

УДК 547.592.2+547.426.1+547.599.2

DOI: 10.15372/ChUR2020215

Использование глицерина при синтезе полициклических глицеридов

М. Д. ИБРАГИМОВА, Х. М. МАМЕДОВА, Р. А. РАСУЛОВА, В. С. КАДЫРЛЫ, Э. К. МАХМУДОВА

*Институт нефтехимических процессов им. Ю. Г. Мамедалиева НАН Азербайджана,
Баку (Азербайджан)**E-mail: kimyasi586@gmail.com*

(Поступила 27.09.19; после доработки 13.11.19)

Аннотация

Приведены результаты систематических исследований в области синтеза простых эфиров на основе глицерина и полициклических ненасыщенных углеводородов. Реакции присоединения глицерина к циклогексену, бицикло[2.2.1]гепт-2-ену, трицикло[5.2.1.0^{2,6}]дека-3,8-диену, тетрацикло[4.4.1^{2,5}.1^{7,10}.0^{1,6}]-додец-3-ену и их алкилзамещенным производным проведены в присутствии гомогенного катализатора – эфирата трехфтористого бора ($\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$). Выявлено, что катализатор $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ способствует успешному превращению вышеуказанных полициклических олефинов и их алкилзамещенных производных в моноэфиры глицерина с выходами 70–87, 81 и 64–74 % соответственно. Изучено влияние различных факторов: температуры, времени проведения реакции, молярного соотношения исходных компонентов, а также количества катализатора на выход эфиров; определены оптимальные условия реакций синтеза би-, три- и тетрациклических глицеридов. Синтезированные простые эфиры могут быть использованы в качестве добавок к синтетическим маслам.

Ключевые слова: глицерин, циклоолефин, глицериды, реакция присоединения, эфираат трехфтористого бора

ВВЕДЕНИЕ

В последние годы широкий масштаб приобретает производство биодизеля. Побочным продуктом при производстве биотоплива является глицерин, массовое соотношение которого к целевому продукту составляет 10 : 1 [1, 2]. Также глицерин образуется в процессе получения мыла при омылении жиров. В связи с резким ростом выработки глицерина ведется поиск новых методов его очистки, а также способов превращения в полезные продукты.

В настоящее время известно множество способов применения глицерина, который используется в различных областях. Тем не менее, интерес к исследованиям новых направлений его переработки постоянно растет в связи с высокой доступностью этого продукта. В последнее

десятилетие опубликован ряд обзоров, посвященных данной теме [3, 4].

Синтетические возможности глицерина и его производных практически неисчерпаемы, использование этих продуктов приводит к получению веществ с ценными свойствами. Простые и сложные эфиры глицерина находят применение как основные компоненты при приготовлении антимикробных препаратов, поверхностно-активных веществ, эмульгаторов в пищевой, фармацевтической и косметической промышленности и т. д. [5–7].

Большой интерес представляет получение и изучение физико-химических свойств глицеридов циклического строения. Основной способ получения простых и сложных эфиров глицерина – реакция этерификации [8–10]. Однако в случае получения эфиров циклического строе-

ния этот метод затруднен из-за невысокой доступности соответствующих спиртов. К тому же реакции глицерина со спиртами в присутствии кислотных или щелочных катализаторов имеют недостатки, в частности, образование побочных продуктов, которые при смешивании с целевым продуктом окрашивают его и вызывают резкий запах. Затрудненное выделение основного продукта в чистом виде приводит к увеличению себестоимости, что делает невыгодным его использование в косметической и фармацевтической промышленности [11–13].

Из опубликованных данных известно о каталитическом присоединении глицерина к изобутену, а также изоамилену. Однако для проведения этого процесса требуется большой избыток изобутена. При этом наблюдается недостаточная селективность, поскольку в основном получают триглицериды [14–16].

Ранее нами изучены реакции присоединения глицерина к трициклодекадиену в присутствии различных катализаторов. Результаты показали, что самым эффективным катализатором оказался эфират трехфтористого бора ($\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$) [17]. На основе глицерина нами получены разнообразные органические структурные соединения упрощенным способом, без участия растворителя в одностадийном процессе. Примечательно, что это обеспечивает возможность экологически чистым и простым путем преобразовывать глицерин в полезные химические вещества, имеющие широкую область применения.

В настоящей работе показана возможность синтеза глицеридов по реакции каталитического присоединения глицерина к циклоолефиновым углеводородам.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Опыты по синтезу полициклических эфиров на основе глицерина проводили в алкилирующей установке, снабженной термометром и магнитной мешалкой. Катализатор вводили в реакционную массу по каплям при интенсивном перемешивании. После завершения опыта катализатор удаляли промыванием реакционной массы дистиллированной водой, сушили над MgSO_4 и вакуумной перегонкой выделяли целевой продукт.

Состав и чистоту полученных глицеридов определяли с помощью метода газожидкостной хроматографии (ГЖХ) на хроматографе "Цвет-100" (Россия). Условия: жидкая фаза (полиэти-

ленгликоль сукцинат), нанесенная на сферохром (10 мас. %); длина колонки 2 м; температура испарителя 230–260 °С; температура колонки 140–150 °С; температура детектора 200–220 °С; ток 100 мА; скорость газа-носителя (гелия) 60 мл/мин.

ИК-спектры регистрировали с помощью Фурье-спектрометра ALPHA (Bruker, Германия), спектры ЯМР ^1H и ^{13}C – с помощью прибора AV-300 (Bruker, Германия) на частоте 300 МГц. В качестве растворителя применяли ацетон- d_6 .

Использованные исходные компоненты имели квалификацию "ч.". Ниже приведены физико-химические константы некоторых из них: глицерин (Гл) – т. кип. 290 °С, d_4^{20} 1.261, n_D^{20} 1.4790; $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ – т. кип. 126 °С, d_4^{20} 1.154; циклогексен (ЦГ) (1) – т. кип. 83 °С, d_4^{20} 0.810, n_D^{20} 1.446; бицикло[2.2.1]гепт-2-ен (3) – т. пл. 96 °С; трицикло[5.2.1.0^{2,6}]дека-3,8-диен (17) – т. пл. 19.5 °С, d_4^{20} 0.9760, n_D^{20} 1.5051; тетрацикло[4.4.1^{2,5}.1^{7,10}.0^{1,6}]додец-3-ен (19) – т. кип. 95–96 °С/11 мм рт. ст., d_4^{20} 1.0044, n_D^{20} 1.5180.

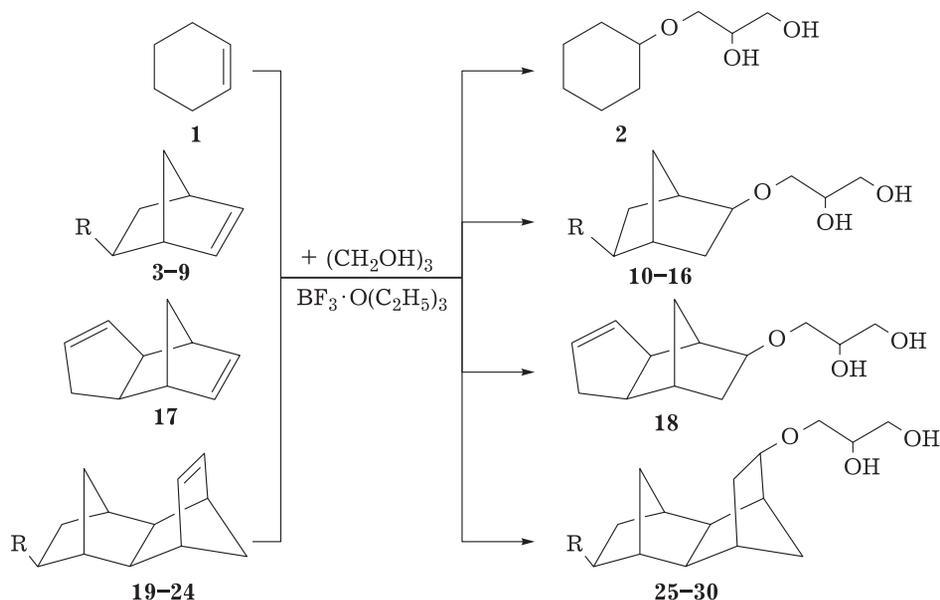
Исходные тетрациклические углеводороды (19–24) получали конденсацией норборнена и его алкилзамещенных производных с циклопентадиеном, в качестве исходного компонента применяли димер последнего в присутствии нано- TiO_2 (20 нм) по методике, описанной в [18].

Ниже приведены спектральные данные некоторых синтезированных эфиров глицерина.

Соединение (2). ИК-спектр, ν , см^{-1} : 1248 (C–O–C), 1453 (CH_2), 2857–2925 (CH), 3388 (OH). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д.: 1.30–1.70 (м, 10H, 5 CH_2), 2.90 (м, H, CH–O), 3.60 (д, 4H, 2 CH_2 , $J = 10.9$ Гц), 3.64 (м, H, CH), 3.55–3.60 (с, 2H, 2OH). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м. д.: 32.23 (C^{1,3}), 82.1 (C²), 24.2 (C^{4,6}), 25.88 (C⁵), 71.59 (C⁷), 69.0 (C⁸), 62.7 (C⁹).

Соединение (10). ИК-спектр, ν , см^{-1} : 1199 (C–O–C), 1450 (CH_2), 2875–2943 (CH), 3327 (OH). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д.: 1.3 (д, 2H, CH_2), 1.4 (д, 2H, CH_2), 1.6–1.7 (д, 4H, 2 CH_2), 3.6–3.9 (м, 4H, 2 CH_2), 3.9 (с, 1H, CHO–), 4.0 (м, 2H, CH_2 –O–), 3.57–3.78 (с, 2H, 2OH). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м. д.: 85.6 (C²), 73.5 (C⁹), 70.5 (C¹⁰), 70.1 (C⁸), 41.1 (C¹), 39.9 (C⁴), 36.9 (C³), 30.4 (C⁶), 32.9 (C⁷), 38.3 (C⁵).

Соединение (16). ИК-спектр, ν , см^{-1} : 1356 (CH_3), 1182 (C–O–C), 1453 (CH_2), 2877–2931 (CH), 3378 (OH). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д.: 1.3 (д, 2H, CH_2), 1.4 (д, 2H, CH_2), 1.6–1.7 (д, 4H, 2 CH_2), 3.6–3.9 (м, 4H, 2 CH_2), 3.9 (с, 1H, CHO–), 4.0 (м, 2H, CH_2 –O–), 3.57–3.78 (с, 2H, 2OH), 1.23–1.25 (т, 6H, 3 CH_2), 1.28–1.32 (м, 4H, 2 CH_2), 0.86 (т, 3H, CH_3). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м. д.: 85.6 (C²), 73.5 (C⁹), 70.5



R = H (3, 10, 19, 25), CH₃ (4, 11, 20, 26), C₂H₅ (5, 12, 21, 27), C₃H₇ (6, 13, 22, 28), C₄H₉ (7, 14, 23, 29), C₅H₁₁ (8, 15, 24, 30), C₆H₁₃ (9, 16)

Схема 1.

(C¹⁰), 70.1 (C⁸), 41.1 (C¹), 39.9 (C⁴), 36.9 (C³), 28.6 (C⁶), 25.9 (C⁷), 24.0 (C⁵), 29.1 (C¹¹), 27.3 (C¹²), 28.5 (C¹³), 32.1 (C¹⁴), 23.2 (C¹⁵), 13.9 (C¹⁶).

Соединение (18). ИК-спектр, ν , см⁻¹: 1620 (CH=CH), 1206 (C–O–C), 1352 (CH₂), 2884–2946 (CH), 3396 (OH). Спектр ЯМР ¹H, δ , м. д.: 1.30–1.70 (м, 3H, 3CH), 2.10 (м, H, CH), 2.76 (м, H, CH–O), 3.45–3.55 (м, 4H, 2CH₂), 3.60–3.65 (м, 2H, 2OH), 1.85–2.30 (м, 6H, 3CH₂), 5.54 (м, H, CH=), 6.20 (м, H, CH=). Спектр ЯМР ¹³C, δ , м. д.: 44.9 (C¹), 51.2 (C²), 132 (C³), 132.4 (C⁴), 39.3 (C⁵), 43.2 (C⁶), 41.7 (C⁷), 39.6 (C⁸), 83 (C⁹), 28.4 (C¹⁰), 70.8 (C¹¹), 70.1 (C¹²), 61.9 (C¹³).

Соединение (25). ИК-спектр, ν , см⁻¹: 1210 (C–O–C), 1417 (CH₂), 2881–2933 (CH), 3266 (OH). Спектр ЯМР ¹H, δ , м. д.: 1.41 (м, 6H, 6CH), 1.76 (с, H, CH), 2.80 (д, H, CH–O), 1.25–1.82 (м, 4H, 2CH₂), 1.78–2.10 (м, 4H, 2CH₂), 3.34–3.57 (м, H, CH; 2H, CH₂), 3.53–3.62 (м, 2H, 2OH), 1.25–1.31 (м, 6H, 3CH₂). Спектр ЯМР ¹³C, δ , м. д.: 45.5 (C^{1,10}), 42.7 (C²), 86.6 (C³), 40.5 (C⁴), 41.8 (C⁵), 54.3 (C⁶), 39.8 (C⁷), 33.8 (C^{8,9}), 28.2 (C¹¹), 37.0 (C¹²), 72.1 (C^{13,14}), 65.4 (C¹⁵).

Соединение (27). ИК-спектр, ν , см⁻¹: 1327 (CH₃), 1225 (C–O–C), 1420 (CH₂), 2875–2921 (CH), 3278 (OH). Спектр ЯМР ¹H, δ , м. д.: 1.40 (м, 6H, 6CH), 1.70 (с, H, CH), 2.75 (д, H, CH–O), 1.25–1.80 (м, 4H, 2CH₂), 1.78–2.10 (м, 4H, 2CH₂), 3.45–3.55 (м, H, CH; 4H, 2CH₂), 3.60–3.65 (м, 2H, 2OH), 1.26–1.32 (м, 6H, 3CH₂), 0.93 (т, 3H, CH₃).

Спектр ЯМР ¹³C, δ , м. д.: 46.0 (C^{1,10}), 44.9 (C²), 86.1 (C³), 40.5 (C⁴), 42.1 (C⁵), 54.8 (C⁶), 40.1 (C⁷), 34.8 (C^{8,9}), 28.9 (C^{11,17}), 38.0 (C¹²), 72.2 (C^{13,14}), 65.0 (C¹⁵), 27.4 (C¹⁶).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Присоединение Гл к ряду полициклических ненасыщенных углеводородов – ЦГ (1), бицикло[2.2.1]гепт-2-ену (3), трицикло[5.2.1.0^{2,6}]дека-3,8-диену (17), тетрацикло[4.4.1^{2,5}.1^{7,10}.0^{1,6}]додец-3-ену (19) и их алкилзамещенным производным (20–24) – осуществлено в присутствии гомогенного катализатора BF₃·OEt₂ (схема 1).

Изучено влияние различных факторов на выход эфиров: температуры, продолжительности реакции (τ), молярного соотношения исходных компонентов, а также количества катализатора. При исследовании влияния температуры на выход циклогексил-2-глицерида (2) выявлено, что при повышении температуры реакции от 80 до 90 °С ($\tau = 2$ ч, содержание BF₃·OEt₂ – 0.5 %) выход эфира 2 увеличивается от 42 до 47 %, при дальнейшем росте до 100 °С увеличение выхода эфира не наблюдается (табл. 1). При 90 °С изучено влияние молярного соотношения реагирующих компонентов Гл/ЦГ в пределах (1 : 1)–(1 : 1.4) и установлено, что при соотношении 1 : 1.2 наиболее высокий выход эфира составляет 51 % (см. табл. 1).

ТАБЛИЦА 1

Влияние различных факторов на образование циклогексил-2-глицерида

Влияющие факторы				Выход циклогексил-2-глицерида, %
Количество катализатора, %	Молярное соотношение Гл/ЦГ	Температура, °С	τ , ч	
0.5	1 : 1	80	2	42
0.5	1 : 1	90	2	47
0.5	1 : 1	100	2	47
0.5	1 : 1.1	90	2	49
0.5	1 : 1.2	90	2	51
0.5	1 : 1.3	90	2	52
0.5	1 : 1.4	90	2	52
1.0	1 : 1.2	90	2	53
1.2	1 : 1.2	90	2	54
1.3	1 : 1.2	90	2	55
1.5	1 : 1.2	90	2	56
1.3	1 : 1.2	90	3	67
1.3	1 : 1.2	90	4	70
1.3	1 : 1.2	90	5	71

Примечание. Здесь и в табл. 2: катализатор – $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$, τ – продолжительность реакции.

ТАБЛИЦА 2

Оптимальные условия синтеза глицеридов

Глицерид	Температура, °С	τ , ч	Молярное соотношение компонентов (Гл/Циклоолефин)	Содержание катализатора, %
Моноциклический	90	4	1 : 1.2	1.3
Бициклические	80	4	1 : 1.25	1.25
Трициклический	100	4	1 : 1.4	1.4
Тетрациклические	100	5	1 : 2.0	1.5

Влияние количества катализатора на процесс образования соединения **2** изучали при соотношении катализатор/исходное сырье 0.5–2 мас. %. Наибольший относительный выход эфира **2** (55 %) наблюдался при содержании катализатора 1.3 мас. % ($\tau = 2$ ч). При $\tau = 4$ ч выход эфира достигал 70 %. С увеличением τ до 5 ч выход целевого продукта менялся незначительно (см. табл. 1).

Катализатор $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ способствовал успешному превращению норборнена (**3**), дициклопентадиена (**17**), тетрациклододецена (**19**) и их алкилзамещенных производных в моноэфиры глицерина с выходом 70–87, 81 и 64–74 % соответственно. В случае дициклопентадиена наблюдалось нуклеофильное присоединение Гл исключительно к 8,9-двойной связи. Это объясняется большей активностью двойной связи в норборненовом фрагменте дициклопентадиена по сравнению с циклопентеновым фрагментом.

В исследуемых реакциях для предотвращения полимеризации в качестве ингибитора ис-

пользован гидрохинон в количестве 0.1 мас. % в расчете на циклоолефин.

Таким образом, в результате проведенных исследований определены оптимальные условия синтеза би-, три- и тетрациклических глицеридов (табл. 2).

По данным ГЖХ-анализа, степень чистоты синтезированных эфиров составляет 98–99 %. Выходы, физико-химические свойства и данные элементного анализа полученных соединений представлены в табл. 3.

Установлено, что присоединение полициклических олефинов к Гл протекает преимущественно по первичной и незначительно по вторичной гидроксильной группе в соотношении (85–89) : (15–11).

Анализ полученных данных показал, что с ростом длины алкильного радикала в молекуле бициклогептена и тетрациклододецена с C_1 до C_6 значительно уменьшается выход бициклических **11–16** (с 85 до 70 %) и тетрациклических глицеридов **26–30** (с 84 до 64 %). Этот факт объяс-

ТАБЛИЦА 3

Физико-химические свойства синтезированных эфиров глицерина

№ соединения	Выход, %	Т. кип. °С/мм рт. ст.	d_4^{20}	n_D^{20}	Найдено, %		Формула	Вычислено, %	
					С	Н		С	Н
2	70	180/45	1.100	1.4870	61.97	10.35	$C_9H_{18}O_3$	62.04	10.41
10	87	110–111/1	1.2556	1.4730	64.49	9.61	$C_{10}H_{18}O_3$	64.54	9.67
11	85	122–123/1	1.1816	1.4800	65.91	9.81	$C_{11}H_{20}O_3$	66.02	10.00
12	84	131–133/1	1.1309	1.4818	67.26	10.21	$C_{12}H_{22}O_3$	67.31	10.28
13	80	146–148/1	1.1209	1.4820	68.35	10.42	$C_{13}H_{24}O_3$	68.45	10.52
14	78	151–155/1	1.1190	1.4844	69.25	10.54	$C_{14}H_{26}O_3$	69.45	10.74
15	75	160–161/1	1.1065	1.4900	70.12	10.73	$C_{15}H_{28}O_3$	70.32	10.93
16	70	169–170/1	1.1021	1.5051	70.92	10.91	$C_{16}H_{30}O_3$	71.12	11.10
18	81	165–166/2	1.1429	1.5138	69.57	8.97	$C_{13}H_{20}O_3$	69.61	8.99
25	74	155–156/1	1.1358	1.5235	72.22	8.46	$C_{15}H_{21}O_3$	72.26	8.49
26	70	165–166/1	1.1337	1.5248	72.93	8.77	$C_{16}H_{23}O_3$	72.97	8.80
27	69	172–173/1	1.1311	1.5259	73.58	9.05	$C_{17}H_{25}O_3$	73.61	9.08
28	67	190–191/1	1.1286	1.5267	74.15	9.31	$C_{18}H_{27}O_3$	74.19	9.34
29	66	196–197/1	1.1264	1.5274	74.68	9.53	$C_{19}H_{29}O_3$	74.72	9.57
30	64	210–211/1	1.1242	1.5283	75.15	9.74	$C_{20}H_{31}O_3$	75.20	9.78

няется пространственной конформацией, точнее отрицательным влиянием электронодонорных алкильных радикалов на реакционную способность π -связи бициклопентенового кольца.

Строение полученных эфиров подтверждено данными ИК- и ЯМР-спектроскопии. Так, в ИК-спектрах синтезированных эфиров проявляются следующие полосы поглощения: 3350–3400 cm^{-1} , относящиеся к первичным и вторичным гидроксильным группам; 1190–1200 cm^{-1} , свидетельствующие о присутствии в молекуле простого эфирного фрагмента (группы C–O–C). Полосы поглощения в области 2857–2932, 1460, 1367 cm^{-1} относятся к группам CH, CH₂, CH₃ соответственно.

Синтезированные эфиры – прозрачные жидкости с характерным запахом, которые могут быть использованы в качестве добавок к синтетическим маслам.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате проведенного цикла исследований определены оптимальные условия синтеза циклогексилглицерида в присутствии гомогенного катализатора ($BF_3 \cdot OEt_2$) с выходом 70 %. В аналогических условиях осуществлен синтез ряда представителей полициклических простых эфиров глицерина путем его присоединения к би-, три-, тетрациклическим углеводородам, а также их алкилзамещенным производным с выходами 64–87 %.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Sutter M., Da Silva E., Duguet N., Raoul Y., Méta y E., Le-maire M. Glycerol ether synthesis: A bench test for green chemistry concepts and technologies // *Chem. Rev.* 2015. Vol. 115, No. 16. P. 8609–8651.
- Tan H. W., Abdul Aziz A. R., Aroua M. K. Glycerol production and its applications as a raw material: A review // *Renew. Sustain. Energy Rev.* 2013. Vol. 27. P. 118–127.
- Talebian K. A., Amin N. A., Najaafi N. S., Tarighi S. A. Review on the catalytic acetalization of bio-renewable glycerol to fuel additives // *Frontiers in Chemistry.* 2018. Vol. 6. P. 1–25.
- Ummadisetti Ch., Rachapudi B. N., Bethala L. A., Prabhavathi D. Glycerol valorization as biofuel additives by employing a carbon-based solid acid catalyst derived from glycerol // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2014. Vol. 53. P. 16164–16169.
- Pat. WO2007113776, 2007.
- Kandeel E. M. Synthesis and performance of glycerol ester-based nonionic surfactants // *Der Chemica Sinica.* 2011. Vol. 2, No. 3. P. 88–98.
- Zahir-Jouzani F., Lupo N., Hermann M., Prüfert F., Atyabi F., Bernkop-Schnürch A. Glyceryl ester surfactants: Promising excipients to enhance the cell permeating properties of SEDDS // *European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics.* 2018. Vol. 129. P. 154–161.
- Pouilloux Y., Abro S., Vanhove C., Barrault J. Reaction of glycerol with fatty acids in the presence of ion-exchange resins: preparation of monoglycerides // *Journal of Molecular Catalysis A: Chem.* 1999. Vol. 149, No. 1. P. 243–254.
- Behr A., Eilting J., Irawadi K., Leschinski J., Lindner F. Improved utilisation of renewable resources: New important derivatives of glycerol // *Green Chem.* 2008. Vol. 10, No. 1. P. 13–30.
- Liu Y., Lotero E., Goodwin J. G. A comparison of the esterification of acetic acid with methanol using heterogeneous versus homogeneous acid catalysis // *Journal of Catalysis.* 2006. Vol. 242, No. 2, P. 278–286.

- 11 Pat. US20110015447A1, 2011.
- 12 Pat. EP2274262A1, 2011.
- 13 Pat. US20110009676A1, 2011.
- 14 Klepacova K., Mravec D., Bajus M. *Tert*-Butylation of glycerol catalysed by ion-exchange resins // *Appl. Catal. A*. 2005. Vol. 294, No. 2. P. 141–147.
- 15 Izquierdo J. F., Montiel M., Palés I., Outón P. R., Galán M., Jutglar L., Villarrubia M., Izquierdo M., Hermo M. P., Ariza X. Fuel additives from glycerol etherification with light olefins: State of the art // *Renew. Sustain. Energy Rev.* 2012. Vol. 16, No. 9. P. 6717–6724.
- 16 Gonzalez M. D., Salagre P., Taboada E., Llorca J., Cesteros Y. Glycerol based solvents: synthesis, properties and applications // *Green Chem.* 2013. Vol. 15, No. 8. P. 2230–2239.
- 17 Мамедов М. К., Мамедова Х. М. Синтез трицикло[5.2.1.0^{2,6}]дец-3-ен-8(9)-илглицерида // *Хим. проблемы.* 2013. № 1. P. 59–63.
- 18 Мамедов М. К., Мамедова Х. М., Махмудова Э. Г., Кадырлы В. С. Синтез тетрациклододецена и его метилзамещенного производного // *Азерб. хим. журн.* 2013. № 4. С. 96–100.