

ОБРАЗОВАНИЕ КАРВАКРОЛА В ХОДЕ ГИДРИРОВАНИЯ КАРВОНА НА Au/Al₂O₃

Осадчая Т.Ю., Афинеевский А.В., Никитин К.А.

Осадчая Татьяна Юрьевна (ORCID 0000-0003-0280-0960), Афинеевский Андрей Владимирович (ORCID 0000-0001-6933-5130), Никитин Кирилл Андреевич (ORCID 0000-0002-0969-7057)

Ивановский государственный химико-технологический университет,

г. Иваново, Россия. 153000, Ивановская область, г. Иваново, пр. Шереметевский, д. 7.

E-mail: osadchayatyu@gmail.com, afineevskii@mail.ru, kirillnikitin09@gmail.com

Исследовано жидкофазное гидрирование карвона до карвакрола с использованием катализатора Au/Al₂O₃ в температурном интервале от 273-323 К и давлении до 30 атмосфер. Карвон, обладающий тремя различными функциональными группами, является сложным объектом для селективного гидрирования, эндо- и экзо- >C=C<-связи и карбонильная группа обладают различной реакционной способностью. Целью исследования являлось увеличение селективности по карвакролу -химиопротекторному агенту, использующегося в противоопухолевых фармацевтических композициях. Установлены рекомендуемые условия гидрирования карвона до карвакрола – растворитель толуол, температура 305 К и давление 20 атмосфер. Показано, что селективность по карвакролу под давлением 20 атмосфер достигает 42%. Результаты демонстрируют потенциал применения катализатора Au/Al₂O₃ для эффективного и селективного гидрирования карвона в промышленности. Настоящее исследование может стать основой для разработки новых технологий получения карвакрола с высокими селективностью и выходом, что имеет важное значение для повышения эффективности и устойчивости химических процессов в различных отраслях промышленности.

Ключевые слова: каталитическая активность, селективность, нанесенные золотые катализаторы, карвон, карвакрол, карвоментон, карватанацетон, карвеол, дигидрокарвон

FORMATION OF CARVACROL DURING HYDROGENATION OF CARVONE ON Au/Al₂O₃

Osadchaya T.Y., Afineevsky A.V., Nikitin K.A.

Osadchaya Tatiana Yurievna (ORCID 0000-0003-0280-0960), Afineevsky Andrey Vladimirovich (ORCID 0000-0001-6933-5130), Nikitin Kirill Andreevich (ORCID 0000-0002-0969-7057)

Ivanovo state university of chemistry and technology

Ivanovo, Russia. 153000, Ivanovo region, Ivanovo, Sheremetevsky ave., 7.

E-mail: osadchayatyu@gmail.com, afineevskii@mail.ru, prozorovda@mail.ru,

Liquid-phase hydrogenation of carvone to carvacrol using Au/Al₂O₃ catalyst in the temperature range from 273-323 K and pressure up to 28 atmospheres was studied. Carvone, which has three different functional groups, is a complex object for selective hydrogenation, endo- and exo- >C=C<-bonds and carbonyl group have different reactivity. The aim of the study was to increase the selectivity for carvacrol, a chemoprotective agent used in antitumor pharmaceutical compositions. Recommended conditions for carvone hydrogenation to carvacrol were established - toluene solvent, temperature of 305 K and pressure of 20 atmospheres. It was shown that the selectivity for carvacrol under a pressure of 20 atmospheres reaches 42%. The results demonstrate the potential of using Au/Al₂O₃ catalyst for efficient and selective hydrogenation of carvone in industry. This study can serve as a basis for the development of new technologies for obtaining carvacrol with high selectivity and yield, which is important for improving the efficiency and sustainability of chemical processes in various industries.

Keywords: catalytic activity, selectivity, supported gold catalysts, carvone, carvacrol, carvomentone, carvataneacetone, carveol, dihydrocarvone

Для цитирования:

Осадчая Т.Ю., Афинеевский А.В., Никитин К.А. Образование карвакрола в ходе гидрирования карвона на Au/Al₂O₃. *Современные наукоёмкие технологии. Региональное приложение*. 2026. № 1. С.158-164 DOI:10.6060/snt.20268501.00019

For citation:

Osadchaya T.Yu., Afineevsky A.V., Nikitin K.A. Formation of carvacrol during hydrogenation of carvone on Au/Al₂O₃. *Modern high technology. Regional application*. 2026. N 1. P.158-164 DOI:10.6060/snt.20268501.00019

ВВЕДЕНИЕ

Одной из ключевых задач современного катализа является разработка эффективных методов региоселективного гидрирования функциональных групп в многофункциональных органических соединениях. Актуальной задачей является селективное восстановление двойной углерод-углеродной связи, сопряжённой с карбонильной группой, при сохранении других ненасыщенных фрагментов, например несопряжённых олефиновых связей [1–5].

Подобное региоселективное гидрирование позволяет получать высокоценные продукты с заданной структурой, востребованные в различных отраслях химической промышленности [6].

Примером подобного гидрирования является восстановление карвона – моноциклического монотерпеноида, содержащего экзо- и эндо- двойные связи «углерод-углерод», а также карбонильную группу. Это доступное соединение, низкая себестоимость которого обусловлена производством из биомассы – например, путём биотрансформации отходов цитрусовых или паровой перегонки масла мяты [7, 8]. В промышленности также карвон получают из лимонена [9].

Селективное гидрирование двойной связи «углерод-углерод» в кольце карвона без затрагивания внешней >C=C< связи и карбонильной группы позволяет получать дигидрокарвон – важный интермедиат, существующий в виде двух диастереомеров (*транс*- и *цис*-), которые хорошо разделяются хроматографически [10]. Наиболее ценным является *транс*-изомер [10]. Дигидрокарвон широко используется в пищевой и парфюмерной промышленности для получения различных коммерческих композиций душистых веществ и феромонов [11, 12], а также в тонком органическом синтезе [13–15].

Жидкофазное гидрирование карвона было изучено на различных катализаторах: Pt/Al₂O₃, 0.5% Rh/Al₂O₃, Ru, Pd-Cu/SiO₂, Pd/SiO₂, Rh/MgO, Rh/SiO₂, Au/TiO₂ [16–18]. Исследования показали, что природа носителя оказывает существенное влияние на региоселективность гидрирования >C=C< связей в органических молекулах, содер-

жащих сопряжённые карбонильные группы [1]. В отсутствие носителя, например, при гидрировании (+)-карвона на палладиевой черни реакция протекает не селективно, сопровождаясь образованием различных побочных продуктов, включая карвотанацетон, карвоментон и карвакрол – продукт необратимой изомеризации карвона. Использование катализаторов на основе Pt и Pd приводит к преимущественному восстановлению изопропенильной >C=C<-связи, тогда как сопряжённая с карбонильной группой двойная связь остаётся неизменной [19].

Несмотря на проведённые ранее исследования по гидрированию карвона с применением Pt- и Pd-катализаторов [19], эффективного способа региоселективного восстановления экзо >C=C< связи с образованием карвакрола предложено не было. Более того, литературные данные свидетельствуют, что выход целевого продукта на традиционных катализаторах редко превышает 30%.

Целью настоящей работы является разработка эффективного метода селективного гидрирования карвона с максимизацией выхода *карвакрола* с использованием катализатора Au/Al₂O₃, обладающего высокой активностью и селективностью в температурном диапазоне 273–323 К и при давлениях до 28 атм.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез катализатора 1,1 мас. % Au/Al₂O₃ методом осаждения-соосаждения проводился по ранее описанной процедуре [20]. Образцы просеивали на сите 75 мкм и активировали в вертикальном стеклянном трубчатом реакторе с неподвижным слоем (внутренний диаметр 15 мм) при температуре 573 К (скорость нагрева 5 К/мин) в токе водорода (60 см³/мин) с последующей пассивацией в 1% об./об. растворе O₂/He при комнатной температуре перед определением характеристик *ex-situ*. Перед катализатором делали слой из боровосиликатных стеклянных шариков для создания зоны предварительного нагрева. Температура контролировалась с помощью термопары, размещённой в термокармане внутри слоя катализатора.

Содержание золота контролировали методом индуктивно-связанной плазменной эмиссион-

ной спектроскопии (ICP-OES, Vista-Pro, Vavian Inc., Германия). Температурно-программированную десорбцию (ТПД) проводили в атмосфере N_2 при нагреве до 1200 К (скорость нагрева 10 К/мин). ТПД и удельную площадь поверхности (по методу БЭТ) определяли на установке CHEM-BET 3000 (Quantachrome, США); воспроизводимость измерений составляла $\pm 7\%$. Для *ex situ* анализа катализатор после активации пассивировали в смеси 1 об. % O_2 в N_2 при комнатной температуре.

Морфологию золотых частиц изучали методом просвечивающей сканирующей электронной микроскопии (STEM) на приборе JEOL 2200FS (Япония) с использованием программного обеспечения Gatan Digital Micrograph 1.82. Образцы вносили в сухом виде на углеродную/Cu-сетку (300 Mesh).

Карбон (98 %), карвакрол (98 %), дигидрокарбон (99 %) и карвеол (98 %) (все производства Sigma-Aldrich) использовались без дополнительной очистки. Карватанацетон, карваментон и карвоментол синтезировали по методике [21].

Используемые газы (H_2 , O_2 , N_2 и He) имели чистоту не ниже 99,9 %. Чистота растворителя – толуола – составляла 99,5 % (Aldrich).

Начальная концентрация гидрируемого карбона в реакционной смеси составляла $0,25 \times 10^{-3}$ моль/см³. Гидрирование проводили при давлениях 20–28 атм при температуре 305 К. Концентрации исходного вещества и продуктов реакции определяли методом газовой хроматографии (Perkin Elmer AutoSystem XL), оснащённом капиллярной колонкой Stabilwax (RESTEK, США) и инжектором с делением потока для масс-спектрометрического и пламенно-ионизационного детекторов. Обработка данных проводилась с использованием программного комплекса TotalChrom.

Конверсия карбона (X) рассчитывалась по формуле:

$$X = (C_{\text{карбон исх}} - C_{\text{карбон в момент времени}}) / C_{\text{карбон исх}}.$$

Селективность по карвакролу (S , %) определяли как:

$$S = C_{\text{карвакрол в момент времени}} \cdot 100\% / (C_{\text{карбон исх}} - C_{\text{карбон в момент времени}}).$$

Кинетика жидкофазного гидрирования карбона исследовали на свежевосстановленном катализаторе. При проведении исследований под давлением (20–28 атм) использовали автоклав из нержавеющей стали объёмом 75 см³ (Parr), оснащённый системой подачи H_2 (GCE-Druva).

Температура поддерживалась на уровне 300 ± 1 К с помощью электронного контроллера (Scientific & Medicine Products Ltd). Конструкция реакторов обеспечивала: герметичное введение реагентов в растворитель; отбор проб в процессе

реакции без остановки системы; продувку всех газовых линий инертным газом и водородом.

Перед началом реакции раствор карбона (40 см^3 , $0,25$ моль/л) и катализатор загружали в реактор и продували трёхкратным объёмом гелия. Затем реактор нагревали до заданной температуры, продували десятикратным объёмом водорода, и включали перемешивание (620 об/мин) на 10 минут для достижения термодинамического равновесия. Подача водорода осуществлялась непрерывно для поддержания заданной атмосферы.

Начальное молярное соотношение реагент/Au составляло 5×10^3 . Ранее было установлено, что скорость перемешивания 620 об/мин исключала влияние внешней диффузии. Экспериментально установлено, что при размере частиц катализатора в диапазоне 40–80 мкм и температуре 300 К в среде этанола влияние внутренней диффузии на скорость реакции исключается.

Скорость жидкофазного гидрирования карбона увеличивалась с ростом температуры и не зависела от массы катализатора.

Таким образом в предварительных экспериментах была подтверждена реализация условий кинетической области.

Каталитическая активность определялась по кинетическим кривым зависимости скорости превращения (R , мин⁻¹) от времени реакции [22]. Все эксперименты проводились с катализатором из одной партии, что обеспечивало воспроизводимость кинетических данных и баланса масс по углероду в пределах $\pm 5\%$.

Активность также оценивали на основе хроматографических данных кинетической зависимости скорости конверсии карбона от времени реакции (R , моль_{карбон} моль_{Pd}⁻¹ с⁻¹) [22].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЯ

Все исследованные образцы представляли собой псевдосферические металлические наночастицы. Полученный катализатор имел содержание металла 1,1% и металлические наночастицы размером 1–8 нм (рис. 1).

В результате получены основные физико-химические характеристики (табл. 1).

Карбон расходуется равномерно, и его концентрация приближается к нулю в области экстремума концентраций карватанацетона, дигидрокарбона и области, где концентрация карвакрола выходит на локальное плато.

На основании полученных закономерностей можно сделать предположение, что последовательность химических превращений должна быть близка к схеме, приведенной на рис. 2.

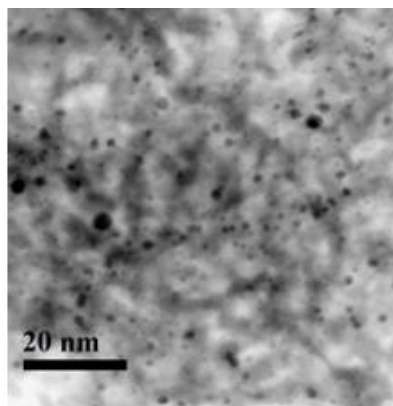


Рис. 1. Микрофотография катализатора 1,1% Au/Al₂O₃
Fig. 1. Micrograph of the 1.1% Au/Al₂O₃ catalyst

Таблица 1

Физико-химические характеристики катализатора 1.1 % Au/Al₂O₃
Table 1. Physicochemical characteristics of the 1.1% Au/Al₂O₃ catalyst

Удельная площадь поверхности, $S_{уд}$, м ² г ⁻¹	Размер частиц катализатора, d_{STEM} , нм	Количество моль десорбированного водорода с поверхности, ммоль Γ_{Au}^{-1}
147	3.6	0.3

При анализе влияния растворителя использовали полярные и неполярные растворители – этанол, метанол, гексан и толуол. В толуоле была достигнута максимальная селективность по карвакролу (рис. 3). Скорость реакции гидрирования карвона под давлением 28 атмосфер и $T=305K$ в толуоле составляла $19 \cdot 10^3 \text{ ч}^{-1}$. Содержание побочного продукта увеличивается на $S = 35 - 50\%$ с повышением температуры. Причину этого можно объяснить поверхностными явлениями; можно предположить, что $-C=C-$ может адсорбироваться

через σ - и/или π -комплекс [23], где σ -связанные частицы ингибируют гидрирование за счёт конкурентной адсорбции [24] и, как следствие, облегчают миграцию двойных связей [25].

Уникальная селективность реакции по отношению к карвакролу как к единственному продукту может быть связана с доступностью поверхностного водорода, которая является самой низкой среди исследованных катализаторов, но эффективна для предотвращения полного гидрирования экзо $-C=C-$, т.е. образования карватанацетона.

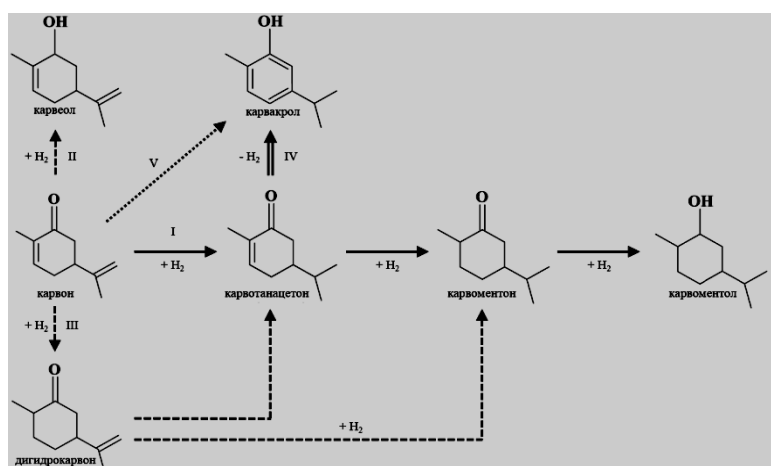


Рис. 2. Предполагаемая последовательность реакций, протекающих при гидрировании карвона в карвоментол (маршрут I, сплошная стрелка), карвеол (маршрут II, штриховая стрелка), дигидрокарвон (маршрут III, штриховая стрелка) и карвакрол (маршрут IV, двойная стрелка и V, пунктирная стрелка)

Fig. 2. Proposed sequence of reactions occurring during the hydrogenation of carvone to carvomenthol (route I, solid arrow), carveol (route II, dashed arrow), dihydrocarvone (route III, dashed arrow), and carvacrol (route IV, double arrow and V, dotted arrow)

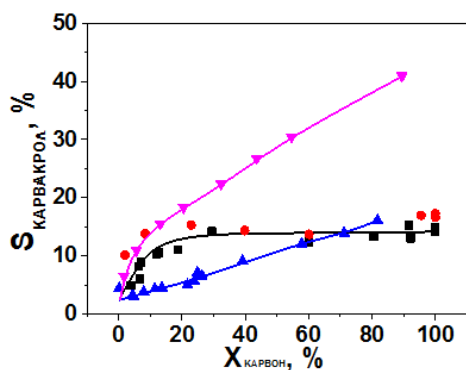


Рис. 3. Зависимость селективности образования карвакрола от конверсии карвона при $T = 305$ К и $P = 20$ атмосфер на 1,1% Au/Al₂O₃ в различных растворителях:

v – этанол, λ – метанол, ▲ – гексан, ▼ – толуол

Fig. 3. Dependence of the selectivity of carvacrol formation on the conversion of carvone at $T = 305$ K and

$P = 20$ atmospheres on 1.1% Au/Al₂O₃ in various solvents:

v – ethanol, λ – methanol, ▲ – hexane, ▼ – toluene

ВЫВОДЫ

Мы исследовали непрерывное превращение карвона на наночастицах Au/Al₂O₃ при $T = 305$ K и $P_{H_2} = 20$ –28 атм. Было предложено, что адсорбция реагента происходит на границе раздела металл-носитель.

ЛИТЕРАТУРА

1. Murzin D.Yu., Demidova Y., Hasse B., Etzold B., Simakova I.L. Producing fuels and fine chemicals from biomass using nanomaterials / Ed. Luque, R., Balu, A.M. CRC Press. 2013. P. 267-283.
2. Bernas H., Simakova I., Mäki-Arvela P., Prosvirin I., Leino R., Murzin D.Yu. Hydrogenation of citral over carbon supported iridium catalysts. *Catalysis Letters*. 2012. V. 142. P. 690-697. <https://doi.org/10.1007/s10562-012-0809-1>
3. Deliy I.V., Danilova I.G., Simakova I.L., Zaccheria F., Ravasio N., Psaro R. Chemical Industries. V. 123. Catalysis of Organic Reactions / Ed. Prunier, M.L. Boca Raton, USA. 2009. P. 87-92.
4. Mäki-Arvela P., Kuusisto J., Mateos Sevilla E., Simakova I.L., Mikkola J.-P., Myllyoja J., Salmi T., Murzin D.Yu. Catalytic hydrogenation of linoleic acid to stearic acid over various supported Pd and Ru catalysts. *Applied Catalysis A: General*. 2008. V. 345. № 2. P. 201-212.
5. Simonov M.N., Simakova I.L., Parmon V.N. Hydrogenation of lactic acid to propylene glycol over copper-containing catalysts. *Reaction Kinetics and Catalysis Letters*. 2009. V. 97. № 1. P. 157-162.
6. Лефедова О.В., Немцева М.П. Влияние состава растворителя на скорость и селективность гидрогенизации 2-нитро-2'-гидрокси-5'-метилазобензола на промотированных никелевых катализаторах. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2025. Т. 68. № 5. С. 101-111. <https://doi.org/10.6060/ivkkt.20256805.7116>

Было показано, что образование основных гидрированных продуктов (карвотанацетона, карвоментона и дигидрокарвона) и изомера карвона – карвакрола зависит от частичного заряда металла (из-за взаимодействия с носителем) и температуры реакции. В тех же условиях реакции отрицательно заряженные наночастицы Au способствовали образованию дигидрокарвона ($S = 10$ –20%).

Было обнаружено, что образование карвакрола протекает через дегидроизомеризацию карвотанацетона или миграцию двойной связи карвона. Повышение давления до 28 атмосфер привело к снижению прочности адсорбции карвона на исследованных катализаторах. Показано, что селективность по карвакролу под давлением 20 атмосфер и температуре 305 К на 1,1% Au/Al₂O₃ достигает 42%.

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена в рамках государственного задания на выполнение НИР (Тема № FZZW-2024-0004). Работа согласована с координационным планом НИР Научного совета РАН по физической химии на 2025.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

The authors declare the absence a conflict of interest warranting disclosure in this article.

REFERENCES

1. Murzin D.Yu., Demidova Y., Hasse B., Etzold B., Simakova I.L. Producing fuels and fine chemicals from biomass using nanomaterials / Ed. Luque, R., Balu, A.M. CRC Press. 2013. P. 267-283.
2. Bernas H., Simakova I., Mäki-Arvela P., Prosvirin I., Leino R., Murzin D.Yu. Hydrogenation of citral over carbon supported iridium catalysts. *Catalysis Letters*. 2012. V. 142. P. 690-697. <https://doi.org/10.1007/s10562-012-0809-1>
3. Deliy I.V., Danilova I.G., Simakova I.L., Zaccheria F., Ravasio N., Psaro R. Chemical Industries. V. 123. Catalysis of Organic Reactions / Ed. Prunier, M.L. Boca Raton, USA. 2009. P. 87-92.
4. Mäki-Arvela P., Kuusisto J., Mateos Sevilla E., Simakova I.L., Mikkola J.-P., Myllyoja J., Salmi T., Murzin D.Yu. Catalytic hydrogenation of linoleic acid to stearic acid over various supported Pd and Ru catalysts. *Applied Catalysis A: General*. 2008. V. 345. N 2. P. 201-212.
5. Simonov M.N., Simakova I.L., Parmon V.N. Hydrogenation of lactic acid to propylene glycol over copper-containing catalysts. *Reaction Kinetics and Catalysis Letters*. 2009. V. 97. N 1. P. 157-162.
6. Lefedova O.V., Nemtzeva M.P. Effect of solvent composition on the rate and selectivity of 2-nitro-2'-hydroxy-5'-methylazobenzene hydrogenation on promoted nickel catalysts. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2025. T. 68. N 5. C. 101-111. <https://doi.org/10.6060/ivkkt.20256805.7116> (in Russian)

7. Bicas J.L., Dionísio A.P., Pastore G.M. Bio-oxidation of terpenes: an approach for the flavor industry. *Chem. Rev.* 2009. V. 109. № 9. P. 4518–4531. <https://doi.org/10.1021/cr800190y>
8. Schmidt E., Wanner J. Adulteration of essential oils. In: *Handbook of essential oils: Science, Technology and Application*. 3rd Ed. Edited by K.H. Can Baser, G. Buchbauer. USA, Boca Raton, CRC Press, 2020. P. 543–580.
9. Demidova Y.S., Suslov E.V., Simakova O.A., Volcho K.P., Salakhutdinov N.F., Simakova I.L., & Murzin D.Y. Selective one-pot carvone oxime hydrogenation over titania supported gold catalyst as a novel approach for dihydrocarvone synthesis. *J. Mol. Catal. A: Chem.* 2016. V. 420. P. 142–148. <https://doi.org/10.1016/j.molcata.2016.04.013>
10. Мурзин Д.Ю., Симакова И.Л. Катализ в переработке биомассы. *Катализ в промышленности*. 2011. № 3. С. 8–40.
11. Яковлева М.П., Хасанова Э.Ф., Талипов Р.Ф., Ишмуратов Г.Ю. Монотерпеноиды в синтезе оптически активных феромонов насекомых. *Вестник Башкирского университета*. 2009. Т. 14 № 3-1. С. 1072–1098.
12. Ишмуратов Г.Ю., Яковлева М.П., Валеева Э.Ф., Выдрина В.А., Толстиков Г.А. Монотерпеновые кетоны в синтезе оптически активных феромонов насекомых. *Химия растительного сырья*. 2011. Т. 2. С. 5–26.
13. Fahlbusch K.-G., Hammerschmidt F.-J., Panten J., Pickenhagen W., Schatkowski D., Bauer K., Surburg H. *Flavors and fragrances Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co KGaA, Weinheim. 2003. V. 15. P. 73–198.
14. Ishmuratov G.Y., Yakovleva M.P., Valeeva E.F., Vydrina V.A., Tolstikov G.A. Monoterpene ketones in the synthesis of optically active insect pheromones. *Russian Journal of Bioorganic Chemistry*. 2012. V. 38. P. 667–688.
15. Волчо К.П., Рогоза Л.Н., Салахутдинов Н.Ф., Толстиков Г.А. Препаративная химия терпеноидов: В 5 ч. Ч. 2. Моноциклические монотерпеноиды: лимонен, карвон и их производные. Новосибирск: АРТ-АВЕНИУ, 2008. 231 с.
16. Montero G.E.R., Stassi J.P., de Miguel S.R., Zgolicz P.D. Hydrogenation of Citral and Carvone on Pt-Based Supported Metallic Catalysts. A Comparative Study on the Regioselectivity and Chemoselectivity. *React. Chem. & Eng.* 2023. V. 8. № 12. P. 3133–3149. <https://doi.org/10.1039/D3RE00259D>
17. Benavente P., Cárdenas-Lizana F., Keane M.A. Selective Production of Carvacrol from Carvone over Supported Pd Catalysts. *Cat. Comm.* 2017. V. 96. P. 37–40. <https://doi.org/10.1016/j.catcom.2017.03.026>
18. Bhatia S.P., McGinty D., Letizia C.S., Api A.M. Fragrance material review of carveol. *Food Chem. Toxicol.* 2008. V. 46. № 11. P. S85–S87. <https://doi.org/10.1016/j.fct.2008.06.074>
19. Клабуновский Е.И., Годунова Л.Ф., Маслова Л.К. О каталитической гидрогенизации (+)-карвона на палладиевых и платиновом катализаторах. *Известия АН СССР, Серия Химическая*. 1972. Т. 5. С. 1063–1068.
20. Yuan Y., Yao S., Wang M., Lou S., Yan N. Recent progress in chemoselective hydrogenation of α , β -unsaturated aldehyde to unsaturated alcohol over nanomaterials. *Curr. Org. Chem.* 17 (2013) 400–413.
21. Petrier C., Luche J.-L. Ultrasonically improved reductive properties of an aqueous Zn-NiCl₂ system-2. Regioselectivity in the reduction of (–)-carvone. *Tetrahedron lett.* 1987. V. 28. № 21. P. 2351–2352. [https://doi.org/10.1016/S0040-4039\(00\)96120-3](https://doi.org/10.1016/S0040-4039(00)96120-3)
7. Bicas J.L., Dionísio A.P., Pastore G.M. Bio-oxidation of terpenes: an approach for the flavor industry. *Chem. Rev.* 2009. V. 109. N 9. P. 4518–4531. <https://doi.org/10.1021/cr800190y>
8. Schmidt E., Wanner J. Adulteration of essential oils. In: *Handbook of essential oils: Science, Technology and Application*. 3rd Ed. Edited by K.H. Can Baser, G. Buchbauer. USA, Boca Raton, CRC Press, 2020. P. 543–580.
9. Demidova Y.S., Suslov E.V., Simakova O.A., Volcho K.P., Salakhutdinov N.F., Simakova I.L., & Murzin D.Y. Selective one-pot carvone oxime hydrogenation over titania supported gold catalyst as a novel approach for dihydrocarvone synthesis. *J. Mol. Catal. A: Chem.* 2016. V. 420. P. 142–148. <https://doi.org/10.1016/j.molcata.2016.04.013>
10. Murzin D.Yu., Simakova I.L. Catalysis in biomass processing. *Catalysis in industry*. 2011. N 3. P. 8–40.
11. Yakovleva M.P., Khasanova E.F., Talipov R.F., Ishmuratov G.Yu. Monoterpenoids in the synthesis of optically active insect pheromones. *Bulletin of Bashkir University*. 2009. V 14 N 3-1. P. 1072–1098. (in Russian)
12. Ishmuratov G.Yu., Yakovleva M.P., Valeeva E.F., Vydrina V.A., Tolstikov G.A. Monoterpene ketones in the synthesis of optically active insect pheromones. *Chemistry of plant raw materials*. 2011. V. 2. P. 5–26. (in Russian)
13. Fahlbusch K.-G., Hammerschmidt F.-J., Panten J., Pickenhagen W., Schatkowski D., Bauer K., Surburg H. *Flavors and fragrances Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co KGaA, Weinheim. 2003. V. 15. P. 73–198.
14. Ishmuratov G.Y., Yakovleva M.P., Valeeva E.F., Vydrina V.A., Tolstikov G.A. Monoterpene ketones in the synthesis of optically active insect pheromones. *Russian Journal of Bioorganic Chemistry*. 2012. V. 38. P. 667–688.
15. Volcho K.P., Rogoza L.N., Salakhutdinov N.F., Tolstikov G.A. Preparative chemistry of terpenoids: In 5 parts. Part 2. Monocyclic monoterpenoids: limonene, carvone and their derivatives. Novosibirsk: ART-AVENU, 2008. 231 p. (in Russian)
16. Montero G.E.R., Stassi J.P., de Miguel S.R., Zgolicz P.D. Hydrogenation of Citral and Carvone on Pt-Based Supported Metallic Catalysts. A Comparative Study on the Regioselectivity and Chemoselectivity. *React. Chem. & Eng.* 2023. V. 8. N 12. P. 3133–3149. <https://doi.org/10.1039/D3RE00259D>
17. Benavente P., Cárdenas-Lizana F., Keane M.A. Selective Production of Carvacrol from Carvone over Supported Pd Catalysts. *Cat. Comm.* 2017. V. 96. P. 37–40. <https://doi.org/10.1016/j.catcom.2017.03.026>
18. Bhatia S.P., McGinty D., Letizia C.S., Api A.M. Fragrance material review of carveol. *Food Chem. Toxicol.* 2008. V. 46. N 11. P. S85–S87. <https://doi.org/10.1016/j.fct.2008.06.074>
19. Klabunovsky E.I., Godunova L.F., Maslova L.K. On the catalytic hydrogenation of (+)-carvone on palladium and platinum catalysts. *Bulletin of the USSR Academy of Sciences, Chemical Series*. 1972. V. 5. P. 1063–1068.
20. Yuan Y., Yao S., Wang M., Lou S., Yan N. Recent progress in chemoselective hydrogenation of α , β -unsaturated aldehyde to unsaturated alcohol over nanomaterials. *Curr. Org. Chem.* 17 (2013) 400–413.
21. Petrier C., Luche J.-L. Ultrasonically improved reductive properties of an aqueous Zn-NiCl₂ system-2. Regioselectivity in the reduction of (–)-carvone. *Tetrahedron lett.* 1987. V. 28. N 21. P. 2351–2352. [https://doi.org/10.1016/S0040-4039\(00\)96120-3](https://doi.org/10.1016/S0040-4039(00)96120-3)

22. **Лефедова О.В., Немцева М.П.** Скорость и селективность гидрогенизации 2-нитро-2'-гидрокси-5'-метилазобензола на никелевом катализаторе в водных растворах алифатических спиртов. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2024. Т. 67. № 3. С. 53-62.
23. **Bond G.C.** The Chemisorption of Hydrocarbons, in: *Metal-Catalysed Reactions of Hydrocarbons*, Springer, Boston, MA, 2005. P. 153–207.
24. **Keane M.A., Patterson P.M.** The Role of Hydrogen Partial Pressure in the Gas-Phase Hydrogenation of Aromatics over Supported Nickel. *Ind. Eng. Chem. Res.* 1999. V. 38. P. 1295-1305.
25. **Retajczyk M., Wróblewska A.** The Isomerization of Limonene over the Ti-SBA-15 Catalyst The Influence of Reaction Time Temperature and Catalyst Content. *Catalysts*. 2017. V. 7. P. 273-286.
22. **Lefedova O.V., Nemtseva M.P.** Rate and selectivity of hydrogenation of 2-nitro-2'-hydroxy-5'-methylazobenzene on a nickel catalyst in aqueous solutions of aliphatic alcohols. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2024. V. 67. N 3. P. 53-62. (in Russian)
23. **Bond G.C.** The Chemisorption of Hydrocarbons, in: *Metal-Catalysed Reactions of Hydrocarbons*, Springer, Boston, MA, 2005. P. 153-207.
24. **Keane M.A., Patterson P.M.** The Role of Hydrogen Partial Pressure in the Gas-Phase Hydrogenation of Aromatics over Supported Nickel// *Ind. Eng. Chem. Res.* 1999. V. 38. P. 1295-1305.
25. **Retajczyk M., Wróblewska A.** The Isomerization of Limonene over the Ti-SBA-15 Catalyst The Influence of Reaction Time Temperature and Catalyst Content. *Catalysts*. 2017. V. 7. P. 273-286.

Поступила в редакцию(Received) 16.12.2025
Принята к опубликованию (Accepted) 14.02.2026