

УДК 547.133.547.518

ЭПОКСИДИРОВАНИЕ И ОКИСЛИТЕЛЬНОЕ ДИГИДРОКСИЛИРОВАНИЕ C_{10} – C_{13} НЕПРЕДЕЛЬНЫХ МОСТИКОВЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ С УЧАСТИЕМ ПЕРОКСИДА ВОДОРОДА И МОДИФИЦИРОВАННЫХ ФОРМ ГЕТЕРОМОЛИБДЕНОВЫХ СОЕДИНЕНИЙ

© 2017 г. Х. М. Алимарданов*, О. А. Садыгов, Н. И. Гарибов,
Н. Р. Дадашова, М. Б. Алмарданова, А. Д. Кулиев

Институт нефтехимических процессов им. Ю.Г. Мамедалиева НАН Азербайджана, Баку

**E-mail: hafiz_alimardanov@yahoo.com*

Поступила в редакцию 17.10.2016 г.

Изучено индуцированное окисление C_{10} – C_{13} трициклических олефинов мостиковой структуры, синтезированных на основе C_5 – C_8 циклодиеновых углеводородов (УВ), с участием пероксида водорода. Показано, что высокую активность в этой реакции проявляют фосфорномолибденовые гетерополисоединения (ФМГС), нанесенные на высокодиспергированный углеродный материал, дополнительно модифицированные НВг и $CoCO_3$ или Gd_2O_3 . В зависимости от условий проведения опытов основными продуктами реакции являются соответствующие оксираны и диолы, сохраняющие структуры исходных углеводородов.

Ключевые слова: трициклодецен, трициклоундецен, трициклододецен, циклогексенилнорборнан, фенилнорборнен, модифицированные формы гетеромолибденовых соединений, эпоксирирование, циклические вицинальные гликоли.

DOI: 10.7868/S0028242117030029

Окислительная функционализация циклических УВ остается одним из приоритетных направлений нефтехимического и органического синтеза. Для введения кислородной функции в состав субстрата с различной структурой в настоящее время предпочтение отдается методу жидкофазного автоокисления с использованием кислорода воздуха в качестве окислителя, либо внедрению кислородсодержащих фрагментов при помощи различных окислителей и соединений поливалентных металлов [1, 2]. Среди последних в настоящее время наиболее широкое внимание уделяется каталитическим процессам с участием пероксида водорода, как дешевого и экологически более приемлемого окислителя, и гетерополисоединениям в сочетании с катализаторами межфазного переноса – четвертичными аммониевыми соединениями [3–6]. Селективность этих процессов в основном зависит от применяемого переносчика активного кислорода к кратной связи субстрата, а также от самой каталитической системы, обеспечивающей направленное превращение исходных соединений и выходы продуктов с заданной структурой. Однако нерешенной проблемой в этих процессах является выделение и повторное использование каталитических систем.

Известно, что моно- и диэпоксипроизводные мостиковых ди- и трициклических непредельных

УВ могут быть использованы в качестве связующих и добавок при создании полимерных композиций различного назначения, в частности, теплоустойчивых стеклопластиков, покрытий, литевых изделий, электроизоляционных материалов [7, 8]. Кроме того, эти продукты имеют самостоятельное значение и применяются для получения биологически активных и фармакологических препаратов [9], а также душистых веществ [10].

Возросшие промышленные ресурсы алициклических УВ с кратной связью в молекуле [11, 12] и усовершенствование методов их конденсации [13–19] создают реальные предпосылки для осуществления синтеза вышеуказанных кислородсодержащих соединений.

В ранее проведенных работах синтез эпоксипроизводных непредельных УВ в основном осуществлялся с использованием перокси кислот [8, 20], пероксидов и алкилгидропероксидов [20, 21]. В настоящее время получили развитие исследования по окислению органических соединений водными растворами пероксида водорода в условиях межфазного катализа с участием катализаторов межфазного переноса [22–25].

Высокая селективность по эпоксидам достигается при гидроксигалогенировании непредельных мостиковых УВ с последующим дегидрогалогенированием продуктов реакции гидроксидом калия [26].

В настоящей работе представлены результаты эпоксицирования и дигидроксилирования трициклических моноолефинов с мостиковой структурой пероксидом водорода. В качестве катализатора использовался ФМГС, нанесенный на высокодиспергированный углеродный материал, дополнительно модифицированный бромистоводородной кислотой и карбонатом кобальта(II) или оксидом гадолиния.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Образцы катализаторов ФМГС для окисления циклоолефинов пероксидом водорода синтезировали по разработанному ранее методу [28]. ИК-спектры этих образцов в виде суспензий в вазелиновом масле или в таблетках с KBr снимали на ИК-Фурье спектрометре Alpha в области 400–4000 см⁻¹ или Vertex (Bruker) в области 100–700 см⁻¹.

Методика получения исходных соединений. Непредельные УВ C₁₀–C₁₃ мостиковой структуры получены по реакции [4+2]-циклоприсоединения циклопентадиена с циклогексадиеном-1,3,4-винилциклогексенем, винилциклогексаном и стиролом в присутствии H-форм клиноптилолита (SiO₂/Al₂O₃ = 5.4) или морденита (SiO₂/Al₂O₃ = 10) при T = 180–200°C и продолжительности 2–3 ч [28]. Реакцию присоединения циклопентадиена и стирола проводили с участием 5 мас. % гидрохинона [30]. Основные продукты – соответствующие *эндо*-изомеры (мольное соотношение *эндо*- и *экзо*-изомеров 80–83 : 17–20).

Общая методика изомеризации и гидрирования C₁₀–C₁₃ би- и трициклических диенов. В автоклав загружали заданное количество синтезированного диенового углеводорода (соотн. *эндо*- и *экзо*-изомеров димеров или содимеров 4–5 : 1), и 5%-ный раствор AlCl₃ в гексане (содержание AlCl₃ составляет 10–15% от общей массы смеси изомеров) и нагревали при 150–160°C в течение 6–8 ч [29]. Далее реактор охлаждали до комнатной температуры, продукты

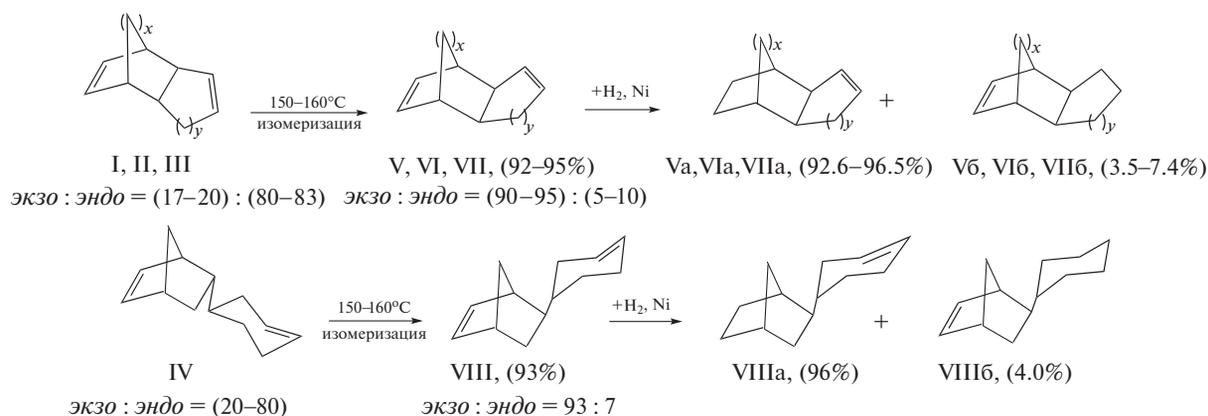
реакции промывали водным раствором KCl, органическую часть отделяли от водной, разбавляли толуолом и при помощи микродозатора подавали в проточный реактор для гидрирования в соответствующие циклоолефины над стационарным слоем никеля на кизельгуре при T = 80–85°C, V = 0.5 ч⁻¹ и мольным соотношением диен : H₂ = 1 : 2 [28]. При этом образуется главным образом смесь *экзо*- и *эндо*-изомеров циклоолефинов с мольным соотношением 90–95 : 5–10. После вакуумной разгонки катализатора получены соответствующие циклоолефины с выходом 96–98.5%.

экзо-5-Циклогексил- и *экзо*-5-фенилбицикло[2.2.1]гепт-2-ены, применяемые в реакции эпоксицирования, получены из соответствующих *эндо*-изомеров по методу [29, 30]. Физико-химические и спектральные показатели синтезированных соединений, приведенные в примерах, соответствуют их литературным данным [30–37].

ЯМР ¹H- и ¹³C-спектры снимали на импульсном Фурье-спектрометре фирмы “Bruker” при рабочей частоте 300.18 МГц в растворе дейтерированного хлороформа при комнатной температуре. Относительное содержание протонов в различных структурных фрагментах определяли интегрированием соответствующих полос резонансного поглощения [32, 35].

Хромато-масс спектры снимали на приборе GC 7890A-MSD 5975C фирмы Agilent Technologies, колонка HP5-MS, температурный режим 40–280°C с программированным подъемом нагрева, газ-носитель – гелий. Элементный анализ выполняли на анализаторе TruSpec Micro Leco Corporation USA. Молекулярные массы некоторых продуктов окисления определяли криоскопическим методом. В качестве растворителя использовали криоскопический бензол. Относительная погрешность 1.0–1.5%.

Циклоолефины были синтезированы по следующей схеме:



x = y = 1 (I, V, смесь Va и Vб); x = 2, y = 1 (II, VI, смесь VIa и VIб);
x = 2, y = 2 (III, VII, смесь VIIa и VIIб), *экзо* : *эндо* = (90–95) : (5–10), *экзо* : *эндо* = 93 : 7

Схема 1. Синтез циклоолефинов.

экзо-Трицикло[5.2.1.0^{2,6}]дец-3(8)-ен (Va и Vб) получили из 26.4 г (0.2 моль) димера циклопентадиена (I). Выход 25.9 г (96.6 мас. %, соотн. Va : Vб = 96.5 : 3.5). Т. кип. 71–72°C (2.13 кПа), d_4^{20} 0.9986, n_D^{20} 1.4988 (литературные данные – Т. кип. 179–181°C, 101 кПа [31]). ИК-спектр, ν , см⁻¹: 3060–3050 (СН=, ν^s), 2860–2850 (СН₂, ν^s), 1670–1630 (С=С, ν), 1470–1465 (СН₂, δ^{as}), 1360, 1345 (СН, δ). Спектр ЯМР ¹Н, δ , м. д.: 1.34–1.59 м (7Н, Н¹, Н⁶, Н⁷, Н⁸_В, Н⁸_А, Н⁹_А, Н⁹_В), 1.91–2.40 м (5Н, Н², Н⁵_А, Н⁵_В, Н¹⁰_А, Н¹⁰_В), 5.64 д. д. (1Н, Н⁴, ²J_{4,3} 11.1 Гц, ³J_{4,5} 6.5 Гц), 6.35 д. д. (1Н, Н³, ²J_{4,3} 11.1 Гц, ³J_{3,2} 6.5 Гц) [33]. Спектр ЯМР ¹³С, δ , м. д.: 132.4 (С⁴), 132.2 (С³), 53.4 (С²), 43.2 (С⁶), 41.3 (С⁷), 40.0 (С¹), 39 (С⁵), 32.6 (С¹⁰), 28.8 (С⁸), 26.5 (С⁹). Масс-спектр, m/z (отн. интенс., %): 134[M]⁺ (8.6), 120 [С₉Н₁₂]⁺ (6.7), 119 [С₉Н₁₁]⁺ (4.4), 91 [С₇Н₇]⁺ (12.4), 80 [С₆Н₈]⁺ (100), 79 [С₆Н₇]⁺ (60.1), 78 [С₆Н₆]⁺ (8.9), 77 [С₆Н₅]⁺ (21.4), 68 [С₅Н₈]⁺ (14.2), 67 [С₅Н₇]⁺ (4.4), 66 [С₅Н₆]⁺ (25.6), 65 [С₅Н₅]⁺ (15.4).

экзо-Трицикло[5.2.2.0^{2,6}]ундец-3(8)-ен (VIa, VIб) получили гидрированием 29.2 г (0.2 моль) экзо-трицикло[5.2.2.0^{2,6}]ундека-3,8-диена (VI). Выход 27.4 г (92.6 мас. %, соотн. VIa : VIб = 94.0 : 6.0). Т. кип. 76–78°C (1.73 кПа), d_4^{20} 0.9983, n_D^{20} 1.4963. ИК-спектр, ν , см⁻¹: 3050–3030 (СН=, ν^s), 2860–2855 (СН₂, ν^s), 1640–1635 (С=С, ν), 1470–1465 (СН₂, δ^{as}), 1365, 1345 (СН, δ). Спектр ЯМР ¹Н, δ , м. д.: 1.29–1.54 м [12Н, Н¹, Н⁵_А, Н⁶, Н⁷, Н⁽⁸⁻¹¹⁾_{А,В}], 2.13–2.39 м (2Н, Н², Н⁵_В), 5.62 д.д. (1Н, Н⁴, ²J_{4,3} 11.1 Гц, ³J_{4,5} 6.4 Гц), 6.28 д.д. (1Н, Н³, ²J_{4,3} 11.1 Гц, ³J_{3,2} 6.4 Гц). Спектр ЯМР ¹³С, δ , м. д.: 132.2 (С⁴), 132 (С³), 39.4 (С⁵), 38.2 (С²), 31.2 (С¹), 31.0 (С⁷), 29.2 (С⁶), 24.2 (С^{10,11}), 22.9 (С⁹). Масс спектр, m/z (отн. интенс., %): 148 [M]⁺ (4.8), 120 [С₉Н₁₂]⁺ (6.8), 92 [С₇Н₈]⁺ (11.4), 82 [С₆Н₁₀]⁺ (10), 81 [С₆Н₉]⁺ (9.2), 80 [С₆Н₈]⁺ (100), 79 [С₆Н₇]⁺ (59.6), 78 [С₆Н₆]⁺ (9.9), 77 [С₆Н₅]⁺ (23.6), 68 [С₅Н₈]⁺ (13.7), 66 [С₅Н₆]⁺ (29.3), 65 [С₅Н₅]⁺ (19.0).

экзо-Трицикло[6.2.2.0^{2,7}]додец-3(9)-ен (VIIa, VIIб) получили гидрированием 32.0 г (0.2 моль) экзо-трицикло[6.2.2.0^{2,7}]додека-3,9-диена (VII). Выход 29.1 г (89.3 мас. %, отн. VIIa : VIIб = 92.6 : 7.4). Т. кип. 78–80°C (0.53 кПа), d_4^{20} 0.9852, n_D^{20} 1.4946. ИК спектр, ν , см⁻¹: 3050–3040 (СН=, ν^s), 2860–2855 (СН₂, ν^s), 1640–1630 (С=С, ν), 1460–1470 (СН₂, δ^{as}), 1360, 1345 (СН, δ). Спектр ЯМР ¹Н, δ , м. д.: 1.30–1.77 м [13Н, Н¹, Н⁶_{А,В}, Н⁷, Н⁸, Н⁽⁹⁻¹²⁾_{А,В}], 1.94–2.14 м (3Н, Н², Н⁵_{А,В}), (1Н, 5.62 д. д. (1Н, Н⁴, ²J_{4,3} 11.1 Гц, ³J_{5,4} 6.5 Гц), 5.93 д. д.

(1Н, Н³, ²J_{4,3} 11.2 Гц, ³J_{3,2} 6.5 Гц). Спектр ЯМР ¹³С, δ , м. д.: 129.2 (С³), 128 (С⁴), 34.1 (С⁷), 31.6 (С¹), 31.1 (С²), 28.6 (С⁸), 24.5 (С^{9,12}), 23.8 (С⁵), 22.8 (С^{10,11}), 19.2 (С⁶); Масс-спектр, m/z (отн. интенс., %): 162 [M]⁺ (4.8), 134 [С₁₀Н₁₄]⁺ (4.9), 119 [С₉Н₁₁]⁺ (4.7), 91 [С₇Н₇]⁺ (11.3), 82 [С₆Н₁₀]⁺ (10), 81 [С₆Н₉]⁺ (10.3), 80 [С₆Н₈]⁺ (100), 79 [С₆Н₇]⁺ (57.4), 78 [С₆Н₆]⁺ (10.3), 77 [С₆Н₅]⁺ (23.6), 68 [С₅Н₈]⁺ (13.7), 65 [С₅Н₅]⁺ (9.3).

Смесь экзо-2-(циклогекс-3¹-ен-1¹-ил)бицикло[2.2.1]гептана (VIIIa) и экзо-5-циклогексилбицикло[2.2.1]гепт-2-ена VIIIб) получили гидрированием 34.8 г (0.2 моль) экзо-5-(циклогекс-3¹-ен-1¹-ил)бицикло[2.2.1]гепт-2-ена (VIII). Выход 31.8 г (90.3 мас. %, соотн. VIIIa : VIIIб = 96.0 : 4.0). Т. кип. 103–105°C (0.53 кПа) d_4^{20} 0.9878, n_D^{20} 1.4887. ИК-спектр, ν , см⁻¹: 3050–3040 (СН=, ν^s), 2860–2855 (СН₂, ν^s), 1655–1628 (С=С, ν), 1470–1465 (СН₂, δ^{as}), 1360, 1345 (СН, δ). Спектр ЯМР ¹Н, δ (м. д.) в бициклопептане: 1.26–1.62 м (8Н, Н², Н³_{А,В}, Н⁴, Н⁵_{А,В}, Н⁶_{А,В}), 1.91–2.15 м (2Н, Н⁷_{А,В}), в циклогексене: 1.52–2.07 м (7Н, Н¹, Н²_{А,В}, Н⁵_{А,В}, Н⁶_{А,В}), 5.61 д. д. (1Н, Н³, ²J_{4,3} 11.2 Гц, ³J_{3,2} 6.5 Гц), 6.63 д. д. (1Н, Н⁴, ²J_{4,3} 11,2 Гц, ³J_{5,4} 6,5 Гц): Спектр ЯМР ¹³С, δ (м. д.) в бициклопептане: 44.3 (С²), 40.5 (С⁷), 38.1 (С⁴), 35.9 (С¹), 29.5 (С⁵), 29.1 (С⁶), 26.7 (С³); в циклогексене: 126.3 (С³), 126 (С⁴), 33.1 (С¹), 32.2 (С²), 29.0 (С⁶), 23.6 (С⁵). Масс спектр, m/z (отн. интенс., %): 176 [M]⁺ (8.5), 148 [С₁₁Н₁₆]⁺ (2.3), 134 [С₁₀Н₁₄]⁺ (4.7), 91 [С₇Н₇]⁺ (6.8), 81 [С₆Н₉]⁺ (10.7), 80 [С₆Н₈]⁺ (100), 79 [С₆Н₇]⁺ (50.6), 66 [С₅Н₆]⁺ (2.8).

экзо-5-Циклогексилбицикло[2.2.1]гепт-2-ен (VIIIб) получили конденсацией 22.0 г (0.2 моль) винилциклогексана и 33.0 г димерной фракции циклопентадиена (содержание димера 80%, 0.2 моль) с последующей изомеризацией продукта эндоприсоединения по методу [29]. Выход 21.9 г (62.3%). Т. кип. 100–101°C (0.53 кПа) d_4^{20} 0.9693, n_D^{20} 1.5123 (литературные данные [30] 100–101°C [0.53 кПа], d_4^{20} 0.9695, n_D^{20} 1.5120). ИК-спектр, ν , см⁻¹: 3045–3040 (СН=, ν^s), 2920–2890 (СН₂, ν^s), 1635–1625 (С=С, ν), 1470–1465 (СН₂, δ^{as}), 1360, 1345 (СН, δ). Спектр ЯМР ¹Н, δ (м. д.) в бициклопептене: 1.37–1.63 м (4Н, Н⁵, Н⁶_{А,В}, Н⁷_В), 1.77–2.60 м (3Н, Н¹, Н⁴, Н⁷_А) 6.27 д. (1Н, Н², ²J_{3,2} 11.3 Гц, ²J_{2,1} 6.5 Гц), 6.29 д. (1Н, Н³, ²J_{3,2} 11.3 Гц, ³J_{4,3} 6.5 Гц); в циклогексане: 1.29–1.48 м (6Н, Н¹, Н²_В, Н³_В, Н⁴_В, Н⁵_В, Н⁶_В), 1.50–1.56 м (5Н, Н²_А, Н³_А, Н⁴_А, Н⁵_А, Н⁶_А). Спектр ЯМР ¹³С, δ (м. д.) в бициклопептене: 136.2 (С², С³), 49.0 (С⁵), 47.8 (С⁷), 43.8 (С¹), 37.3

(C⁴), 31.6 (C⁶), в циклогексане 37.6 (C¹), 33.3 (C² и C⁶), 26.4 (C³ и C⁵), 26.2(C⁴). M_{найд.} = 174.3, M_{выч.} = 176.

экзо-5-Фенилбицикло[2.2.1]гепт-2-ен (IX) получили конденсацией 104 г свежеперегнанного стирола (1 моль), 165 г димерной фракции циклопентадиена (содержание димера 80%, 1 моль) и 5 мас. % гидрохинона в автоклаве при температуре 200°C, с последующей изомеризацией продукта *эндо*-присоединения по методу [29]. Выход 111.4 г (65.5%). Т. кип. 135–136°C (1.2 кПа), d_4^{20} 1.0272, n_D^{20} 1.5481 (лит. данные [30] d_4^{20} 1.0270, n_D^{20} 1.5480). ИК-спектр, ν , см⁻¹: 785–680 (C₆H₅, δ), 1650–1640 (C=C, ν), 3050–3040 (CH=, ν^s), 1470–1465 (CH₂ δ^{as}), 1360, 1345 (CH, δ). Спектр ЯМР ¹H, δ (м. д.) в бициклогептене: 1.52–1.96 м (4H, H⁶_{A, B}, H⁷_{A, B}), 2.30–2.85 м (3H, H¹, H⁴, H⁵), 6.25 д. (2H, H², H³, ²J_{3,2} 6.5 Гц), 7.28–7.39 м (5H, Ar). Спектр ЯМР ¹³C, δ , м. д.: 132.4 (C²), 131.3 (C³), 53 (C⁴), 50.8 (C⁷), 43 (C¹), 35.8 (C⁵), 31.7 (C⁶), в C₆H₅-фрагменте 144.7 (C¹), 128.5 (C³ и C⁵), 127 (C² и C⁶), 126 (C⁴). Масс-спектр, m/z (отн. интенс., %): 170 [M]⁺, 141 [C₁₁H₉]⁺ (3.2), 115[C₉H₇]⁺ (3.1), 10 [C₈H₇]⁺ (55.6), 102 [C₈H₆]⁺ (5.6), 91 [C₇H₇]⁺ (7.8), 79 [C₆H₇]⁺ (45.3), 78 [C₆H₆]⁺ (100), 77 [C₆H₅]⁺ (10.2), 66 [C₅H₆]⁺ (4.7).

Общая методика по окислению непредельных углеводородов мостикового строения. Реакцию проводили в жидкой фазе при атмосферном давлении в лабораторной установке со стеклянным реактором, снабженным системой для подачи раствора окислителя – пероксида водорода. В реактор одновременно загружали циклоолефин (0.1 моль), катализатор и толуол (или дихлорэтан) в качестве растворителя (15 мл). Дозированное количество окислителя (0.2 моль) вводили в реактор при 50°C в течение 1 ч. При этом температуру повышали до 70–75°C. Реакционную массу перемешивали в течение 3 ч. Контроль за расходом H₂O₂ осуществляли перманганатометрическим методом, а состав продуктов окисления определяли по данным ГЖХ на хроматографе Цвет-500 с ПИД, колонка 2000 × 3 мм, фаза – полиэтиленгликольсукцинат (ПЭГС) на хромосорбе (5 мас. %), газ-носитель – азот, T_{кол} = 160°C, T_{исп} = 280°C. Реакционную способность исходных субстратов определяли по выходу соответствующих эпоксидов и диолов от времени. ИК-спектры эпоксидов и диолов снимали на спектрометре Alpha в области 400–4000 см⁻¹. Отнесение соответствующих полос поглощения определено в соответствии с литературными данными [32].

В схеме 2 указаны продукты окисления основных изомеров циклоолефинов содержащихся в смеси (Va, VIa, VIIa и VIIIa).

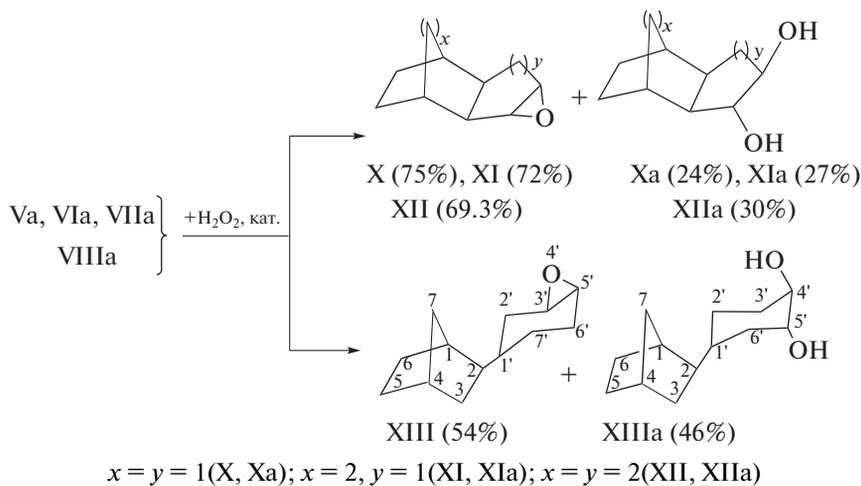


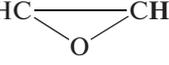
Схема 2. Окисление изомерных циклоолефинов.

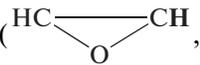
эндо-4-Окса-экзо-тетрацикло[6.2.1.0^{3,5}.0^{2,7}]ундекан (X) получили из 13.4 г (0.1 моль) Va, окислитель H₂O₂ · CO(NH₂)₂. Выход 11.3 г (75.3 мас. %). Т. кип. 44–45°C (0.24 кПа), d_4^{20} 1.0235, n_D^{20} 1.4876. ИК-спектр, ν , см⁻¹: 3040 (HC, ν^s , оксирана), 2890 (CH, ν), 2860 (CH₂, ν^s), 1458 (CH₂, δ^{as}), 1340 (CH, δ), 1260 (HC, ν^s), 975, 910, 860, 845

(HC, ν^s). Спектр ЯМР ¹H, δ (м. д.): 1.36–1.76 м (10H, H¹, H², H⁶_{A, B}, H⁷, H⁸, H⁹_{A, B}, H¹⁰_{A, B}), 1.91–2.57 м (4H, H³, H⁵, H¹¹_{A, B}). Спектр ЯМР ¹³C, δ (м.д.): 61.9 (C⁵), 53.4 (C³), 52.2 (C²), 37.6 (C⁸), 36.7 (C¹), 34.8 (C¹¹), 34.0 (C⁶), 32.6 (C⁷), 28.9 (C⁹), 28.7 (C¹⁰). Масс спектр, m/z (отн. интенс., %): 150 [M]⁺ (3.8), 132 [C₁₁H₁₄]⁺ (6.6), 120 [C₉H₁₂]⁺ (4.4),

119 [C₉H₁₁]⁺ (4.3), 118 [C₉H₁₀]⁺ (6.0), 92 [C₇H₈]⁺ (10.7), 91 [C₇H₇]⁺ (4.5), 81 [C₆H₉]⁺ (51.8), 80 [C₆H₈]⁺ (100), 78 [C₆H₆]⁺ (9.1), 68 [C₅H₆]⁺ (14.0), 66 [C₅H₆]⁺ (29.4).

эндо-4-Окса-экто-тетрацикло[6.2.2.0^{3.5}0^{2.7}]додекан (XI) получили из 14.8 г (0.1 моль) VIa, окислитель H₂O₂ · CO(NH₂)₂. Выход 11.8 г (72.0 мас. %).

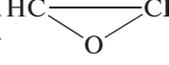
Т. кип. 75–77°C (0.66 кПа) d_4^{20} 1.0426, n_D^{20} 1.4906. ИК-спектр, ν , см⁻¹: 3035 (HC, ν^s , оксирана), 2892 (CH, ν), 2855 (CH₂, ν^s), 1450 (CH₂, δ^{as}), 1350 (CH, δ), (1245 (, ν^s), 985, 910, 870, 845

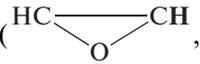
(, ν^{as}). Спектр ЯМР ¹H, δ , (м. д.):

1.29–1.56 [2H, H¹, H^{6B}, H⁸, H⁷, H⁽⁹⁻¹²⁾_{A, B}], 1.67–2.73 м [4H, H², H³, H⁵, H^{6A}]. Спектр ЯМР ¹³C, δ , (м. д.): 62.3 (C⁵), 53.8 (C³), 52.9 (C²), 34.3 (C⁷), 32.6 (C⁶), 31.0 (C⁸), 24.4 (C⁽⁹⁻¹²⁾), 24.0 (C¹). Найдено, %: C 80.15; H 9.97, C₁₁H₁₆O. Вычислено, %: C 80.49; H 9.76, M_{найд.} = 162.0, M_{выч.} = 164.

эндо-4-Окса-экто-тетрацикло[7.2.2.0^{3.5}0^{2.8}]тридекан (XII) получили из 16.2 г (0.1 моль) VIIa, окислитель H₂O₂ · CO(NH₂)₂, выход 12.3 г (69.3%).

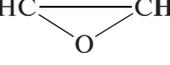
Т. кип. 92–93°C (0.5 кПа) d_4^{20} 1.0745, n_D^{20} 1.4914. ИК-спектр, ν , см⁻¹: 3030 (CH, ν^s , оксирана), 2890 (CH, ν), 2855 (CH₂, ν^s), 1455 (CH₂, δ^{as}), 1340 (CH, δ),

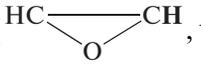
(1250 (, ν^s), 900, 870, 850

(, ν^{as}). Спектр ЯМР ¹H, δ , м. д.:

1.29–1.56 м [14H, H¹, H², H^{6B}, H^{7B}, H⁸, H⁹, H⁽¹⁰⁻¹³⁾_{A, B}], 1.67–2.89 м [H³, H⁵, H^{6A}, H^{7A}]. Спектр ЯМР ¹³C, δ , м. д.: 54.5 (C⁵), 51.2 (C³), 42.3 (C⁸), 32.8 (C²), 29.3 (C⁷), 28.4 (C⁹), 24.5 (C¹, C¹⁰, C¹³), 24.2 (C¹¹, C¹²), 24.0 (C⁶). Найдено, %: C 81.11; H 10.28, C₁₂H₁₈O. Вычислено, %: C 80.90; H 10.11, M_{найд.} = 176.2, M_{выч.} = 178.

экто-2-(4¹-Оксабицикло[4.1.0]гептил)бицикло[2.2.1]гептан (XIII) получили из 17.6 г (0.1 моль) VIIa, окислитель H₂O₂ · CO(NH₂)₂. Выход 10.4 г (54.0 мас. %). Т. кип. 90–92°C (0.2 кПа), т. пл. 46–48°C. ИК-спектр, ν , см⁻¹: 3030–3040 (HC, ν^s , оксирана), 2890 (CH, ν), 2850 (CH₂, ν^s), 1430

(CH₂, δ^{as}), 1348 (CH, δ), 1265 (, ν^s),

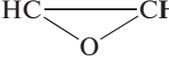
990, 910, 870 (, ν^{as}). Спектр ЯМР ¹H,

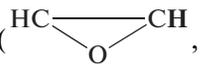
δ (м.д.) в бициклопентане: 1.27–2.16 м [11H, H¹, H², H³_{A, B}, H⁴, H⁵_{A, B}, H⁶_{A, B}, H⁷_{A, B}], в эпоксициклогексане 1.29–2.89 м (9H, H¹, H²_{A, B}, H³, H⁵_{A, B}, H⁶_{A, B}, H⁷_{A, B}). Спектр ЯМР ¹³C, δ (м. д.) в норбор-

нане: 42.4 (C²), 40.6 (C⁷), 38.0 (C⁴), 36.0 (C¹), 29.5 (C⁵), 29.1 (C⁶), 26.5 (C³), в эпоксициклогексане: 62.3 (C⁵), 52.5 (C³), 34.2 (C²), 33.3 (C¹), 30.8 (C⁷), 21.8 (C⁶). Найдено, %: C 81.44; H 10.63, C₁₃H₂₀O. Вычислено, %: C 81.95; H 10.42.

эндо-3-Окса-экто-6-циклогексилтрицикло[3.2.1.0^{2.4}]октан (XIV) получили из 17.6 г (0.1 моль) (VIIIb), окислитель H₂O₂ · CO(NH₂)₂. Выход 14.7 г

(76,4 мас. %). Т. кип. 94–95°C (0.2 кПа), d_4^{20} 1.0683, n_D^{20} 1.4926. ИК-спектр, ν , см⁻¹: 3050 (HC, ν^s , оксирана), 2890 (CH, ν), 2850 (CH₂, ν^s), 1440 (CH₂, δ^{as}), 1345

(CH, δ), 1260 (, ν^s), 990, 903, 870, 850

(, ν^{as}). Спектр ЯМР ¹H, δ (м. д.) в

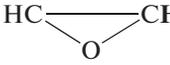
трициклооктане: 1.23–1.78 м (6H, H¹, H⁵, H⁶, H⁷_{A, B}, H⁸_B), 1.91–2.90 м (3H, H², H⁴, H⁸_A), 2.29 м, в циклогексане: 1.29 м (2H, H^{2B}, H^{6B}), 1.44 м (1H, H¹), 1.46 м (2H, H^{3B}, H^{5B}); 1.48 м (1H, H^{4B}), 1.51 м (1H, H^{4A}), 1.56 м (4H, H^{2A}, H^{3A}, H^{5A}). Спектр ЯМР ¹³C, δ (м. д.) в бициклооктане: 53.9 (C²), 53.4 (C⁴), 43.0 (C⁶), 37.8 (C¹), 32.0 (C⁵), 26.0 (C⁷), 24.5 (C⁸), в циклогексане: 40.8 (C¹), 33.2 (C², C⁶), 26.3 (C³, C⁵), 26.1 (C⁴). Найдено, %: C 81.54; H 10.28, C₁₃H₂₀O. Вычислено, %: C 81.25; H 10.42, M_{найд.} = 190.2, M_{выч.} = 192.

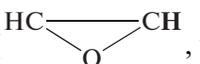
5-экто-Циклогексил-экто,эндо-2,3-диоксибицикло[2.2.1]гептан (5-циклогексилнорборнан-2,3-диол) (XIVa) получили из 17.6 г (0.1 моль, VIIIb), окислитель 30%-ный водный раствор H₂O₂. Выход 12.2 г (58.6 мас. %). Т. пл. 108–110°C. ИК-спектр

ν , см⁻¹: 3620 (OH, ν), 3580 (OH, ν), 2905 (CH, ν), 2860 (CH₂, ν^s), 1440 (CH₂, δ^{as}), 1355 (CH, δ), 1125

(OH, δ). Спектр ЯМР ¹H, δ (м. д.): 1.26–2.16 м (1H, H¹, H⁴, H⁵, H⁶_{A, B}, H⁷_{A, B}), 3.27 д. (2H, H² и H³, J_{3,2} 7.2 Гц), 3.61 уш. с (2H, 2OH), в циклогексане 1.44–1.55 м (11H). Спектр ЯМР ¹³C, δ (м. д.) в бициклопентане: 82 (C²), 79.6 (C³), 45.8 (C⁴), 41 (C⁵), 39.4 (C¹), 28 (C⁷), 24.3 (C⁶), в циклогексане: 41.3 (C¹), 33.2 (C² и C⁶), 26.3 (C³ и C⁵), 26.1 (C⁴). Найдено, %: C 74.54; H 10.36, C₁₃H₂₂O₂. Вычислено, %: C 74.29; H 10.48, M_{найд.} = 207.2, M_{выч.} = 210.

эндо-3-Окса-экто-6-фенилтрицикло[3.2.1.0^{2.4}]октан (XV) получили из 17.0 г (моль) (IX), окислитель H₂O₂ · CO(NH₂)₂. Выход 10.1 г (54.2 мас. %). Т. пл. 63–65°C. ИК-спектр, ν , см⁻¹: 3040 (HC, ν^s , оксирана), 2890 (CH, ν), 2855 (CH₂, ν^s), 1660 (C₆H₅, ν),

1430 (CH₂, δ^{as}), 1265 (, ν^s),

845 (, ν^{as}), 975, 910, 778–685 (C₆H₅, δ).

Спектр ЯМР ¹H, δ (м. д.): 1.58 м (1H, H^{7B}), 1.83 м

(1H, H⁷_A), 1.91 м (1H, H⁸_B), 2.15 м (2H, H⁵, H⁸_A), 2.30 м (1H, H¹), 2.88 д (1H, H², H⁴, J_{4,2} 7.2 Гц), 7.28–7.39 м (5H, Ar). Спектр ЯМР ¹³C, δ (м. д.): 67.2 (C⁴), 54 (C²), 43 (C⁶), 39.8 (C⁷), 39.4 (C⁵), 37 (C¹), 23.8 (C⁸), в C₆H₅– 146.5 (C¹), 1 (8.6 (C³ и C⁵), 126.7 (C² и C⁶), 126 (C⁴). Найдено, %: С 83.51; Н 7.38, C₁₃H₁₄O. Вычислено, %: С 83.87; Н 7.53, M_{найд.} = 184.4, M_{выч.} = 186.

экзо-5-Фенил-экзо,эндо-2,3-диоксибицикло[2.2.1]гептан (5-фенилнорборнан-2,3-диол) (XVa) получили из 17.0 г (0.1 моль) (IX), окислитель – 30%-ный водный раствор H₂O₂. Выход 8.9 г (44.0 мас. %). Т. пл. 228–230°C. ИК-спектр ν, см⁻¹: 3580 (ОН, ν), 3550 (ОН, ν), 2890 (СН, ν), 2850 (СН, ν^s), 1640 (C₆H₅, δ), 1460 (СН₂, δ^{ас}), 1360 (СН, δ), 778–685 (C₆H₅, δ). Спектр ЯМР ¹H, δ, м. д.: 1.58 м (1H, H⁶_B), 1.83 м (1H, H⁶_A), 1.89 м (1H, H⁷_B), 1.91 м (1H, H⁴), 2.05 м (1H, H⁷_A), 2.73 м (1H, H⁵), 3.26 д (2H, H² и H³, J_{3,2} 7.2 Гц), 3.60 уш. с (2H, 2ОН), 7.28–7.39 м (5H C₆H₅). Спектр ЯМР ¹³C, δ (м. д.) в бициклогептане: 81.8 (C²), 78.9 (C³), 41.2 (C⁵), 39.8 (C⁴), 38.0 (C⁶), 37.3 (C¹), в C₆H₅-фрагменте 146.5 (C¹), 128.6 (C³ и C⁵), 126.7 (C² и C⁶). m/z (отн. интенс., %): 186 [C₁₃H₁₄]⁺ (3.4), 145 [C₁₁H₁₄]⁺ (6.3), 144 [C₁₁H₁₂]⁺ (11.2), 121 [C₉H₁₃]⁺ (3.2), 120 [C₉H₁₂]⁺ (5.8), 106 [C₇H₁₀]⁺ (56.8), 92 [C₇H₈]⁺ (11.6), 79 [C₆H₇]⁺ (51.0), 78 [C₆H₆]⁺ (100), 77 [C₆H₅]⁺ (10.3), 66 [C₅H₆]⁺ (21.4), 65 [C₅H₅]⁺ (5.0), 66 [C₅H₆]⁺. Найдено, %: С 76.24; Н 7.97, C₁₃H₁₆O₂. Вычислено, %: С 76.47; Н 7.84.

Реакционную способность циклоолефинов определяли путем сравнения их конверсии и выхода соответствующих эпоксидов или диолов при условиях, принятых за стандартные (T = 70°C, τ = 6 ч, мольн. соотн. олефин : H₂O₂ = 1 : 2, олефин 50 ммоль, растворитель C₂H₄Cl₂ – 15 мл) (табл. 1 и 2).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Эпоксирирование (или дигидроксилирование) трициклических непределных УВ пероксидом водорода в двухфазной системе: вода–органический растворитель, селективно протекает при 65–85°C по схеме 2.

В отличие от реакции эпоксирирования норборнена при этих условиях перегруппировка Вагнера–Меервейна у трициклических УВ не наблюдается.

Результаты проведенных исследований представлены в табл. 1 и 2.

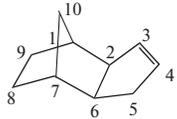
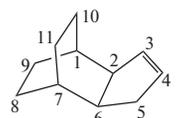
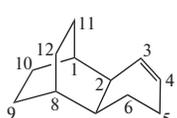
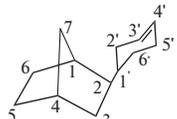
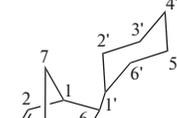
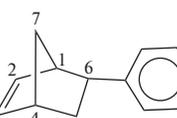
Согласно [36, 37] кислотные группы, предварительно введенные в состав пероксокомплексов в условиях окисления непределных соединений,

успешно конкурируют с продуктами превращения субстрата, в данном случае диолами, за координационные места при ионе MeO⁴⁺, что препятствует вымыванию пероксокомплексов с поверхности углеродного материала.

Активация H₂O₂ и состав продуктов окисления моно- и полициклических олефинов в псевдогомогенной системе в значительной степени зависят от природы применяемого растворителя, окислителя и скорости перемешивания реакционной смеси. В частности известно, что растворители активно участвуют в процессе сольватации исходной каталитической системы, образующихся пероксокомплексов и других компонентов реакционной смеси [38, 39]. В зависимости от природы растворителя, конверсия субстрата и селективность по продуктам реакции может меняться в широком интервале. Результаты опытов по окислению экзо-трицикло[5.2.1.0^{2,6}]дец-3(8)-ена 30%-ным диоксановым раствором H₂O₂ показывает, что четкая зависимость начальной скорости окисления данного циклоолефина от диэлектрической проницаемости (ε) растворителя не прослеживается. Наиболее высокие выходы эпоксида получены при использовании диоксана (93%), толуола (92%), и дихлорэтана (85%) при конверсии циклоолефина 90–97%. В случае использования полярных растворителей основного типа (диметилформамид, ацетонитрил) выходы продуктов окисления значительно уменьшаются и достигают 72.8–82%. При переходе от диоксанового раствора H₂O₂ к водному или спиртовому раствору аддукта H₂O₂ с карбамидом меняется как скорость расхода активного кислорода, рассчитанная методом графического дифференцирования кривых в координатах: выход продукта продолжительность реакции, так и состав продуктов реакции. В случае диоксанового раствора H₂O₂ или аддукта [H₂O₂ · CO(NH₂)₂] в этаноле основным продуктом реакции является смесь эндо-4-окса-экзо-тетрацикло[6.2.1.0^{3,5}.0^{2,7}]- и экзо-3-окса-экзо-тетрацикло[5.3.1.0^{2,4}.0^{6,10}]ундеканов (выход 69.5–82.8%). Однако, окисление данного УВ с участием 30%-ного водного раствора H₂O₂ приводит преимущественно к образованию трудно разделяемой смеси изомеров трициклодекандиола. Вероятно, в случае использования аддукта H₂O₂ с карбамидом или его диоксанового раствора последние связывают выделяющиеся молекулы воды в виде гидратов, тем самым предотвращают гидролиз первичных продуктов окисления, а именно эпоксидов.

Существенное влияние на выходы и мольные соотношения соответствующего эпоксида и диола оказывают температура и продолжительность реакции, а в случае использования водного раствора также скорость перемешивания реакционной массы. Так как циклоолефины практически

Таблица 1. Результаты опытов по окислению циклоолефинов 30%-ным водным раствором H_2O_2 в присутствии модифицированных форм фосфорномолибденового гетерополиосоединения (ФМГС)* (мольн. соотн. олефин : $H_2O_2 = 1 : 2$, 50 ммоль олефина, 15 мл $C_2H_4Cl_2$, $T = 70^\circ C$, $\tau = 6$ ч)

Циклоолефины	Конверсия, %	Выход, мас. % **	
		Эпоксида	диола
Va 	$\frac{91}{90}$	X – $\frac{21.3}{20.5}$	Xa – $\frac{60}{65.3}$
VIa 	$\frac{89}{82}$	XI – $\frac{23}{25.4}$	XIa – $\frac{60}{50.6}$
VIIa 	$\frac{82}{80}$	XII – $\frac{18.6}{22.0}$	XIIa – $\frac{55}{52}$
VIIIa 	$\frac{61}{59}$	XIII – $\frac{7.4}{10.3}$	XIIIa – $\frac{74.2}{74.5}$
***VIIIб 	$\frac{75}{91}$	XIV – $\frac{29}{30.4}$	XIVa – $\frac{58.5}{58.6}$
IX 	$\frac{52}{63}$	XV – $\frac{11}{43}$	XVa – $\frac{78}{44}$

В табл. 1 и 2: * мольн. соотн. ФМГС : НВг : $CoCO_3 = 1 : 0.8 : 3.5$, носитель – углеродный материал; ** значение в числителе соответствует выходу продукта реакции с участием образца ФМГС, модифицированного НВг и $CoCO_3$, а в знаменателе – НВг и Gd_2O_3 соответственно; *** катализатор использован без предварительной обработки пероксидом водорода

не растворяются в водной среде, реакция протекает в гетерофазной системе. Окисление восстановленных форм ФМГС происходит в водной фазе, а окисление субстрата либо в органической фазе, либо на границе раздела фаз. Поэтому в случае использования водного раствора H_2O_2 высокая конверсия циклоолефинов достигается при интенсивном перемешивании реакционной массы со скоростью вращения мешалки 600–700 об/мин. В случае использования диоксанового или спиртового растворов окислителя скорость вращения не превышает 150–200 об/мин. С повышением температуры от 40 до $70^\circ C$ суммарный выход эпок-

сидов и гликолей (в зависимости от используемых окислителей) увеличивается от 26.5 до 95.4%. Дальнейшее повышение температуры приводит к росту количества продуктов олигомеризации и снижению содержания эпоксидов и гликолей в оксидате.

Выход эпоксидов и диолов также зависит от структуры исходных субстратов, реакционной способности которых меняется в ряду: VIIIб > Va ~ ~ VIa ~ VIIa > VIIIa > IX.

Более высокая селективность по эпоксидам и диолам наблюдается в случае окисления соединений с кратной связью в бициклопентеновом фрагменте (схема 3):

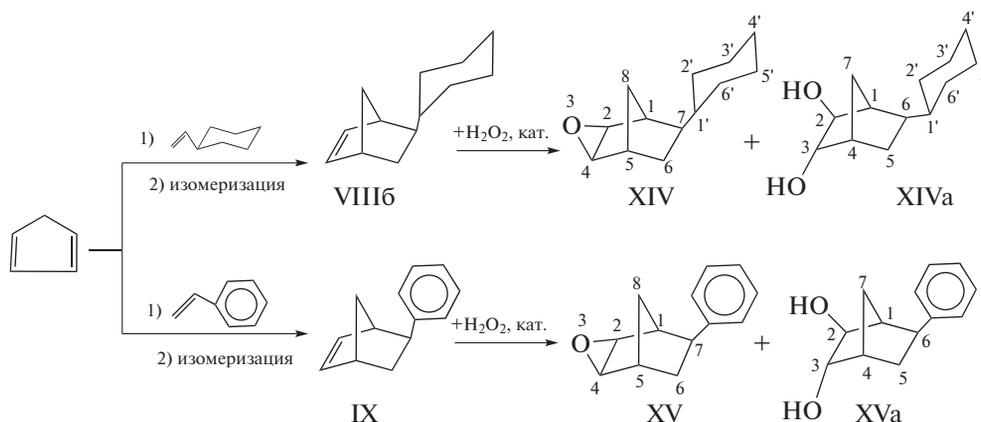


Схема 3. Окисление соединений с кратной связью.

Следует отметить, что после проведения исследований по окислению используемые катализаторы легко отделяются от жидкой фазы фильтрацией. Пятикратное повторное использование этих систем показало, что активность их в реакции окисления практически остается без изменения.

Таким образом, проведенное исследование по окислению C₁₀–C₁₃ непредельных углеводородов мостиковой структуры при участии гетерополимолибденового соединения, модифицированного HBr и CoCO₃ (или Gd₂O₃) и нанесенного на углеродный материал, показывает, что при использовании 30%-ного водного раствора H₂O₂ основными продуктами реакции являются соответствующие

вицинальные гликоли, а в случае применения аддукта H₂O₂ с карбамидом – эпоксиды.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Эмануэль Н.М., Денисов Е.Т., Майзус З.К. Цепные реакции окисления углеводородов в жидкой фазе. М.: Наука, 1965 с.
2. Sheldon R.A., Kochi J.K. Introduction to Metal-Catalyzed Oxidation. Metal-catalyzed oxidation of organic compounds. Academic Press. N.-Y. 1981. 417 p.
3. Noyori R., Aoki V., Sato K. // Chem. Commun. 2003. P. 1977; Chem. Eng. 2006. V. 113. № 12. P. 19.
4. Sanderson W.R. // Pure. Appl. Chem. 2000. V. 72. № 7. P. 1289.
5. Balley A.J., Griffith W.P. and Parkin B.C. // J. Chem. Soc., Dalton Trans. 1995. P. 1833.
6. Choundary B.M., Kantam M.L., Santhi P.L. // Catalysis Today. 2000. V. 57. № 1–2. P. 17.
7. Касьян Л.И., Касьян А.О., Оковитый С.И., Тарабара И.Н. Алициклические эпоксидные соединения. Реакционная способность. Днепропетровск: Изд. ДГУ, 2003. 516 с.
8. Касьян Л.И. // Усп. химии. 1998. Т. 67. № 4. С. 299 [Russ. Chem. Rev. 1998. V. 67. № 4. P. 263].
9. Машковский М.Д. Лекарственные средства. М.: Медицина, 2000. Т. 1. 621 с.
10. Основы органической химии душистых веществ для прикладной эстетики и ароматерапии / Под ред. Солдатенкова А.Т. М.: ИКЦ Академикнига, 2006. 240 с.
11. Фельдблюм В.Ш. Синтез и применение непредельных циклических углеводородов. М.: Химия, 1982. 207 с.
12. Беренц А.Д., Воль-Энштейн А.Б., Мухина Т.Н., Аврех Г.Л. Переработка жидких продуктов пиролиза. М.: Химия, 1985. 212 с.
13. Джемилев У.М., Попадьяка Н.Р., Козлова Е.В. Металлокомплексный катализ в органическом синтезе. Алициклические соединения. М.: Химия, 1999. 648 с.
14. Хуснутдинов Р.И., Байгузина А.Р., Джемилев У.М. // Нефтехимия. 2012. Т. 48. № 3. С. 319.

Таблица 2. Результаты опытов по окислению циклоолефинов 30%-ным диоксановым раствором H₂O₂ или аддуктом H₂O₂ · CO(NH₂)₂ в присутствии ФМГС (I), модифицированное HBr, CoCO₃(II) и HBr, Gd₂O₃(III)* (мольн. соотн. олефин : H₂O₂ = 1 : 2, олефин – 50 ммоль, C₂H₄Cl₂ – 15 мл, T = 70°C, τ = 6 ч.)

Цикло-олефины	Конверсия, %	Выход, мас. %**	
		эпоксида	диола
Va	81.0	60	12.5
	86.0	75.3	4.4
VIa	84	67.2	12
	85.0	72.0	7.4
VIIa	80	64.5	9.7
	79.0	69.3	8.7
VIIIa	58	43.3	10.5
	62	54.0	5.9
VIIIб	79	51.6	20.4
	83.0	76.4	6.8
IX	64	52.0	8.4
	67.0	54.2	6.1

15. Jeong J.-P., Lee O.-S., Yang K. // Bull. Korean Chem. Soc. 2002. V. 23. № 6. P. 829.
16. Marton A., Parvulescu H., Draghici C., Varga R.A., Gheorgyhin M.D. // Tetrahedron. 2009. № 65. P. 7504.
17. Sarotti A.M., Pisano P.L., Pellegrini S.C. // Org. Biomol. Chem. 2010. № 8. P. 5069.
18. Арефьев О.А., Воробьева Н.С., Епишев В.И., Петров Ал.А. // Нефтехимия. 1972. Т. 12. № 2. С. 171.
19. Миронов В.А., Федорович А.Д., Ахрем А.А. // Усп. химии. 1983. Т. 52. № 1. С. 104.
20. Верещагина Н.В., Антонова Т.Н., Абрамов И.Т., Копушкина Г.Ю. // Нефтехимия. 2014. Т. 54. № 3. С. 207 // Petrol. Chem. 2014. V. 54. № 3. P. 207.
21. Толстиков Г.А. Реакции гидроперекисного окисления. М.: Наука, 1976. 200 с.
22. Catalytic oxidations with hydrogen peroxide as oxidant / Ed. G. Strukul, Kluwer Academic: Dordrecht, Boston, 1992.
23. Ishii Y., Yamawaki K., Yoshida T., Ura T., Ogawa M. // J. Org. Chem. 1987. V. 52. № 9. P. 1969.
24. Sheldon R.A. // Stud. Surf. Sci. Catal. 1997. V. 110. P. 151.
25. Duncan D.C., Chambers R.C., Hecht E., Hill C.L. // J. Amer. Chem. Soc. 1995. 117. P. 691.
26. Алимарданов Х.М., Садыгов О.А., Гарибов Н.И., Абдуллаева М.Я. // ЖОрХ. 2012. Т. 48. Вып. 10. С. 1307 (Russ. J. Org. Chem. 2012. V. 48. № 10. P. 1302).
27. Гасанов А.И., Алиев Б.М., Коробов Н.А., Талыбов Г.М., Гулиева Э.Т., Байрамов Р.Н., Алимарданов Х.М. // А.С. 1468585 (СССР)(1988); опубл. Б.И. 1989. № 12.
28. Алимарданов Х.М., Садыгов О.А., Джалилова А.А., Алимарданова М.Б. // Азерб. хим. журн. 2015. № 3. С. 67.
29. von R. Schleyer Paul, Donaldson M.M. // J. Amer. Chem. Soc. 1960. V. 82. P. 4645.
30. Мамедов М.К., Гаджиева И.П., Алимарданов Х.М. // ЖОрХ. 2003. Т. 39. Вып. 2. С. 203.
31. Попов Ю.В., Мохов В.М., Небыков Д.Н. // Известия Волг. ГТУ. 2011. Т. 2. № 8. С. 39.
32. Colthup N.V., Lawrence H. Day, Stephen E. Wibericy. Introduction to Infrared and Roman Spectroscopy, Elsevier, Academic press, 1990-Sience-547p; Larkin P.J. Infrared and roman spectroscopy principal and spectral interpretation-Elsevier. 2011. 230 p.
33. Наканиси К. Инфракрасные спектры и строение органических соединений. М.: Мир, 1965. 216 с.
34. Дероум Э. Современные методы ЯМР для химических исследований. М: Мир, 1992. 401 с.
35. Ионин Б.И., Ершов Б.А. ЯМР спектры в органической химии. М.: Химия, 1967. 222 с.
36. Тимофеева М.Н., Пай З.П., Толстиков А.Г., Кустова Г.Н., Селиванова Н.В., Бердникова П.В., Брыляков К.П., Шангина А.Б., Уткин В.А. // Изв. Акад. наук. Сер. хим. 2003. № 2. С. 458. [Russ. Chem. Bull., Int. Ed. 2003. № 2. P. 480].
37. Коншиевская Г.А., Филиппов А.П., Собчак Ю.М., Зюлковский Ю.Ю., Яцимирский К.Б., Белоусов В.М. // Кинетика и катализ. 1980. Т. 21. № 4. С. 933.
38. Мелвин-Хьюз Е.А. Равновесие и кинетика реакций в растворах. М.: Химия, 1975. 470 с.
39. Райхарт К. Растворители и эффекты среды в органической химии. М.: Мир, 1991. 163 с.