч (параметры процесса приведены в таблице).

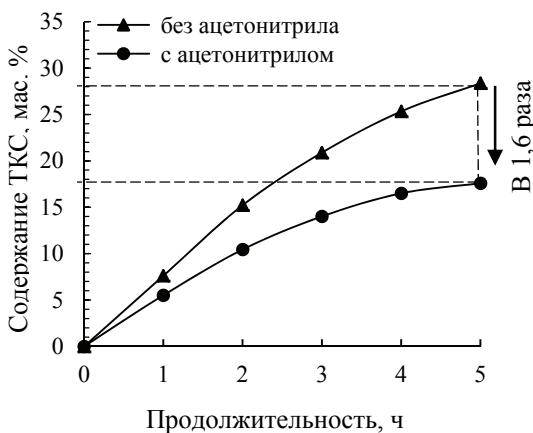


Рис. 4. Динамика накопления ТКС при жидкофазном окислении α -пинена кислородом воздуха в присутствии каталитической системы $Co^{2+} - H_2O_2$ (18%-ный водный раствор) – MeCN

При использовании ацетонитрила содержание ТКС снижалось в 1,6 раза, т. е. практически на 10–11 мас. % согласно хроматографическому анализу. Из этого следует, что целесообразнее использовать соразворитель ацетонитрил только для более концентрированных растворов соокислителя (35% и выше), поскольку для разбавленных его действие замедляет процесс окисления, о чем свидетельствовало снижение содержания ТКС.

Температура процесса жидкофазного окисления α -пинена кислородом воздуха в присутствии системы катализатор – соокислитель ($Co^{2+} - H_2O_2$ (18%-ный раствор)) существенно отражается на содержании ТКС (рис. 5).

При температуре 80°C наблюдалось максимальное содержание ТКС (29,40 мас. %) и конверсия α -пинена (33,74 мас. %).

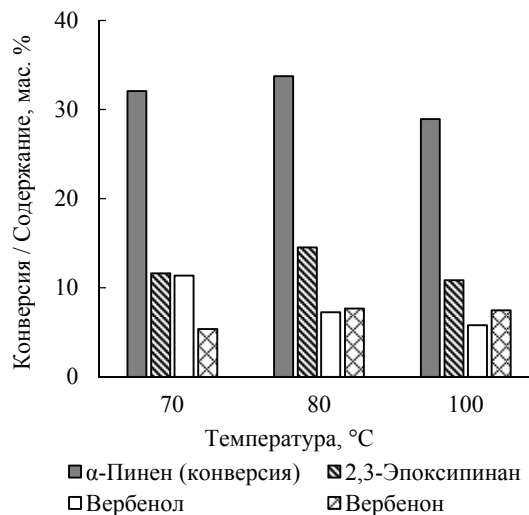


Рис. 5. Динамика накопления ТКС при жидкофазном окислении α -пинена кислородом воздуха в присутствии каталитической системы $Co^{2+} - H_2O_2$ (18%-ный водный раствор) при разных температурах

При выборе параметров процесса окисления α -пинена необходимо учитывать содержание вербенола и вербенона, что в дальнейшем определяет применение целевого продукта, например, в качестве вспенивателя для флотации руды. Анализируя динамику накопления ТКС (рис. 5), максимальное содержание вербенола составляло 11,37 мас. % при 70°C, минимальное (5,8 мас. %) – при 100°C. При этом содержание вербенона составляло 5,37 и 7,47 мас. % соответственно. Следовательно, процесс жидкофазного окисления α -пинена кислородом воздуха в присутствии системы $Co^{2+} - H_2O_2$ (18%-ный водный раствор) целесообразнее проводить при температуре 70°C.

В случае окисления со стеаратом кобальта (II) увеличение температуры процесса

приводило к увеличению содержания ТКС и вместе с этим к увеличению количества полимеров, что снижало выход целевых продуктов. Однако при использовании каталитической системы с участием пероксида водорода при высоких температурах наблюдалось уменьшение содержания ТКС. При низких температурах (менее 70°C) окисление α -пинена протекало более длительно и неселективно. Образование большого количества 2,3-эпоксипинана нежелательно, поскольку при хранении данное соединение превращается в ряд побочных кислородсодержащих продуктов (*транс*-соберол, камфаленовый альдегид и др.), которые затрудняют его дальнейшее применение.

Для оценки целесообразности применения каталитической системы катализатор – соокислитель (Co^{2+} – H_2O_2 (18%-ный водный раствор)) при жидкофазном окислении α -пинена кислородом воздуха проведен сравнительный анализ динамики накопления ТКС с применением данной каталитической системы и отдельных ее компонентов (рис. 6).

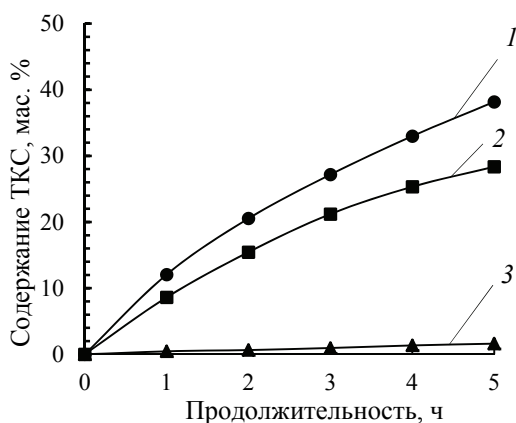


Рис. 6. Динамика накопления ТКС при использовании катализаторов и каталитических систем:

- 1 – стеарат кобальта (II); 2 – стеарат кобальта (II) – H_2O_2 (18%-ный водный раствор);
3 – H_2O_2 (18%-ный водный раствор)

Максимальное содержание ТКС, равное 38,17 мас. % (рис. 6) наблюдалось при использовании катализатора стеарата кобальта (II). При использовании соокислителя H_2O_2 (18%-ный водный раствор) содержание ТКС составляло 1,62 мас. %, а системы Co^{2+} – H_2O_2 (18%-ный водный раствор) приводило к 28,36 мас. %. Анализ полученных результатов показал, что целесообразнее применять стеарат кобальта (II)

без использования соокислителя, поскольку содержание ТКС в 1,35 раза выше, чем при использовании системы катализатор – соокислитель. Можно предположить, что взаимодействие между α -пиненом и H_2O_2 затруднено из-за гетерофазности реакционной массы. При этом использование сорастворителя ацетонитрила не оказало существенного влияния.

Заключение. В результате изучения процесса жидкофазного окисления α -пинена кислородом воздуха в присутствии катализатора на основе кобальта (II), соокислителя (водных растворов пероксида водорода) и сорастворителя (ацетонитрила) были установлены следующие зависимости:

- с увеличением концентрации растворов соокислителя (H_2O_2) от 14 до 35% уменьшалось содержание ТКС с 17,98 до 10,19 мас. %. При этом максимальное содержание ТКС наблюдалось при использовании 18%-ного водного раствора соокислителя (28,36 мас. %). При концентрации 35%-ного раствора соокислителя содержание ТКС было минимальным и составляло 10,19 мас. %;

- с увеличением количества 35%-ного водного раствора соокислителя от 0,7 до 1,9 мас. % процесс окисления замедлялся и уменьшалось содержание ТКС с 11,8 до 0,9 мас. %. При этом оптимальное количество соокислителя составляло 0,7 мас. % от исходного α -пинена;

- использование сорастворителя (MeCN) в присутствии каталитической системы Co^{2+} – H_2O_2 (18%-ный водный раствор) приводило к снижению содержания ТКС в 1,6 раза;

- использование сорастворителя (MeCN) в присутствии каталитической системы Co^{2+} – H_2O_2 (35%-ный водный раствор) приводило к увеличению содержания ТКС в 2,6 раза;

- с увеличением температуры процесса окисления от 70 до 100°C с участием каталитической системы Co^{2+} – H_2O_2 (18%-ный раствор пероксида водорода) уменьшалось содержание ТКС с 28,36 до 24,11 мас. %. При этом процесс окисления целесообразнее проводить при температуре 70°C, поскольку образуется максимальное количество вербенола и вербенона;

- применение стеарата кобальта (II) приводило к более селективному протеканию процесса (содержание ТКС более 38,0 мас. %), чем при использовании каталитической системы стеарат кобальта (II) – H_2O_2 (18%-ный водный раствор), когда содержание не превышало 28,0 мас. %.

Список литературы

1. Максимчук Н. В. Разработка экологически чистых способов получения душистых веществ на основе α -пинена: автореф. дис. ... канд. техн. наук. Новосибирск, 2006. 17 с.
2. Кислицин А. Н., Клабукова И. Н., Трофимов А. Н. О химизме жидкофазного окисления α -пинена кислородом воздуха // Химия раст. сырья. 2004. № 3. С. 109–116.

3. Кислицин А. Н., Клабукова И. Н., Трофимов А. Н. Исследование процесса жидкофазного иницированного окисления α -пинена кислородом воздуха. Сообщение 1 // Химия раст. сырья. 2003. № 1. С. 53–59.
4. Method of verbenol and verbenone preparation by means of alpha-pinane oxidation: pat. CS 270181 (B1), Int. Cl. PCT filed 14.11.1989; publ. date: 27.02.1991. 4 p.
5. Гомогенные и гетерогенизированные на полимере катализаторы в реакции кислородного окисления α -пинена / С. Ю. Меньшиков [и др.] // Журнал органической химии. 2004. Т. 40, № 6. С. 831–833.
6. Фролова Л. Л. Синтез хиральных кислородсодержащих монотерпеноидов: дис. ... канд. хим. наук. Сыктывкар, 2005. 143 л.
7. Liquid-phase oxidation of cyclohexane to cyclohexanone over cobalt-doped SBA-3 / Xiaochen Liu [and etc.] // Catalysis Communications. 2010. Vol. 10. pp. 710–714. DOI: 10.1016/j.catcom.2010.01.026.
8. Ligand effect on the iron-catalysed biphasic oxidation of aromatic hydrocarbons by hydrogen peroxide / D. Bianchi [et al.] // Journal of Molecular Catalysis A: Chemical. 2003. Vol. 204–205. pp. 419–424. DOI: 10.1016/S1381-1169(03)00323-6.
9. H₂O₂ based α -pinene oxidation over Ti-MCM-41. A kinetic study / A. Canepa [et al.] // Journal of Molecular Catalysis A: Chemical. 2011. Vol. 347. pp. 1–7. DOI: 10.1016/j.molcata.2011.06.006.
10. Biomass toward fine chemical products: Oxidation of α -pinene over sieves nanostructured modified with vanadium / A. Canepa [et al.] // Journal of Molecular Catalysis A: Chemical. 2015. Vol. 404–405. P. 65–73. DOI: 10.1016/j.molcata.2015.04.009.
11. Catalytic oxidation of α -pinene by transition metal using t-butyl hydroperoxide and hydrogen peroxide / B. A. Allal [et al.] // Journal of Molecular Catalysis A: Chemical. 2003. Vol. 200. pp. 177–184. DOI: 10.1016/S1381-1169(03)00038-4.
12. Эпоксидирование и окислительное дигидроксилирование C₁₀–C₁₃ непредельных мостиковых углеводов с участием пероксида водорода и модифицированных форм гетеромолибденовых соединений / Х. М. Алимарданов [и др.] // Нефтехимия. 2017. Т. 57, № 3. С. 304–312.
13. Эпоксидирование продуктов каталитической содимеризации циклопента- и циклогексаниновых углеводов с участием лантаноид-молибденовых полиоксометаллатов / О. А. Гарибов [и др.] // Журнал общ. химии. 2015. Т. 85, вып. 5. С. 726–734.
14. Сосновская А. А., Боркина Я. В., Флейшер В. Л. Оптимизация процесса жидкофазного окисления α -пинена кислородом воздуха в присутствии стеарата кобальта (II) // Изв. Нац. акад. наук Беларуси. Сер. хим. наук. 2019. Т. 55, № 2. С. 233–239. DOI: 10.29235/1561-8331-2019-55-2-233-239.

References

1. Maksimchuk N. V. *Razrabotka ekologicheski chistykh sposobov polucheniya dushistykh veshchestv na osnove α -pinena*. Avtoref. dis. kand. tekhn. nauk [Development of environmentally friendly methods for producing fragrances based on α -pinene. Abstract of thesis cand. of techn. sci.]. Novosibirsk, 2006. 17 p.
2. Kislitsin A. N., Klabukova I. N., Trofimov A. N. On the chemistry of liquid phase oxidation α -pinene with atmospheric oxygen. *Khimiya rastitel'nogo syr'ya* [Chemistry of plant raw materials], 2004, no. 3, pp. 109–116 (In Russian).
3. Kislitsin A. N., Klabukova I. N., Trofimov A. N. Investigation of the process of liquid-phase initiated oxidation of α -pinene with atmospheric oxygen. Message 1. *Khimiya rastitel'nogo syr'ya* [Chemistry of plant raw materials], 2003, no. 1, pp. 53–59 (In Russian).
4. Method of verbenol and verbenone preparation by means of alpha-pinane oxidation. Patent CS, no. 270181 (B1), 1991.
5. Men'shikov S. Yu., Sennikov M., Romanova Yu. V., Sycheva N. S. Homogeneous and polymer-heterogeneous catalysts in the oxygen oxidation reaction of α -pinene. *Zhurnal organicheskoy khimii* [Journal of organic chemistry], 2004, vol. 40, no. 6, pp. 831–833 (In Russian).
6. Frolova L. L. *Sintez khiral'nykh kislorodsoderzhashchikh monoterpenoidov*. Dis. kand. khim. nauk [Synthesis of chiral oxygen-containing monoterpenoids. Cand. Diss.]. Syktyvkar, 2005. 143 p.
7. Xiaochen Liu, Jiao He, Lijun Yang, Yunan Wang, Shihong Zhang, Wei Wang, Jiaqiang Wang. Liquid-phase oxidation of cyclohexane to cyclohexanone over cobalt-doped SBA-3. *Catalysis Communications*, 2010, vol. 10, pp. 710–714. DOI: 10.1016/j.catcom.2010.01.026.
8. Bianchi D., Bertoli M., Tassinari R., Ricci M. Ligand effect on the iron-catalysed biphasic oxidation of aromatic hydrocarbons by hydrogen peroxide. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 2003, vol. 204–205, pp. 419–424. DOI: 10.1016/S1381-1169(03)00323-6.

9. Canepa A., Herrero E., Crivello M., Eimer G. A. H_2O_2 based α -pinene oxidation over Ti-MCM-41. A kinetic study. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 2011, vol. 347, pp. 1–7. DOI: 10.1016/j.molcata.2011.06.006.

10. Canepa A., Chanquia C. M., Vaschetti V. M., Eimer G. A. Biomass toward fine chemical products: Oxidation of α -pinene over sieves nanostructured modified with vanadium. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 2015, vol. 404–405, pp. 65–73. DOI: 10.1016/j.molcata.2015.04.009.

11. Allal B. A., Firdoussi L. E., Allaoud S., Karim A. Catalytic oxidation of α -pinene by transition metal using t-butyl hydroperoxide and hydrogen peroxide. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 2003, vol. 200, pp. 177–184. DOI: 10.1016/S1381-1169(03)00038-4.

12. Alimardanov Kh. M., Sadygov O. A., Garibov N. I., Dadashova N. R., Almardanova M. B., Kuliev A. D. Epoxidation and oxidative dihydroxylation of C_{10} – C_{13} unsaturated bridged hydrocarbons with the participation of hydrogen peroxide and modified forms of heteromolybdenum compounds. *Neftekhimiya* [Petrochemistry], 2017, vol. 57, no. 3, pp. 304–312 (In Russian).

13. Garibov N. I., Alimardanov Kh. M., Dadashova N. R., Sadygov O. A., Almardanova M. B., Kuliev A. D. Epoxidation of the products of catalytic codimerization of cyclopenta- and cyclohexadiene hydrocarbons with the participation of lanthanide-molybdenum polyoxometallates. *Zhurnal obshchey khimii* [Journal of General Chemistry], 2015, vol. 85, issue 5, pp. 726–734 (In Russian).

14. Sosnovskaya A. A., Borkina Ya. V., Fleischer V. L. Optimization of the process of liquid-phase oxidation of α -pinene by atmospheric oxygen in the presence of cobalt (II) stearate. *Izvestiya Natsional'noy akademii nauk Belarusi. Seriya khimicheskikh nauk* [Proceedings of the National Academy of Sciences of Belarus. Series of Chemical Sciences], 2019, vol. 55, no. 2, pp. 233–239. DOI: 10.29235/1561-8331-2019-55-2-233-239.

Информация об авторах

Сосновская Александра Андреевна – ассистент кафедры химической переработки древесины. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: a.sosnovskaya94@gmail.com

Флейшер Вячеслав Леонидович – кандидат технических наук, доцент, заведующий кафедрой химической переработки древесины. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: v_fleisher@list.ru

Information about the authors

Sosnovskaya Aleksandra Andreyevna – assistant lecture, the Department of Chemical Processing of Wood. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: a.sosnovskaya94@gmail.com

Fleisher Vyacheslav Leonidovich – PhD (Engineering), Associate Professor, Head of the Department of Chemical Processing of Wood. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: v_fleisher@list.ru

Поступила 30.04.2021