

УДК 547.597:542.934:541.127

**ИССЛЕДОВАНИЕ СОВМЕЩЕННЫХ РЕАКЦИЙ ПОЛУЧЕНИЯ
ЦИКЛОГЕКС-1-ЕН-3-ОЛА, ЭПОКСИДОВ 4-ВИНИЛЦИКЛОГЕКСЕНА И
ТЕТРАГИДРОИНДЕНА В ПРИСУТСТВИИ “IN SITU” ОБРАЗУЮЩЕГОСЯ
ПЕРОКСОКОМПЛЕКСА МОЛИБДЕНА**

Н.И. Гаривов

*Институт нефтехимических процессов имени Ю.Г. Мамедалиева
Национальной АН Азербайджана
1025, Баку, пр.Ходжали 30; e-mail: gneumat. @ rambler.ru*

В работе исследована совмещенная реакция получения циклогекс-1-ен-3-ола и эпоксидов 4-винилциклогексена (4-ВЦГ) и тетрагидроиндена (ТГИ) в присутствии “in situ” образующегося пероксокомплекса молибдена. Установлено, что в отличие от циклогексеновых углеводородов, 4-ВЦГ и ТГИ имеющие по 2 двойные связи, эпоксидируются только по кратной связи циклогексенового кольца. Эпоксидирование 4-ВЦГ и ТГИ индивидуальным гидропероксидом циклогексенила проходит в более мягких условиях (на 15-20°C) ниже, чем с другими гидропероксидами и с получением не менее ценного продукта, чем эпоксид, непредельного спирта.

Ключевые слова: окисление, кислород воздуха, гидропероксид циклогексенила, пероксид водорода, эпоксидирование, совмещенные реакции, эпоксиды, непредельные спирты и пероксокомплексы переходных металлов.

ВВЕДЕНИЕ

Кислородная функционализация циклоолефинов является неотъемлемой составляющей в цепи освоенных процессов нефтехимического и органического синтеза. Методы проведения кислородной функционализации непредельных углеводородов зависят от многих факторов, одним из основных которых является выбор окислителя. Окислитель в целом должен быть доступным и экономически выгодным, а также экологически чистым. Процесс окисления циклоолефинов должен завершиться утилизацией побочных, токсичных соединений, т.е. он должен быть безотходным. По этим критериям, наиболее подходящим окислителем в реакциях жидкофазного каталитического окисления циклоолефинов, является кислород воздуха. Согласно классическим представлениям окисления циклоолефинов кислородом воздуха, эта реакция протекает по аллильному механизму т.е. первичной атаке активного

кислорода подвергается атом водорода в фрагменте CH_3 , CH_2 , CH , находящихся в альфа положении к двойной связи субстрата [1,2]. Это, возможно, объясняется более высокой подвижностью данных атомов водорода по сравнению с другими. Первичным продуктом в реакции окисления циклоолефинов кислородом воздуха является гидропероксид. Дальнейшее превращение гидропероксида в зависимости от условий реакции может протекать по гомолитическому (радикальному) и гетеролитическому (ионному) направлению. Наиболее сложные реакции окисления циклоолефинов кислородом протекают по сложным радикально-ионным механизмам [3]. Катализаторами реакции окисления циклоолефинов являются соединения металлов переменной валентности VI-VIII групп. Ранее нами проводилась реакция жидкофазного каталитического окисления 4-ВЦГ и ТГИ кислородом воздуха в

присутствии биметаллической ($\text{Co}^{2+}, \text{Mo}^{5+}$) системы с целью получения в одну стадию кислородсодержащих соединений - эпоксидов, непредельных спирты и кетонов [4]. Реакция протекала с хорошими значениями конверсии и выхода, но образование большого количества (10-15%) высококипящих перекисных олигомерных соединений сложного состава делало это направление бесперспективным.

В представленной работе показаны результаты исследований реакции совме-

щенного получения циклогекс-1-ен-3-ола и эпоксидов 4-винилциклогексена (4-ВЦГ) и тетрагидроиндена (ТГИ) в присутствии “*in situ*” образующихся пероксокомплексов молибдена. 4-ВЦГ и ТГИ, имеющие в своей структуре по две двойные связи, согласно литературным данным, подвергаются эпоксидированию только по двойной связи циклогексенового кольца [5]. Это можно объяснить тем, что энергия активации кратной связи циклогексенового кольца ниже, чем бокового или циклопентенового фрагмента.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Решение поставленной задачи нами рассматривалось в двух вариантах:

1. Жидкофазное окисление 4-ВЦГ и ТГИ молекулярным кислородом в присутствии каталитической системы $\text{CoBr}_2 + \text{Na}_2\text{HPO}_4$ до соответствующих гидропероксидов и разложением последнего в оксиде без предварительного выделения его, с участием молибденового сини [смеси $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{MoOBr} + (\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{MoOBr}_2$].
2. Жидкофазное окисление циклогексена молекулярным кислородом в присутствии каталитической системы $\text{CoBr}_2 + \text{Na}_2\text{HPO}_4$ до циклогексенил-гидропероксида, выделение последнего и эпоксидирование 4-ВЦГ и ТГИ с его участием.

В первом варианте наряду с оксидами 4-ВЦГ и ТГИ образуется также смесь изомеров непредельных спиртов, выделение и разделение которых усложняет процесс при его технологическом оформлении. Более приемлемые результаты получены во втором варианте решения этой задачи. Для нахождения оптимальных условий эпоксидирования 4-

ВЦГ и ТГИ синтезированным циклогексенилгидропероксидом изучали влияние различных факторов, в частности, температуры, продолжительности опытов, молярных соотношений диен : ГП и катализатора. Существенное влияние на направление превращения активного кислорода молекулы гидропероксида и селективности реакции оказывает ее температурный режим (рис.1-2). При 30-40°C разложение гидропероксида и окисление 4-ВЦГ и ТГИ протекают с большим индукционным периодом и при продолжительности 80 минут не превышают 20-25%. Вероятно, образование пероксокомплексного промежуточного соединения молибдена и перенос активного электрофильного кислорода гидропероксида к диенам при этой температуре энергетически затруднены. Основным направлением является непродуктивное разложение гидропероксида и накопление в оксиде циклогекс-1-ен-3-ола. С повышением температуры от 50 до 105°C выход продукта эпоксидирования 4-ВЦГ и ТГИ резко увеличивается и достигает 72.0-81.0%.

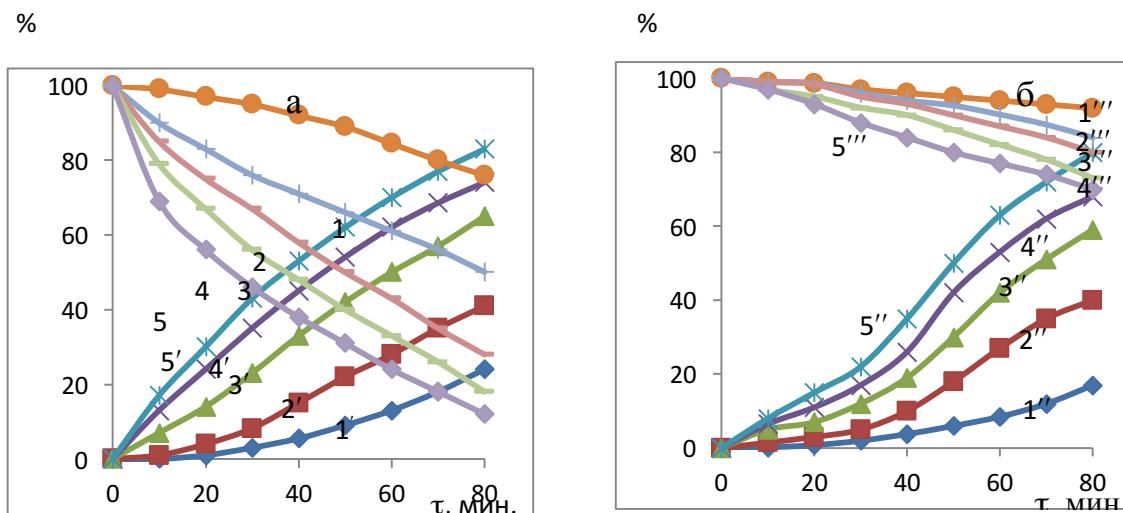


Рис. 1 Динамика превращения исходных соединений (а) и накопления основных продуктов реакции эпоксидирования 4-ЭЦГ (б) при разных температурах
Катализатор – молибденовая синь [смесь(C_2H_5O)₂MoOBr и (C_2H_5O)₂ MoOBr₂] 4-BЦГ:ГПЦГ=2:1, кол-во кат-ра $6 \cdot 10^{-4}$ г-ион Mo/моль ГПЦГ

Температура: 1-1'''-30° С; 2-2'''-50° С; 3-3'''-70° С; 4-4'''-90° С; 5-5'''-105° С

1-5 – степень превращения ГПЦГ

1'-5'-конверсия 4-ВЦГ

1''-5''-выход 4-этенил-7-оксабицикло [4.1.0]гексана, % моль исх. 4-“ЦГ

1'''-5'''-выход циклогекс-1-ен-3-ола, % на прев. ГПЦГ

Образование некоторого количества диэпоксида 4-ВЦГ и ТГИ наблюдается при более жестких условиях: температуре 90-105°С и повышении количества гидропероксида (молн. соотн. 4-ВЦГ:ГПЦГ=1:1:2). Содержание их в продукте эпоксидирования по данным ГЖХ-анализа не превышает 5-8%. При этих условиях введение второй эпоксигруппы в состав 4-ВЦГ или ТГИ сопровождается изомеризацией оксиранового кольца в карбонильную группу. Направление реакции окисления 4-ВЦГ и ТГИ наряду с температурой существенно зависит также от природы используемого растворителя. В частности, известно, что растворители активно участвуют в процессе сольватации исходной каталитической системы и образующихся пероксокомплексов [6]. В зависимости от природы растворителя, конверсия исходных субстратов и селективность реакции по соответствующим эпоксидам

могут варьировать в широком интервале. Наиболее высокие выходы эпоксидов получены при использовании слабо полярных растворителей - 1,4-диоксана, толуола и дихлорэтана (78.0-81.0%).

Высокая селективность реакции (84.0-88.0%) с участием этих растворителей, вероятно, объясняется их константами экстракции. Окисление 4-ВЦГ и ТГИ протекает с близкой скоростью и избирательностью в среде 1,2-дихлорэтана и толуола. Исходя из технологии разделения реакционной смеси, окисление этих углеводородов целесообразно вести в среде толуола.

Превращение 4-ВЦГ и ТГИ в зависимости от молярного отношения субстрата к гидропероксиду варьируется в широком диапазоне. При этом ГПЦГ участвует и в реакции образования активного пероксокомплекса молибдена, и в качестве реагента при окислении субстрата.

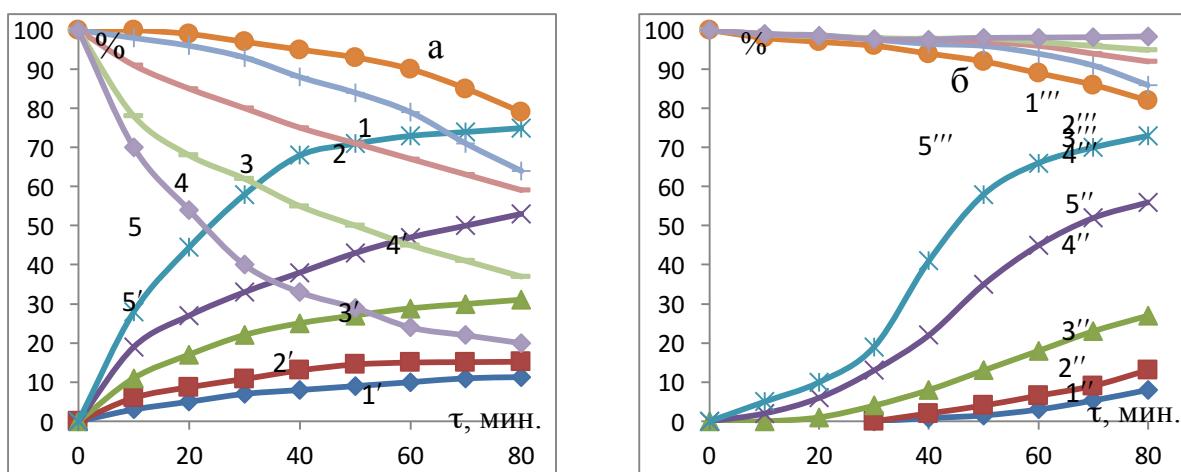


Рис. 2. Динамика превращения исходных соединений (а) и накопления основных продуктов (б) реакции эпоксидирования ТТИ при разных температурах.

Катализатор – молибденовая синь смесь $(C_2H_5O)_2MoOBr$ и $(C_2H_5O)_2MoOBr_2$, ТГИ:ГПЦГ=2:1, кол-во кат-ра $6 \cdot 10^{-4}$ г-ион Мo/моль ГПЦГ

Температура: 1-1'''-30° С; 2-2'''-50° С; 3-3'''-70° С; 4-4'''-90° С; 5-5'''-105° С

1'-5' – степень превращения ГПЦГ

1''-5'' – конверсия ТГИ

1'''-5''' – выход 3,4-эпоксида тетрагидроиндена, % моль исх. ТГИ

5'''-5''' – выход циклогекс-1-ен-3-ола, % на прев. ГПЦГ

Исследование показало, что расходование ГПЦГ в направлении непродуктивного распада (маршрут I) и индуктивного окисления субстратов (маршрут II) существенно зависит от активности образующегося пероксокомплекса и температурного режима реакции. Увеличение скорости окисления субстрата во времени обусловлено скоростью образования активного пероксокомплекса в реакционной среде. При этом, если первично образующийся интермедиат является продуктом переходного металла и гидропероксида, то данное промежуточное соединение проявляет активность в непродуктивном разложении последнего. Однако, если образующийся интермедиат возникает путем взаимодействия “in situ”

образующегося пероксокомплекса металла и субстрата, то он активен в электрофильном присоединении кислородного атома к двойной связи субстрата.

Далее нами установлено, что молярное соотношение субстрат:ГПЦГ существенно влияет на выход продукта эпоксидирования и на селективность реакции. Результаты исследования, приведенные на рис. 3, показывают, что в начальной стадии, независимо от мольного соотношения реагентов реакция протекает в направлении образования моноэпоксидов, максимальные выходы которых на превращенный гидропероксид циклогексенила достигаются при соотношении диен:ГПЦГ=3:1 и температуре 90°С.

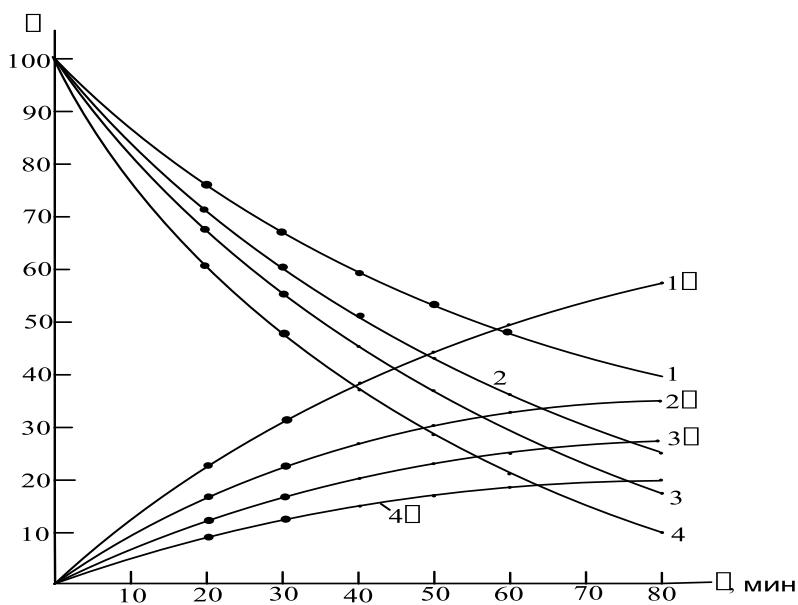


Рис. 3. Динамика превращения исходных соединений (а) и накопления основных продуктов реакции эпоксидирования 4-ВЦГ(б) в зависимости от молярного соотношения 4-ЭЦГ:ГПЦГ.

Катализатор – молибденовая синь [смесь $(C_2H_5O)_2MoOBr$ и $(C_2H_5O)_2 MoOBr_2$], температура - 90° С, кол-во кат-ра $6 \cdot 10^{-4}$ г-ион Мo/моль ГПЦГ;

Молярное соотношение 4-ВЦГ:ГПЦГ:1,1',1'',1'''-1:1; 2,2',2'',2'''- 2:1; 3,3'-,3'',3'''- 3:1; 4,4',4'',4'''- 4:1; 1-4 –степень превращения ГПЦГ;

1'-4'-конверсия 4-ВЦГ; 1''-4''-выход 4-этенил-7-оксабицикло [4.1.0]гексана;
1'''-4'''-выход циклогекс-1-ен-3-ола.

При увеличении соотношения как 4-ВЦГ:ГПЦГ, так и ТГИ:ГПЦГ от 3:1 до 1:2 (в сторону увеличения количества гидропероксида) наряду с кратной связью циклогексенового фрагмента, боковая винильная группа молекулы 4-ВЦГ или двойная связь циклопентенового фрагмента ТГИ также подвергаются эпоксидированию. Выход диэпоксидов по отношению кmonoэпоксидам не превышает 6.0-9.0%.

Известно, что при окислении циклоолефинов пероксидом водорода в присутствии пероксосоединений молибдена или вольфрама “in situ” образующегося в ходе реакции, высокая селективность достигается при введении определенного количества органической или [7] или неорганической [8] кислоты в реакционную зону. Согласно литературным данным, наряду с H_2O_2 , разложение гидропероксидов с участием

органических кислот также увеличивается, однако при этом увеличивается и доля непродуктивного разложения самого гидропероксида.

Учитывая это, нами было изучено также влияние C₁-C₂ органических кислот на скорость образования и накопления эпоксидов 4-ВЦГ и ТГИ.

С целью изучения влияния этих кислот на активность катализаторов опыты проводились в двух вариантах. Для первой серии опытов катализатор готовили предварительно, путем смешения спиртового раствора молибденовой сини, гидропероксида циклогексенила и муравьиной (или уксусной) кислоты в мольном соотношении $Mo^{n+}:GPG:RCOOH = 1:100:1-2$.

Установлено, что при введении приготовленного таким образом каталитического комплекса в процесс эпоксидирования как 4-ВЦГ, так и ТГИ

при найденном оптимальном температурном режиме ($90\text{-}105^{\circ}\text{C}$) доля каталитического разложения гидропероксида циклогексенила снижается, т.е. для достижения высокого выхода соответствующего эпоксида на превращенный олефин требуется больший расход гидропероксида.

Результаты опытов по эпоксидированию 4-ВЦГ и ТГИ в присутствии гидропероксида циклогексенила, спиртового раствора молибденовой сини и уксусной кислоты приведены в табл.1.

Табл.1. Показатели эпоксидирования 4-ВЦГ и ТГИ в присутствии уксусной кислоты ($\tau=60\text{мин.}$, $C_{\text{ГПЦГ}}=1$ моль/л, диен:ГПЦГ=3:1, $C_{\text{МО}}=6 \cdot 10^{-4}$ г-ион Мo/моль ГПЦГ, растворитель-толуол.)

$C_{\text{снзсоон}}$, масс%	Конц. ГПЦГ, %		Конц. диена, %		Селективность на превращенный ГПЦГ, %	
	90° C	105° C	90° C	105° C	90° C	105° C
для 4-винилциклогекс-1-эна						
-	68.0	75.5	61.2	70.0	76.5	83.4
0.5	71.4	82.3	61.0	69.1	73.3	81.8
1.0	70.6	83.0	60.3	69.0	73.7	81.4
2.0	74.0	85.2	55.4	63.7	71.4	78.0
5.0	76.1	88.6	53.0	58.2	68.6	75.7
для тетрагидроиндена						
-	55.0	77.7	46.3	72.5	80.0	84.9
0.5	56.5	80.6	46.2	68.4	79.0	84.0
1.0	60.3	81.1	44.0	68.3	77.5	82.5
2.0	62.1	85.4	44.1	68.0	77.2	81.3
5.0	63.4	87.0	41.6	65.2	73.0	76.4

Таким образом, на основе проведенных исследований оптимальными условиями совместного получения эпоксида 4-ВЦГ или ТГИ и циклогекс-1-ен-3-ола выбраны следующие:

- для реакции совместного получения эпоксида 4-ВЦГ и циклогекс-1-ен-3-ола:

Температура $90\text{-}105^{\circ}\text{C}$, мольное соотношение 4-ВЦГ:ГПЦГ=2-3:1, продолжительность опыта 60-80мин. Выходы 1,2-эпокси-4-винилциклогексана

Кислоту вводили в реактор перед добавлением катализатора. Полученные данные свидетельствуют о том, что с увеличением концентрации уксусной кислоты при 90°C конверсия исходного гидропероксида и субстрата существенно уменьшается, однако при 105°C конверсия ГПЦГ резко увеличивается. Снижение селективности реакции на превращенный гидропероксид указывает на увеличение доли непродуктивного разложения последнего.

и циклогекс-1-ен-3-ола при этих условиях составляют 81.3-83.4 и 78.0-82.5% на превращенные реагенты, соответственно.

- для реакции совместного получения эпоксида ТГИ и циклогекс-1-ен-3-ола:

Температура $100\text{-}105^{\circ}\text{C}$, мольное соотношение ТГИ:ГПЦГ=3:1, продолжительность опыта 50-60 мин. Выходы 3,4-эпокситетрагидроиндена и циклогекс-1-ен-3-ола при этих условиях составляют 91.0-94.7 и 89.0-92.5% на превращенные реагенты, соответственно.

ВЫВОДЫ

Определены оптимальные условия двухстадийного процесса получения эпоксида и непредельного спирта катализитическим диспропорционированием 4-винилциклогексена и тетрагидроиндена с гидропероксидной группой гидропероксида циклогексенила.

Эпоксидирование 4-ВЦГ и ТГИ с гидропероксидом циклогексенила

позволяет проводить эту реакцию на 15-20°С ниже в сравнении с имеющимися в литературе аналогичными данными.

Установлено, что в отличие от циклогексеновых углеводородов, 4-ВЦГ и ТГИ имеющие по 2 двойные связи, эпоксидируются только по кратной связи циклогексенового кольца.

ЛИТЕРАТУРА

1. Рубайло В.Л., Маслов С.А. Жидкофазное окисление ненасыщенных соединений. Москва : Химия, 1988, 224 с.
2. Jemanujel' N.M. Современные представления о механизме окисления в жидкой фазе и роли в нем перекисных радикалов. В кн. Успехи химии органических перекисных соединений и аутоокисления. Москва: Химия, 1969, с. 319-338.
3. Алимарданов Х.М., Гаривов Н.И. Жидкофазное окисление C₆-C₈ циклоолефинов кислородом воздуха с участием металлоксодержащих микроструктурированных карбоновых материалов. // Журнал общей химии. 2013, т.83. № 145, с. 1822-1829.
4. Садых-заде С.И., Гаривов Ф.И., Кулиев Р.А., Гаривов Н.И. Жидкофазное катализитическое окисление 4-винилциклогексена кислородом воздуха в присутствии биметаллической катализитической системы. //Известия высших учебных заведений. Химия и химическая технология. 1987, т. 30., № 4, с.32-35.
5. Гаривов Н.И. Окисление C₆-C₈ циклоолефинов кислородом воздуха в присутствии бромида кобальта и оксобромида молибдена. // Процессы нефтехимии и нефтепереработки. 2014, т. 15, № 4 (60), с. 327-332.
6. Crivello Y.V., Narayan R. Novel Epoxynorbornane Monomers. I Sintesis and Characterization. // Macromolecules. 1996, vol. 29, № 1, p.433-438.
7. Алимарданов Х.М., Сулейманова Э.Т., Исмаилов Э.Г., и др. Получение метил-, диметил-, винилциклогександиолов-1,2 одностадийным гидроксилированием производных циклогексена. // Нефтехимия. 1994, т. 34. №. 4, с. 344-349.
8. Мельник Л.В., Мешечкина А.Е., Рыбина Г.В., Среднев С.С., Москвичев Ю.А., Козлова О.С. Синтез 1,2-эпоксицикlopентана и (или) 1,2-цикlopентандиола окислением цикlopентена водным раствором пероксида водорода. // Нефтехимия, 2012, том 52, № 5, с.348-352.

REFERENCES

1. Rubajlo V.L., Maslov S.A. *Zhidkofaznoe okislenie nenasyshennyh soedinenij* [Liquid-phase oxidation of unsaturated compounds]. Moscow: Himiya Publ., 1988, 224 p.
2. Jemanujel' N.M. A contemporary view on the liquid-phase oxidation mechanism and the role of peroxide radicals. In the book "Advances of the chemistry of organic peroxide compounds and auto-oxidation". Moscow: Himiya Publ., 1969, 319-338 p.
3. Alimardanov H.M., Garibov N.I. Liquid-phase oxidation of C₆-C₈ cycloolefines by atmospheric air with the participation of metal-containing microstructured carbon materials. Журнал общей химии. *Zhurnal obshchei khimii - Russian Journal of General Chemistry*. 2013, vol. 83, no. 145, pp. 1822-1829.

4. Sadyh-zade S.I., Garibov F.I., Kuliev R.A., Garibov N.I. Liquid-phase catalytic oxidation of 4-vinylcyclohexane by atmospheric air in the presence of bimetallic catalytic system. *Khimiya I Khimicheskaya Tekhnologiya - Chemistry and Chemical Technology*. 1987, vol. 30, no. 4, pp.32-35. (In Russian).
5. Garibov N.I. Oxidation of C₆-C₈ cycloolefins by atmospheric air in the presence of cobaltous bromide and molybdenum oxobromide. Processes of Petrochemistry and Oil Refining. 2014, vol. 15, no. 4 (60), pp. 327-332. (In Azerbaijan).
6. Crivello Y.V., Narayan R. Novel Epoxynorbornane Monomers. I Sintesis and Characterization. *Macromolecules*. 1996, vol. 29, № 1, p.433-438.
7. Alimardanov H.M., Sulejmanova Je.T., Ismailov Je.G., i dr. Preparation of methyl-, dimethyl-, vinyl-cyclohexndiols-1.2 with one-stage hydroxylation of cyclohexane derivatives. *Neftehimija – Petroleum Chemistry*. 1994, vol. 34, no. 4, pp. 344-349. (In Russian).
8. Mel'nik L.V., Meshechkina A.E., Rybina G.V., Srednev S.S., Moskvichev Ju.A., Kozlova O.S. Synthesis of 1,2-epoxycyclopentane and (or) 1,2-cyclopentadiol through cyclopentane oxidation by hydrogen peroxide aqueous solution. *Neftehimija – Petroleum Chemistry*. 2012, vol. 52, no. 5, pp. 348-352. (In Russian).

RESEARCH INTO COMBINED REACTIONS FOR THE PREPARATION OF CYCLOHEX-1-EN-3-OL, EPOXIDES 4-ETENILCYCLOHEXENE AND TETRAHYDROINDENE IN THE PRESENCE OF "IN SITU" FORMED PEROXO-COMPLEX OF MOLYBDENUM

N.I. Garibov

Y.G. Mamedaliyev Institute of Petrochemical Processes

National Academy of Sciences of Azerbaijan

Hodjaly Ave., 30 1025, Baku; e-mail: gneymat. @ rambler.ru

The paper examined the combined reaction for producing cyclohex-1-en-3-ol and epoxides 4-etenilcyclohexene and tetrahydroindene in the presence of "in situ" formed peroxyo-complex of molybdenum. It found that unlike cyclohexene hydrocarbons, 4-etenilcyclohexene and tetrahydroindene having 2 double bonds are epoxidized through the multiple bond of cyclohexene ring. The epoxidation of 4-etenilcyclohexen and tetrahydroindene by individual hydroperoxide cyclohexenyl occurs in softer conditions (15-20 C), which is down from other hydroperoxides and produces not less valuable product than epoxid, unsaturated alcohol.

Keywords: *oxidation, air oxygen, hydrogen peroxide of cyclohexenyl, epoxidation, combined reactions, epoxides, unsaturated alcohols, peroxyo-complexes of transition metals.*

“İN SİTU” ƏMƏLƏ GƏLƏN MOLİBDEN PEROKSOKOMPLEKSİN İŞTİRAKINDA TSİKLOHEKS-1-EN-3-OLUN VƏ 4-VİNİLTSİKLOHEKSENİN VƏ TETRAHİDROİNDENİN EPOKSİDLƏRİNİN QOŞULMUŞ REAKSİYALAR ŞƏRAİTİNDE ALINMASININ TƏDQİQİ

N.İ. Qəribov

*AMEA Y.Məmmədəliyev adına Neft-Kimya Prosesləri İnstitutu
Az 1025 Bakı, Xocalı prospekti, 30; e-mail: gneymat. @ rambler.ru*

Tsikloheks-1-en-3-olun və 4-viniltsikloheksenin və tetrohidroindenin epoksidlərinin qoşulmuş reaksiyalar prosesində alınmasının optimal şəraitləri müəyyən edilmişdir. 4-

viniltsikloheksenin və tetrohidroindenin epoksidlərinin alınmasında tsiklodienlərin ikiqat rabitəlirindən ancaq tsikloheksen halqasında olanı oksidləşmə reaksiyasına qoşulur. Təklif olunan üsulla doymamış spirtlərin və epoksidlərin alınması, ədəbiyyatda müqayisə olunan proseslərin aparılmasından 15-20°C aşağı temperaturda, yumşaq şəraitdə keçir.

Açar sözlər: oksidləşmə, havanın oksigeni, tsikloheksenil hidroperoksidi, hidrogen peroksidi, epoksidləşmə, qoşulmuş reaksiyalar, epoksidlər, doymamış spirtlər, keçid metalların peroksokompleksləri.

Поступила в редакцию 15.01.2018.