

Досліджена кінетика реакції каталітичного циклоприєднання 2,3-диметилбута-1,3-дієну і алілметакрилату за реакцією Дільса-Альдера. Визначені константи швидкості і активаційні параметри реакції. Досліджено вплив температури, молярного співвідношення реагентів і каталізатора на вихід цільового продукту. Встановлені оптимальні умови каталітичного одержання аліл-1,3,4-триметилциклогекс-3-енкарбоксилату

Ключові слова: 2,3-диметилбута-1,3-дієн, алілметакрилат, аліл-1,3,4-триметилциклогекс-3-енкарбоксилат, реакція Дільса-Альдера

Исследована кинетика реакции каталитического циклоприсоединения 2,3-диметилбута-1,3-диена и аллилметакрилата по реакции Дильса-Альдера. Определены константы скорости и активационные параметры реакции. Исследовано влияние температуры, молярного соотношения реагентов и катализатора на выход целевого продукта. Установлены оптимальные условия каталитического получения аллил-1,3,4-триметилциклогекс-3-енкарбоксилата

Ключевые слова: 2,3-диметилбута-1,3-диен, аллилметакрилат, аллил-1,3,4-триметилциклогекс-3-енкарбоксилат, реакция Дильса-Альдера

ВСТАНОВЛЕННЯ ОПТИМАЛЬНИХ УМОВ КАТАЛІТИЧНОГО ОДЕРЖАННЯ АЛІЛ-1,3,4- ТРИМЕТИЛЦИКЛОГЕКС- 3-ЕНКАРБОКСИЛАТУ

І. С. Костів

Кандидат технічних наук, асистент

Кафедра хімічної інженерії*

E-mail: kostiv.irina@gmail.com

О. І. Дзерин

Кандидат технічних наук, асистент

Кафедра теплогазопостачання і вентиляції*

E-mail: oleksandra.dzeryn@gmail.com

Ю. В. Малиновський

Кандидат економічних наук, доцент

Кафедра теоретичної та прикладної економіки*

E-mail: inem.news@gmail.com

*Національний університет "Львівська політехніка"
вул. С. Бандери, 12, м. Львів Україна, 79013

1. Вступ

Естери алкілциклогексенкарбонових кислот, як продукти органічного синтезу, відносяться до недостатньо вивченого класу речовин. Літературні відомості про методи синтезу, хімічні властивості та області застосування яких практично відсутні і відносяться в основному до насичених похідних циклогексенкарбонових кислот. Поряд з цим естери алкілциклогексенкарбонових кислот є сировиною для одержання харчових ароматизаторів, парфумерних композицій, пластифікаторів, комономерів, активаторів росту рослин, лікарських препаратів та гідроароматичних вуглеводнів.

Алкілциклогексенові сполуки все частіше використовуються як мономері для одержання нових полімерних матеріалів. Алкілциклогексенкарбоксилати є основою для синтезу поліфункціональних полімерів різноманітної будови з попередньо заданим комплексом фізико-хімічних характеристик [1].

Наявність гомологічних рядів створює практичну можливість синтезу вторинних, третинних і гідроароматичних вуглеводнів та виготовлення парфумерних композицій [2]. Значна частина естерів алкілциклогексенкарбонових кислот є структурними фрагментами вітамінів, гормонів та алкалоїдів.

Проблема розробки каталітичних процесів одержання естерів алкілциклогексенкарбонових кислот є актуальною. Пошук нових речовин дозволяє розширити асортимент матеріалів із кращими та різноманіт-

нішими властивостями для забезпечення зростаючих потреб науки і техніки.

Каталітичне одержання естерів алкілциклогексенкарбонових кислот за реакцією Дільса-Альдера має не тільки теоретичне, але і практичне значення. При їх синтезі не утворюються побічні продукти і процес є ефективним та доцільним для одержання як насичених, так і ненасичених естерів алкілциклогексенкарбонових кислот.

Використання реакції [4+2]-циклоприєднання 2,3-диметилбута-1,3-дієну (ДМБ) з відповідними ненасиченими естерами дозволяє одержати нові естери алкілциклогексенкарбонових кислот з високими виходами. Тому, найперспективнішим з технологічної точки зору є спосіб одержання естерів алкілциклогексенкарбонових кислот за каталітичною реакцією Дільса-Альдера, завдяки практично повній конверсії вихідних реагентів та відсутності побічних реакцій.

2. Аналіз літературних даних та постановка проблеми

На сьогоднішній день естери алкілциклогексенкарбонових кислот одержують методами естерифікації, окиснення циклокарбальдегідів, циклоприєднання дієнів і дієнофілів за реакцією Дільса-Альдера. Найприйнятнішим як для лабораторної практики, так і для промислового масштабу, є синтез естерів алкілциклогексенкарбонових кислот за реакцією Дільса-

Альдера. Порівняно з іншими способами, він базується на доступній сировині, дозволяє одержувати високі виходи цільових продуктів, має значно меншу тривалість процесу та є безпечнішим і простішим в апаратурному виконанні.

Здатність дієнового синтезу активуватися при нижчих температурах під впливом певних добавок представлена в роботах [3–5].

Реакція ДМБ з γ,γ,γ -трихлоркротоновим альдегідом в термічних умовах відбувається з утворенням похідної циклогексану з виходом 84 %. А у присутності хлористого алюмінію – до утворення дигідропіранового ряду (з одночасним алільним перегрупуванням) [3] (рис. 1).

В присутності каталізаторів дієновий синтез протікає структурно та більш вибірково [4]. Співвідношення пара- і метаадуктів при термічному синтезі ізопрену з метилакрилатом складає 70:30. При реакції, яка каталізується хлористим алюмінієм, досягає 95:5 (рис. 2).

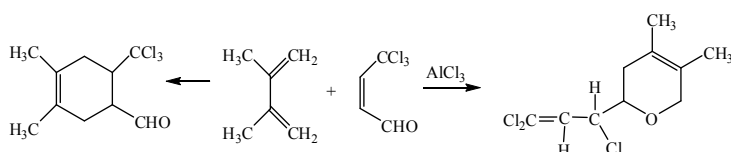


Рис. 1. Реакція взаємодії ДМБ і γ,γ,γ -трихлоркротоновим альдегідом

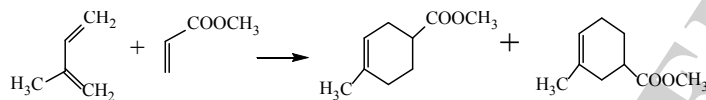


Рис. 2. Реакція взаємодії ізопрену і метакрилату

Величина різниці швидкостей некаталізованої і каталізованої реакцій, а також вплив замісника в дієні на швидкість останньої [4] дозволили розглядати каталізовані реакції за двостадійним гетеролітичним механізмом. Його швидкість визначається швидкістю стадії електрофільної атаки β -вуглецевого атома дієнофілу, координованого каталізатором [4]. Факт утворення комплексів кислотами Льюїса з полярними групами дієнофілу підтверджений ІЧ-спектрами [5]. Кінетичні дослідження каталізованої реакції бутадієну з метилакрилатом показали, що концентрацію метилакрилату в реакційній суміші можна змінювати по відношенню до концентрації хлористого алюмінію. В інтервалі 1,7–42 рази без особливого впливу на швидкість перетворення, яка, в свою чергу, пропорційна концентрації каталізатора. Цей факт свідчить про те, що істинним реагентом є комплекс метилакрилату з хлористим алюмінієм. Таким чином, загальну схему можна розглядати за наступним рівнянням (рис. 3).

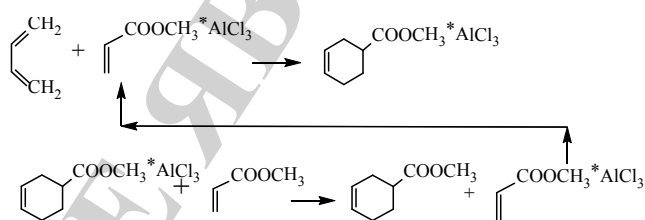


Рис. 3. Каталітична взаємодія бутадієну і метакрилату

Кінетичний вираз її швидкості визначається рівнянням:

$$\text{швидкість} = k \cdot [\text{бутадієн}] \cdot [\text{метилакрилат} \cdot \text{AlCl}_3].$$

Для каталізованої і некаталізованої реакцій бутадієну з метилакрилатом були визначені значення енергії активації: $E_{\text{кат}} = 43.5 \pm 7.9$ і $E = 75.3 \pm 4.2$ кДж/моль відповідно та передекспоненціального фактора $\lg A_{\text{кат}} = 4.8 \pm 1.4$ і $\lg A = 5.4 \pm 0.6$ (с^{-1}). Різниця величин констант швидкостей каталізованої і некаталізованої реакцій складає 10^5 раз. Наближеність факторів Арреніуса обох реакцій свідчить про те, що вони протікають із строго обмеженим просторовим розташуванням адендів [5–8].

Для реакції Дільса-Альдера використовували мезопористі наночастинки кремнію в [9]. Дослідження проводили для реакцій взаємодії циклопентадієну з акролеїном, метакролеїном та метилметакролеїном.

Мезопористі наночастинки кремнію використовували трьох зразків з розміром наночастинок 50, 100 та 150 нм відповідно.

При взаємодії циклопентадієну з акролеїном без каталізатора вихід продукту становив 62.5 %, процес проводили при 353 К. Перший зразок каталізатора з розміром мезопористих наночастинок кремнію (МЗК) 50 нм дозволив знизити температуру процесу до 313 К та досягнути 84.9 %-го виходу продукту. Другий зразок з розміром наночастинок 100 нм підвищував вихід продукту до 93.1 %. Використання третього зразка з розміром наночастинок 150 нм дозволяло досягнути 86.9 %-го виходу цільового продукту. Константа швидкості процесу без каталізатора становила $5 \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}$, а при використанні зразка з розміром наночастинок 100 нм збільшувалася до 1.71 с^{-1} .

Для реакції циклопентадієну з метакролеїном спостерігалася аналогічна тенденція. Коли реакція відбувалася без каталізатора, вихід продукту становив 45.5 %. Перший зразок каталізатора дозволяв збільшити вихід до 81.6 %, другий до 95.3 %, а третій до 96.7 %. Константа швидкості процесу без каталізатора становила $4.7 \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}$, а при використанні зразка з розміром наночастинок 100 нм збільшувалася до 1.67 с^{-1} .

При взаємодії циклопентадієну з метилметакролеїном без каталізатора автори отримували лише 7.7 % продукту. При використанні першого зразка вихід продукту збільшувався до 23 %. Другий зразок каталізатора дозволяв отримати 67.2 % продукту, а третій зразок каталізатора підвищував вихід продукту до 34 %. Константа швидкості процесу без каталізатора становила $4.2 \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}$, а при використанні зразка з розміром наночастинок 100 нм збільшувалася до 1.66 с^{-1} .

Визначено, що оптимальним розміром мезопористих наночастинок кремнію є 100 нм, оскільки саме при використанні другого зразка вихід продуктів досягав максимальних значень. Крім того, авторами було встановлено, що каталітична активність наночастинок кремнію суттєво збільшувала константу швидкості реакцій.

В роботі [10] використовували в якості каталізатора дієнового синтезу Дільса-Альдера наночастинки срібла, припускаючи, що нанокаталіз відбувається за схемою (рис. 4).

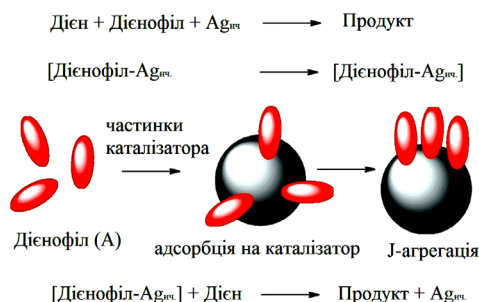


Рис. 4. Механізм каталітичної взаємодії ДМБ з 2-гідроксихалконом

Для визначення каталітичної дії наночастинок срібла авторами проведені кінетичні дослідження процесу взаємодії ДМБ з 2-гідроксихалконом без каталізатора та в присутності наночастинок срібла. Для дослідження використовували 1 еквівалент 2-гідроксихалкону та 22 еквіваленти ДМБ. Завдяки використанню нанокаталізатора в кількості 0.25 %, від вмісту всієї суміші, авторам вдалося зменшити температуру процесу від 423 К до 313 К та суттєво скоротити час взаємодії. При використанні нанокаталізатора час реакції зменшився до 5 годин, тоді як без нього тривалість процесу становила 36 годин. Крім того, вихід продукту збільшився до 95 %, в той час як в некаталітичних умовах він не перевищував 85 %. Константа швидкості каталітичної реакції становила $3.6 \cdot 10^{-2}$ л/моль·с.

В роботі [10] також використовували наночастинок срібла, нанесені на поверхню кремнію. Дослідження проводили для реакції [4+2]-циклоприєднання (0.01 ммоль) 1 еквівалента 2-гідроксихалкону та (0.4 ммоль) 4 еквівалентів 1-феніл-3-метилбутадієну. Використання нанокаталізатора в кількості 0.2 % від вмісту всієї суміші дозволило зменшити температуру процесу від 323 К до 298 К та суттєво скоротити час взаємодії. При використанні нанокаталізатора час реакції зменшився до 5 годин, тоді як без нього тривалість процесу становила 48 годин. Крім того вихід продукту збільшився до 96 %, в той час як в некаталітичних умовах вихід складав 88 %. Константа швидкості каталітичної реакції становила $3.8 \cdot 10^{-2}$ л/моль·с.

В [11] для реакцій Дільса-Альдера використовували в якості каталізатора вольфрамфосфору гетерополікислоту ($\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$), нанесену на поверхню силікагелю. Реакція взаємодії ізопрену з акролеїном при додаванні 0.49 % мол. $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$, нанесеної на поверхню силікагелю, дозволяла досягнути 54 % виходу продукту за 7 годин при 293 К. При 0.47 % мол. $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ – 63 % виходу продукту за 8 годин при 273 К.

Автори роботи [11] також досліджували реакцію взаємодії ДМБ з акролеїном. При додаванні 0.49 % мол. каталізатора протягом 5 годин при 273 К вдавалося досягнути 78 %-го виходу продукту.

Крім того, вони детальніше досліджували реакцію взаємодії 1,3-циклогексадієну з акролеїном. Одержані авторами результати свідчать про те, що із збільшенням кількості каталізатора $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ суттєво зменшувався час реакції та збільшувався вихід продукту. Так, при додаванні 0.092 % мол. каталізатора до реакційної суміші взаємодія відбувалась за 8 годин при 273 К з виходом 60 %, при 0.098 % мол. каталізатора –

за 7 годин при 293 К з виходом 75 %, а при 0.48 % мол. каталізатора – за 4 години при 273 К з виходом 94 %.

Проведено дослідження реакції взаємодії циклопентадієну з 3-ментил-метилакрилатом та 3-ментил-акрилатом, які представлені в [12]. Для каталізу даного процесу він використовував VBr_3 . Використання 0.25 % мол. VBr_3 дозволяло змінювати температуру реакції на 283 К починаючи від 273 до 353 К, при цьому вихід продукту змінювався від 38 % до 58 % відповідно.

В роботі [13] проводив дослідження асиметричної взаємодії 1,3-бутадієнів з диметилфумаратом. В якості каталізатора він використовував VBr_3 і $\text{VBr}_3\text{-O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$. При використанні каталізатора VBr_3 в кількості 0.5 % мол., температура процесу становила 263 К, а вихід продукту досягав 38 %. В той час, як $\text{VBr}_3\text{-O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ застосовували в кількості 0.25 % мол., температура процесу становила також 263 К, а вихід продукту не перевищував 23 %. Крім того, для здійснення цих процесів, реакції необхідно було проводити в середовищі розчинника дихлорметану.

При використанні каталізатора $\text{VBr}_3\text{-C}_{10}\text{H}_{20}\text{O-OC}_2\text{H}_5$ каталітична взаємодія циклопентадієну з пропілакрилатом відбувалась в середовищі дихлорметану [14]. У випадку використання цього каталізатора (0.25 % мол.) температура процесу становила 203 К, а вихід цільового продукту досягав 85 %.

Дослідження реакції взаємодії діетилазодикарбоксилату з ненасиченими жирними кислотами проводили в роботі [15]. Автори досліджували вплив системи розчинника та каталізаторів. Так, для дослідження каталітичної дії трифлорацетатної та трихлорацетатної кислот, [4+2]-циклоприєднання діетилазодикарбоксилату з ненасиченими жирними кислотами проводили в середовищі бензину. Використання трифлорацетатної та трихлорацетатної кислот дозволило зменшити температуру процесу з 386 К до 313–323 К. Вихід цільового продукту при використанні каталізатора – трифлорацетатної кислоти зростав до 82 %, константа швидкості при 313 К становила $3.6 \cdot 10^{-3}$ л/моль·с, а при 323 К – $7.5 \cdot 10^{-3}$ л/моль·с. При використанні каталізатора – трихлорацетатної кислоти, вихід продукту зростав до 79 %, константа швидкості реакції при 313 К становила $3.5 \cdot 10^{-3}$ л/моль·с, а при 323 К – $5.2 \cdot 10^{-3}$ л/моль·с відповідно.

В роботі [16] використовували для каталізу [4+2]-циклоприєднання 1,3-дієнів і акрилатів – алюміній збагачений мезопористим алюмосилікатом.

Так, при взаємодії 1 моль метилакрилату і 3 моль ДМБ в середовищі н-гексану, застосування Al-Si гексагонального мезопористого дозволило проводити реакцію при 272 К протягом 8 годин з виходом цільового продукту 96 %. Також авторами досліджувалась взаємодія 3 моль ізопрену і 1 ммоль метилметакрилату в середовищі н-гексану. Температура процесу становила 272 К, вихід продукту не перевищував 87 %.

В роботі [17] досліджували взаємодію ізопрену і метилвінілкетону з можливістю використання каталітичної дії цеолітів. Для дослідження автори обрали три цеоліти, а саме, – цеоліти марок Y, EMT, і BET. При використанні цеолітів марок Y і EMT не спостерігали жодних позитивних змін в процесі, в той час, як цеоліт марки BET дозволяв знизити температуру реакції до 273 К та скоротити тривалість до 5 годин.

Дослідження дії каталітичних систем N-гексилпіридиніум бис(трифлуорометилсульфоніл)-іміду і кислот Льюїса (YCl_3 , YbCl_3 , MgCl_2 , ZnCl_2) на реакції Дільса-Альдера представлені в [18]. Використовували каталітичні системи для взаємодій цикlopентадієну з етилакрилатом, метилвінілкетеном та диметилмалеатом. Каталітичні системи дозволили знизити температуру процесів до діапазону 293–318 К. Так, при взаємодії цикlopентадієну і етилакрилату, оптимальна температура каталітичної реакції становила 308 К. Енергія активації при цьому складала 40,6 кДж/моль, а константа швидкості реакції була рівною $2,58 \cdot 10^{-5}$ л/моль·с. Вихід цільового продукту в цих умовах досягав 90 %.

Каталіз реакції [4+2]-циклоприєднання 2,3-диметилбут-1,3-дієну і бензальдегідів за допомогою монтморілоніту проводили в [19]. Використання цього каталізатора дозволило зменшити температуру взаємодії з 383 К до 298 К. При взаємодії ДМБ з бензальдегідом, о-бромобензальдегідом, о-нітробензальдегідом протягом 1 години при 298 К вихід продукту становив 52 %, 68 %, 75 % відповідно. У випадку [4+2]-циклоприєднання ДМБ і п-хлоробензальдегіду, взаємодія відбувалася протягом 24 хвилин, вихід продукту становив 56 %, а при взаємодії ДМБ і о-флуоробензальдегіду протягом 15 хвилин вихід продукту склав 49 %.

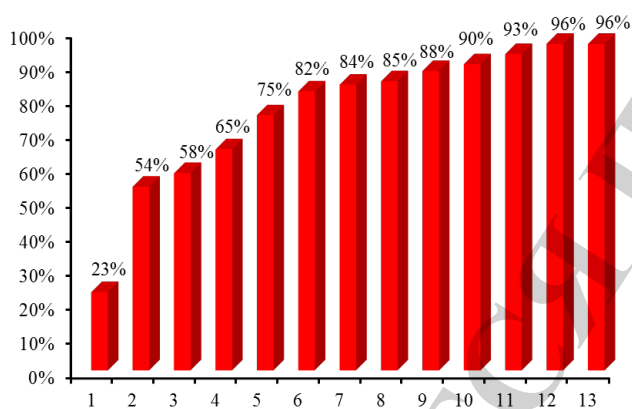


Рис. 5. Залежність виходу естерів

алкілциклогексенкарбонових кислот від природи каталізатора: № 1 – каталізатор $\text{BBr}_3 \cdot \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ [13]; № 2 – каталізатор $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ нанесений на поверхню силікагелю [11]; № 3 – каталізатор BBr_3 [13]; № 4 – каталізатор цеоліт BET [17]; № 5 – каталізатор монтморілоніт [19]; № 6 – каталізатор трифлорацетатна кислота [15]; № 7 – каталізатор Al_2O_3 [4]; № 8 – каталізатор $\text{BBr}_2\text{O}-\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{O}-\text{OC}_2\text{H}_5$ [14]; № 9 – каталізатор $\text{BBr}_2\text{O}-\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{O}$ [14]; № 10 – каталізатор N-гексилпіридиніум [18]; № 11 – каталізатор мезопористі частинки кремнію розміром 100 нм [9]; № 12 – каталізатор Al-Si гексагональний мезопористий [16]; № 13 – каталізатор наночастинки Ag [10]

Проаналізувавши дані, представлені на рис. 5, можна зробити висновок, що найкращих результатів авторам вдалося досягнути при застосуванні наночастинок кремнію та срібла, а також Al-Si гексагонального мезопористого. Крім того, ефективним каталізатором була також $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$. Вказано також, що не лише

природа каталізатора впливає на швидкість реакції та вихід цільового продукту, але й розмір наночастинок каталізатора.

При використанні більшості каталізаторів авторам вдалося не лише підвищити вихід цільових продуктів, а й проводити процес при атмосферному тиску, суттєво знизити температуру процесу та скоротити час реакції. Варто відзначити, що класичні каталізатори, такі як кислоти Льюїса не є достатньо ефективними в порівнянні з нанокаталізаторами. Використання наночастинок срібла для каталізу процесів Дільса-Альдера дозволило зменшити температуру майже вдвічі, та скоротити час взаємодії від 36 до 5 годин. При цьому вдалося досягнути 96 %-го виходу цільового продукту на противагу 85 % в некаталізованих умовах [10].

Оскільки поки що мало відомостей про використання наночастинок металів в дієновому синтезі Дільса-Альдера, то механізм таких реакцій на даний момент не достатньо вивчений. Тому для визначення впливу нанокаталізу на досліджувані реакції, необхідно було провести серію відповідних експериментів, які описані в даній роботі.

3. Мета роботи та задачі дослідження

Метою роботи є розробка селективного процесу одержання аліл-1,3,4-триметилциклогекс-3-енкарбоксилату.

Для досягнення даної мети необхідно було вирішити такі завдання:

- 1) дослідити вплив температури, молярного співвідношення реагентів та каталізатора на вихід цільового продукту;
- 2) дослідити кінетичні закономірності каталітичної реакції [4+2]-циклоприєднання 2,3-диметилбута-1,3-дієну і естерів акрилових кислот та на їх основі визначити порядок реакції і енергетичні параметри;
- 3) запропонувати шляхи практичного застосування естерів алкілциклогексенкарбонових кислот.

4. Методика роботи каталітичного одержання аліл-1,3,4-триметилциклогекс-3-енкарбоксилату

Для синтезу використовували алілметакрилат марки «х.ч.» і 2,3-диметилбута-1,3-дієн, попередньо одержані нами згідно [20].

В реактор обладнаний кожухом для забезпечення обігріву завантажували алілметакрилат і 2,3-диметилбута-1,3-дієн при молярному співвідношенні 1:4, і 0,25 % мол. $\text{Ag}_{\text{н.ч.}}$ – високодисперсного срібла у вигляді наночастинок з розміром 10 нм. Перемішування здійснювали за допомогою магнітної мішалки. Дослідження проводили в температурному проміжку 303–333 К. Після деякого проміжку часу відбирали проби з реактора і аналізували реакційну суміш методом газорідинної хроматографії за допомогою SELMI CHROM-1 з комп'ютерною реєстрацією даних [21].

Кількісний аналіз проводили методом внутрішньої нормалізації. Похибка хроматографічного аналізу не перевищувала 3 % [22].

5. Результати дослідження реакції каталітичного циклоприєднання 2,3-диметилбута-1,3-дієну і алілметакрилату за реакцією Дільса-Альдера

Кінетичні криві витрати алілметакрилату та їх анаморфози представлені на рис. 6, а, б, а накопичення аліл-1,3,4-триметилциклогекс-3-енкарбоксилату (АТМЦГК) – на рис. 3. Кінетичними дослідженнями встановлено, що каталітична взаємодія 2,3-диметилбута-1,3-дієну (ДМБ) і алілметакрилату (АМА) при молярному співвідношенні 4:1 на початкових ділянках кривих (рис. 6, 7) задовільно описується кінетичним рівнянням незворотної реакції другого порядку. Це відповідає літературним даним для відповідних реакцій [23].

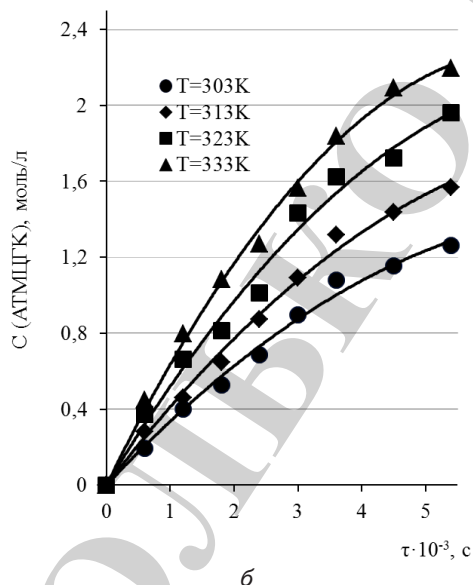
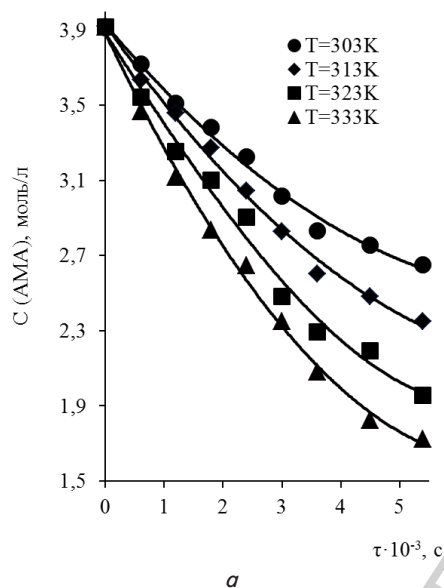


Рис. 6. Графічні результати кінетичних досліджень: а – кінетичні криві витрати алілметакрилату (АМА) в реакції [4+2]-циклоприєднання при 303-333 К і молярному співвідношенні ДМБ:АМА=4:1, каталізатор $\text{Ag}_{\text{н.ч.}}$ (0.25 % мол.); б – анаморфози в реакції [4+2]-циклоприєднання при 303-333 К і молярному співвідношенні ДМБ:АМА=4:1, каталізатор $\text{Ag}_{\text{н.ч.}}$ (0.25 % мол.)

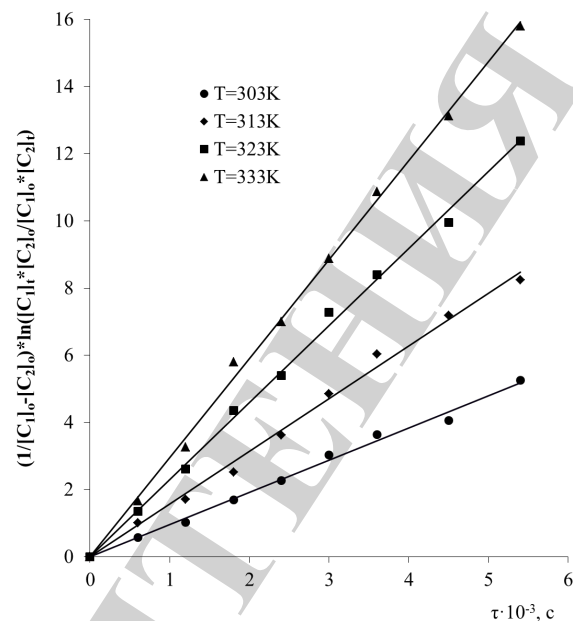


Рис. 7. Кінетичні криві накопичення АТМЦГК

Оскільки кінетичні дослідження здійснювали при співвідношенні ДМБ:АМА=4:1, то для обробки експериментальних даних було застосовано метод найменших квадратів. Використовували залежність $(1/[C_1]_0 - [C_2]_0) \times \ln([C_1]_t \cdot [C_2]_0 / [C_1]_0 \cdot [C_2]_t) = k \cdot t$ [24] для анаморфоз другого порядку з нееквівалентним співвідношенням реагентів. Константи швидкості реакції визначали за характером залежності тангенса кута нахилу кінетичних кривих (табл. 1).

Таблиця 1

Залежність констант швидкості [4+2]-циклоприєднання ДМБ з АМА від температури при молярному співвідношенні ДМБ:АМА=4:1, каталізатор $\text{Ag}_{\text{н.ч.}}$ (0.25 % мол.)

Температура, К	$(k \pm \Delta k) \cdot 10^3$, л/(моль·с)	Конверсія АМА, %
303	0.9 ± 0.1	33
313	1.6 ± 0.2	40
323	2.3 ± 0.3	50
333	2.9 ± 0.5	57

З наведених даних у табл. 1 очевидно, що значення констант другого порядку зростають із збільшенням температури [4+2]-циклоприєднання ДМБ і АМА. Відомо, що залежність констант швидкості від температури описується рівнянням Арреніуса. Це дозволяє визначити енергії активації та інші активаційні параметри процесу одержання АТМЦГК.

Коефіцієнт кореляції задовільний ($R^2 > 0,98$). На рис. 8 наведено залежність константи швидкості реакції від температури в координатах рівняння Ареніуса.

З наведеної залежності (рис. 8) визначили енергію активації. Термодинамічні параметри активаційного стану – зміну ентальпії ΔH і зміну ентропії ΔS розраховували за рівнянням Ейрінга [24] (табл. 2).

Величина енергії активації каталітичного одержання АТМЦГК становить $E_{\text{акт}} = 32.6$ кДж/моль. Це свідчить про те, що в досліджуваних експериментальних умовах енергетичний бар'єр [4+2]-циклоприєднан-

ня ДМБ і АМА знижується практично вдвічі порівняно з величиною енергії активації некаталітичного одержання АТМЦГК $E_{\text{акт}} = 76.6$ кДж/моль [23].

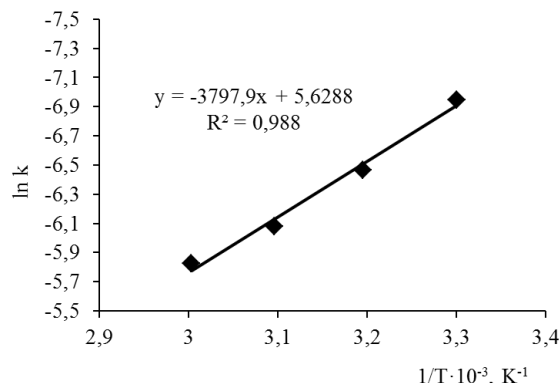


Рис. 8. Залежність константи швидкості реакції [4+2]-циклоприседнання ДМБ з АМА від температури, каталізатор $\text{Ag}_{\text{н.ч.}}$ (0.25 % мол.)

Таблиця 2

Активаційні параметри реакції [4+2]-циклоприседнання ДМБ і АМА, каталізатор $\text{Ag}_{\text{н.ч.}}$ (0.25 % мол.)

$E \pm \Delta E$, кДж/моль	ΔH , кДж/моль	ΔS , Дж/моль·К	A , л/(моль·с)
32.6 ± 1.3	30,0	-203.7	$1.0 \cdot 10^6$

Високе від'ємне значення зміни ентропії активації при одержанні АТМЦГК $\Delta S = -203.7$ Дж/(моль·К) процесу каталітичного [4+2]-циклоприседнання та величина ентальпії активованого стану АТМЦГК $\Delta H = 30.0$ кДж/моль є характерним для каталітичних реакцій Дільса-Альдера [24]. Розрив і утворення зв'язків відбувається синхронно, і витрата енергії на розрив одного зв'язку в перехідному стані компенсується енергією утворення іншого [24]. Досліджувана реакція є енергетично вигідною.

На основі одержаних констант швидкості та активаційних параметрів каталітичного [4+2]-циклоприседнання ДМБ з АМА встановлено, що досліджувана реакція підпорядковується кінетичному закону другого порядку. Таким чином, в температурному інтервалі 303–333 К з використанням $\text{Ag}_{\text{н.ч.}}$ реакція одержання естерів алкілциклогексенкарбонових кислот протікає із задовільною швидкістю при досягненні достатньо високої конверсії АМА.

В табл. 3 приведена основні характеристики каталізатора $\text{Ag}_{\text{н.ч.}}$ (0.25 % мол.).

Таблиця 3

Основні характеристики каталізатора $\text{Ag}_{\text{н.ч.}}$ (0.25 % мол.)

Каталітична активність A	Енергетичний ефект, кДж/моль	Температура активації каталізатора, К
197	44.0	333

Каталітична активність вказує на кількість активних центрів, що беруть участь в каталітичному процесі та відповідно визначає максимальну кількість молекул, що прореагували на одному активному центрі за одиницю часу. Крім того, доцільність застосування каталізатора $\text{Ag}_{\text{н.ч.}}$ підтверджують значення його енер-

гетичного ефекту та температури активації каталізатора. Це дозволяє проводити реакцію [4+2]-циклоприседнання при достатньо невисокій температурі 333 К та атмосферному тиску.

На основі одержаних результатів, можна стверджувати, що використання каталізатора дозволяє збільшити швидкість реакції одержання естерів алкілциклогексенкарбонових кислот та суттєво знизити енергетичний бар'єр. Зниження енергії активації дозволяє проводити [4+2]-циклоприседнання ДМБ і АМА при температурі активації каталізатора 333 К, тоді як при некаталізованому процесі, необхідно забезпечувати 433 К [23].

На основі вивчених кінетичних закономірностей досліджено вплив температури, молярного співвідношення реагентів і каталізатора на вихід цільового продукту.

Для визначення впливу температури каталітичного [4+2]-циклоприседнання ДМБ з АМА дослідження проводили в температурному інтервалі 303–333 К при молярному співвідношенні ДМБ:АМА=4:1 та за участю каталізатора – $\text{Ag}_{\text{н.ч.}}$ (0.25 % мол. з розміром частинок 10 нм). В результаті проведених досліджень отримали дані, які характеризують вплив температури на вихід АТМЦГК при каталітичному [4+2]-циклоприседнанні ДМБ з АМА.

Із збільшенням температури від 303 до 333 К вихід АТМЦГК збільшується від 58 % до 76 %. При подальшому збільшенні температури ДМБ закипає, а АМА залишається в рідкому стані, відповідно не варто очікувати суттєвого збільшення виходу цільового продукту. Крім того, температури вищі, ніж 333 К не є актуальними для каталітичного процесу.

На рис. 9 показано залежність виходу АТМЦГК від температури каталітичного [4+2]-циклоприседнання ДМБ і АМА.

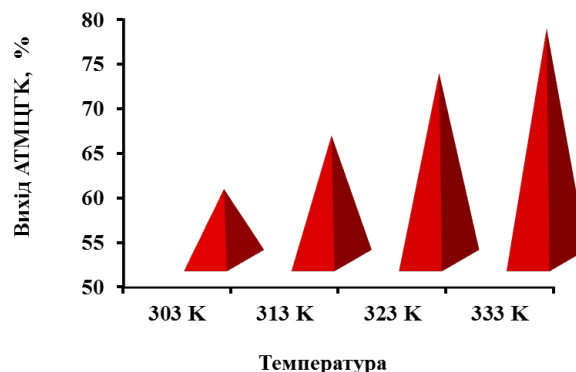


Рис. 9. Вплив температури на вихід АТМЦГК при молярному співвідношенні ДМБ:АМА=4:1 в присутності каталізатора $\text{Ag}_{\text{н.ч.}}$ (0.25 % мол.)

З отриманих даних каталітичного процесу [4+2]-циклоприседнання ДМБ з АМА вибрано оптимальний температурний інтервал 323–333 К, оскільки при ньому забезпечуються максимальні виходи АТМЦГК (рис. 9).

Молярні співвідношення досліджували в інтервалі ДМБ:АМА=1.5:1; 2:1; 3:1; 4:1; 5:1; 6:1. В результаті проведених досліджень отримали дані, які характеризують вплив молярного співвідношення реагентів на вихід АТМЦГК при каталітичному [4+2]-циклоприседнанні ДМБ і АМА.

Залежність виходу АТМЦГК від молярного співвідношення реагентів ДМБ:АМА, в присутності катализатора $\text{Ag}_{\text{н.ч.}}$, показано на рис. 10.

Із збільшенням надлишку ДМБ:АМА=від 1.5:1 до 4:1 вихід АТМЦГК збільшується від 54 % до 76 %. При подальшому підвищенні надлишку ДМБ суттєвого збільшення виходу АТМЦГК не спостерігається. Крім того, використання великих надлишків нерентабельне в промислових масштабах.

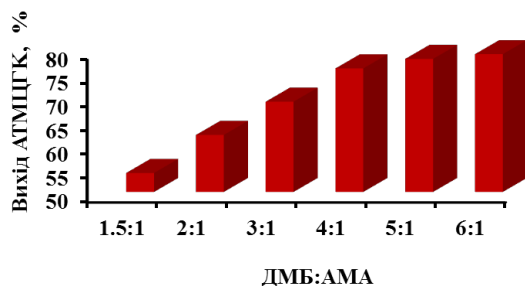


Рис. 10. Вплив молярного співвідношення ДМБ:АМА на вихід АТМЦГК при 333 К в присутності катализатора $\text{Ag}_{\text{н.ч.}}$ (0.25 % мол.)

Оптимальним молярним співвідношенням реагентів при каталітичному [4+2]-циклоприєднанні ДМБ і АМА вибрано ДМБ:АМА=4:1, оскільки, як видно з рис. 10 саме при такому співвідношенні досягається максимальний вихід АТМЦГК.

Для вивчення каталітичної дії на вихід АТМЦГК використані такі катализатори: $\text{Ag}_{\text{н.ч.}}$, $\text{Pd}_{\text{н.ч.}}$, $\text{Au}_{\text{н.ч.}}$, Cu_2Cl_2 . Дослідження впливу катализаторів проводили при температурі 333 К та молярному співвідношенні ДМБ:АМА=4:1.

В результаті проведених досліджень отримали дані, які характеризують вплив катализаторів на вихід АТМЦГК при [4+2]-циклоприєднанні ДМБ з АМА.

Найкращі показники виходу АТМЦГК показало використання катализатора – $\text{Ag}_{\text{н.ч.}}$, вихід АТМЦГК становив 76 %. Дещо нижчі виходи були одержані при застосуванні $\text{Pd}_{\text{н.ч.}}$, $\text{Au}_{\text{н.ч.}}$, Cu_2Cl_2 .

На рис. 11 показано залежність виходу АТМЦГК від природи катализатора.

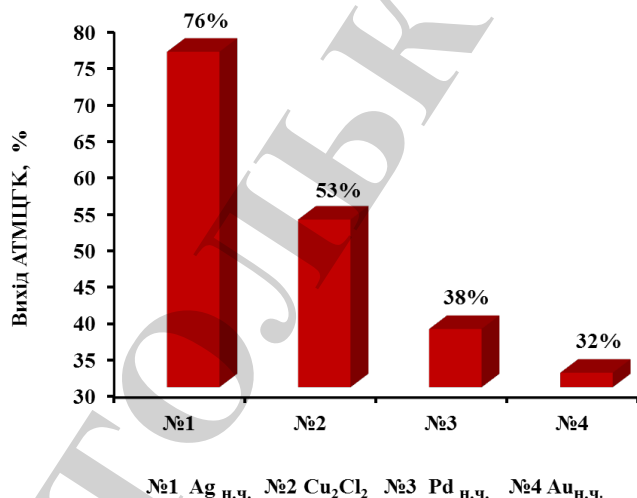


Рис. 11. Вплив природи катализатора (0.25 % мол.) на вихід АТМЦГК при 333 К та співвідношенні ДМБ:АМА=4:1

З отриманих даних каталітичного процесу [4+2]-циклоприєднання ДМБ з АМА (рис. 11) оптимальним катализатором вибрано $\text{Ag}_{\text{н.ч.}}$, оскільки при його використанні забезпечується максимальний вихід АТМЦГК – 76 %.

По зниженню каталітичної активності в реакціях [4+2]-циклоприєднання ДМБ і естерів акрилових кислот катализатори розміщуються в ряд: $\text{Ag}_{\text{н.ч.}} > \text{Cu}_2\text{Cl}_2 > \text{Pd}_{\text{н.ч.}} > \text{Au}_{\text{н.ч.}}$.

Проведені дослідження впливу температури, молярного співвідношення реагентів, природи катализаторів та аналіз одержаних результатів дозволили встановити оптимальні умови процесів одержання АТМЦГК. Встановлено, що для реакції каталітичного [4+2]-циклоприєднання ДМБ з АМА оптимальними умовами є температурний інтервал 323–333 К та молярне співвідношення ДМБ:АМА=4:1. Вихід АТМЦГК при цьому досягає від 71 до 76 % з продуктивністю процесу 116 г/л·год.

Каталітичний синтез естерів алкілциклогексенкарбонових кислот здійснювали при температурі 333 К та молярному співвідношенні реагентів ДМБ:естер акрилової кислоти =4:1 та з додаванням $\text{Ag}_{\text{н.ч.}}$ 0.25 % мол. від маси естеру алкілакрилової кислоти. Вихідну суміш реагентів та катализатора завантажували в реактор об'ємом 30 см³ з магнітною мішалкою та під'єднували до термостата та холодильника. Через 5 годин реакційну суміш охолоджували і аналізували хроматографічно.

Розділення реакційної суміші здійснювали в два етапи: спочатку перегонкою реакційної суміші при атмосферному тиску в колбі, обладнаній дефлегматором довжиною 20 см, досягаючи максимальної температури кубу 345 К, відділяли залишки вихідного ДМБ. Потім піднімаючи температуру до 380 К відділяли естер акрилової кислоти. Після цього перегонку проводили при вакуумі (2 гПа), відділяли естер алкілциклогексенкарбонової кислоти при температурі 375 К в кубі залишалася незначна кількість азеотропу.

На основі балансових синтезів приведений матеріальний баланс каталітичного процесу одержання АТМЦГК (табл. 4).

Таблиця 4

Матеріальний баланс процесу одержання АТМЦГК в оптимальних умовах: температура 333 К, молярне співвідношення ДМБ:АМА=4:1, катализатор $\text{Ag}_{\text{н.ч.}}$ (0.25 % мол.), $Q=117$ г/л·год

Завантажено	г	моль	Одержано	г	моль	Вихід, %
1. ДМБ	164.00	2.00	1. АТМЦГК	79.04	0.38	76.00
			2. ДМБ (непрор.)	132.82	1.62	
2. АМА	63.00	0.50	3. АМА (непрор.)	14.76	0.12	
			4. Азеотроп (втрати)	0.40	–	
3. $\text{Ag}_{\text{н.ч.}}$	7.87	–	5. $\text{Ag}_{\text{н.ч.}}$	7.87	–	–
Всього	234.87	–	Всього	234.87	–	

Синтезований аліл-1,3,4-триметилциклогексен-3-енкарбоксилат має наступні фізико-хімічні характеристики: $T_{\text{кип.}}=375/4$ К/гПа $n_D^{293}=1.4758$, $D_{277}^{293}=0.9565$, MR знайд. 61.31, розр. 61.09.

Спектр ЯМР ^1H АТМЦГК. Спектр ЯМР ^1H повністю узгоджується з структурою АТМЦГК. Спектр має сигнали при 1.38, 1.82, 1.82, 1.84, 1.91, 2.01, 2.09, 2.15, 2.40, 4.75, 5.23, 5.24, 6.06 м.д. Протони алілового фрагменту реєструються при 6.06 м.д. у вигляді мультиплету, при 5.23, 5.24 м.д. у вигляді триплету і при 4.75 м.д. у вигляді дублету. Шість протонів циклогексенового фрагменту дають чотири дублетних сигнали при 1.84, 1.91, 2.01, 2.09, 2.15, 2.40 м.д. Метильні групи в циклі в 1, 3, 4 положенні резонують у вигляді двох синглетів при 1.38, 1.82, 1.82 м.д.

Естери алкілциклогексенкарбонових кислот можуть використовуватися, як мономер для виготовлення гіперпластифікаторів. Випуск дослідних партій естерів алкілциклогексенкарбонових кислот здійснено згідно з розробленими технічними умовами ТУ У 24.1-02071010-159:2013 на пілотній установці ТзОВ «Науково-виробнича компанія Галичина».

Проведені попередні дослідження з використанням нового мономера АТМЦГК для синтезу гіперпластифікаторів бетону [25]. Дані зразки гіперпластифікаторів одержували співполімеризацією АТМЦГК з метакриловою кислотою і моноакрилатом поліпропіленгліколю показали позитивні результати в бетонних сумішах (табл. 5).

Застосування гіперпластифікаторів дозволяє отримувати осадку конуса більше, ніж на 25 см і розплив конуса більше 60 см, що значно прискорює процес зтвердження бетону та підвищує морозостійкість, а відповідно і довговічність бетону до 5 раз з F 100 до F 500. Додавання гіперпластифікатора підвищує водонепроникність на декілька ступенів до W 16 і вище. Відповідно для кінцевої продукції, а саме не потрібно використовувати спеціальні гідроізоляційні заходи. Гіперпластифікатор в бетонних сумішах має властивість знижувати точку замерзання бетону до 253 К, що дозволяє проводити роботи в будь-яку пору року. Бетони з добавкою гіперпластифікатора володіють ефектом збереження рухомості бетонної суміші від 3 до 6 годин без зменшення осадки конуса, тим самим дозволяючи транспортувати бетон без погіршення його якості на великі відстані. Добавка гіперпластифікатора дозволяє створювати глянцевою поверхню при виробництві декоративних бетонів.

Такі бетонні суміші володіють гіперпластифікуючими властивостями і дозволяють отримувати бетон з самоущільнюючою дією без вібрації. Це відбувається за рахунок витіснення пор повітря, що необхідно при монолітному будівництві, у виробництві збірних елементів касетним принципом з сильно розвинутою арматурною системою.

Суть технології полягає у використанні рідини гіперпластифікатора, що дозволяє змінювати фізико-механічні властивості бетонних сумішей завдяки ефекту пластифікації. При цьому отримуються параметри з конкретними вимогами міцності, рухомості, терміну придатності, а також морозостійкості, водоне-

проникності і іншими важливими характеристиками. Перевагою додавання гіперпластифікаторів в бетонні суміші є не лише покращення їх параметрів, а й пониження собівартості готової продукції, оскільки зникає потреба у додатковій обробці бетонних сумішей.

Полімерні композиції створенні за участю АТМЦГК рекомендовані для виготовлення контактних лінз та штучних кришталіків, оскільки позбавляють відчуття сухості, почервоніння та набряків рогівки. Завдяки достатньому вмісту вологи (50–60 %) вони забезпечують комфортне носіння та дозволяють носити кожну пару лінз протягом місяця, не знімаючи їх. Важливим показником для контактних лінз є повітропроникність. Через унікальну будову райдужна оболонка не має кровоносних судин, кисень її клітини отримують з атмосферного повітря. Лінза неминуче ускладнює цей процес і при недостатньому показнику повітропроникності може викликати гіпоксію райдужної оболонки і проростання в неї кровоносних судин, так організм компенсуватиме кисневе голодування клітин. Нижнім порогом, встановленим в ході численних досліджень окулістів, показника повітропроникності є 125 одиниць. Дані полімерні матеріали дозволяють забезпечити цей показник на рівні 150 одиниць.

Не менш важливим показником є радіус кривизни. Щоб очам було комфортно, а контактна лінза не «відпливала» через моргання, її внутрішній радіус повинен відповідати розмірам очного яблука. Якщо лінза велика, вона погано фіксується на райдужній оболонці і легко може випасти, а якщо радіус менший за необхідний, то лінза стискає рогівку, загрожуючи сухістю та дискомфортом під час носіння. Радіус кривизни повинен бути в межах 8.2–8.9 ВС. Радіус кривизни виготовлених контактних лінз з полімерних матеріалів на основі АТМЦГК, становив 8.4 ВС.

З врахуванням усіх цих показників, полімерні матеріали на основі АТМЦГК рекомендують використовувати для виготовлення контактних лінз.

Так як кришталік – це один з основних оптичних елементів очей, який фокусує зображення предметів на сітківку, то його видалення при катаракті вимагає обов'язкової оптичної корекції. Штучний кришталік складається з інтраокулярної лінзи та опорних елементів, повністю вкритий вуглецевою алмазоподібною оболонкою та призначений для внутрішнього протезування ока у реконструктивній хірургії. Основними технічними характеристиками його є товщина плівки на інтраокулярній лінзі, яка не повинна перевищувати висоту шорсткуватості відповідно до класу чистоти. Товщина плівки на опорних елементах має бути в межах 1–5 мкм. Використання полімерних композицій на основі АТМЦГК для виготовлення інтраокулярної лінзи дозволяють забезпечувати задовільні технічні характеристики штучних кришталіків і тому можуть використовуватися в процесі їх виготовлення.

Таблиця 5

Вплив добавки гіперпластифікатора на бетонні суміші

Показник	Осадка конуса, см	Розплив конуса, см	Час затвердіння, дні	Показник морозостійкості, F	Водонепроникність, W	Точка замерзання, К	Рухомість, год
Без гіперпластифікатора	18–20	50	30	100	7–9	268	1–2
З пластифікатором	>25	>60	15	500	>16	253	3–6

6. Обговорення результатів дослідження реакції каталітичного циклопрієднання 2,3-диметилбута-1,3-дієну і алілметакрилату за реакцією Дільса-Альдера

Встановлено, що в присутності каталізатора $\text{Ag}_{\text{н.ч.}}$ реакція [4+2]-циклопрієднання ДМБ і естерів акрилових кислот протікає за двостадійним механізмом через початкову стадію утворення каталітичного комплексу, який активує реакцію шляхом зменшення її енергетичного бар'єру на 44 кДж/моль.

На основі кінетичних закономірностей та досліджень впливу температури, молярного співвідношення та природи каталізатора визначено оптимальні умови каталітичного процесу: температура 323–333 К та молярне співвідношення реагентів ДМБ:АМА=4:1 в присутності каталізатора $\text{Ag}_{\text{н.ч.}}$ (0.25 % мол.) максимальний вихід АТМЦГК складає: 72–76 % з продуктивністю 111–117 г/(л·год).

Синтезовані в даній роботі естери алкілциклогексенкарбонових кислот володіють здатністю до полімерних перетворень і можуть використовуватися як сировинна база для одержання полімерних матеріалів, композицій та гіперпластифікаторів бетонних сумішей [25]. Полімерні композиції створенні за участю АТМЦГК рекомендовані для виготовлення контактних лінз та штучних кришталіків.

Дані дослідження є продовженням раніше проведених досліджень некаталітичної реакції одержання естерів алкілциклогексенкарбонових кислот [26]. Виходи цільових продуктів при застосуванні каталітичного способу становлять 72–76 %. Такий вихід продукту обумовлений стеричними затрудненнями АТМЦГК, які перешкоджають подальшій взаємодії каталітичного комплексу і вихідних реагентів. В промислових масштабах високий вихід матиме перевагу над пони-

женням енергетичного бар'єру реакції. Проте, враховуючи суттєве зниження температури для каталітичного процесу це дозволить скоротити енергетичні затрати виробництва та матиме позитивний економічний ефект. Обмежень на використання даних досліджень у виробництві немає, оскільки в апаратурному виконанні не потребує суттєвих змін і модернізації.

Наявність гомологічного ряду алкілметакрилатів та різноманіття каталізаторів створює практичну можливість продовження досліджень в даній області. При подальшому розвитку даного каталітичного дослідження необхідно враховувати особливості будови кінцевих продуктів. В ході досліджень можуть виникати труднощі з пошуком практичного використання нових речовин, оскільки наперед невідомо, якими саме властивостями вони володітимуть.

7. Висновки

1. Встановлено оптимальні умови каталітичного процесу: температура 323–333 К та молярне співвідношення реагентів ДМБ:АМА=4:1 в присутності каталізатора $\text{Ag}_{\text{н.ч.}}$ (0.25 % мол.) максимальний вихід АТМЦГК складає: 72–76 % з продуктивністю 111–117 г/(л·год).

2. На основі одержаних кінетичних та активаційних параметрів доведено, що каталітична реакція одержання АТМЦГК підпорядковуються кінетичному закону другого порядку і є енергетично вигідною $E_{\text{акт}}=32.6$ кДж/моль.

3. Синтезовані естери алкілциклогексенкарбонових кислот рекомендовані як сировинна база для виготовлення полімерних матеріалів для контактних лінз, штучних кришталіків та гіперпластифікаторів бетонних сумішей.

Література

1. Anisimova, N. A. Synthesis and structure of nitrocyclohexenylcarboxylates [Text] / N. A. Anisimova, A. A. Kuzhaeva, G. A. Berkova, V. M. Berestovitskaya // Russian Journal of General Chemistry. – 2011. – Vol. 81, Issue 9. – P. 1845–1852. doi: 10.1134/s1070363211090180
2. Monnier-Benoit, P. Synthesis of 2,4-dimethyl-cyclohex-3-ene carboxaldehyde derivatives with olfactory properties [Text] / P. Monnier-Benoit, I. Jabin, J.-N. Jaubert, P. Netchita lo, B. Goyau // Comptes Rendus Chimie. – 2007. – Vol. 10, Issue 3. – P. 259–267. doi: 10.1016/j.crci.2006.10.006
3. Москва, В. В. Понятие кислоты и основания в органической химии [Текст] / В. В. Москва // Соросовский образовательный журнал. – 1996. – № 12. – С. 33–40.
4. Lindström, B. A brief history of catalysis [Text] / B. Lindström, L. J. Petterson // Cattech. – 2003. – Vol. 7, Issue 4. – P. 130–138. doi: 10.1023/a:1025001809516
5. Hawkins, J. M. Asymmetric Catalysis in the Pharmaceutical Industry [Text] / J. M. Hawkins, T. J. N. Watson // Angewandte Chemie International Edition. – 2004. – Vol. 43, Issue 25. – P. 3224–3228. doi: 10.1002/anie.200330072
6. Farina, V. Asymmetric Synthesis of Active Pharmaceutical Ingredients [Text] / V. Farina, J. T. Reeves, C. H. Senanayake, J. J. Song // Chemical Reviews. – 2006. – Vol. 106, Issue 7. – P. 2734–2793. doi: 10.1021/cr040700c
7. Grubbs, R. H. Olefin-Metathesis Catalysts for the Preparation of Molecules and Materials (Nobel Lecture) [Text] / R. H. Grubbs // Angewandte Chemie International Edition. – 2006. – Vol. 45, Issue 23. – P. 3760–3765. doi: 10.1002/anie.200600680
8. Gradillas, A. Macrocyclization by Ring-Closing Metathesis in the Total Synthesis of Natural Products: Reaction Conditions and Limitations [Text] / A. Gradillas, J. Perez-Castells // Angewandte Chemie International Edition. – 2006. – Vol. 45, Issue 27. – P. 6086–6101. doi: 10.1002/anie.200600641
9. Chen, H.-T. Urea and Thiourea-Functionalized Mesoporous Silica Nanoparticle Catalysts with Enhanced Catalytic Activity for Diels-Alder Reaction [Text] / H.-T. Chen, B. G. Trewyn, J. W. Wiench, M. Pruski, V. S.-Y. Lin // Topics in Catalysis. – 2009. – Vol. 53, Issue 3-4. – P. 187–191. doi: 10.1007/s11244-009-9423-x
10. Cong, H. Silver Nanoparticle-Catalyzed Diels Alder Cycloadditions of 2-Hydroxychalcones [Text] / H. Cong, C. F. Becker, S. J. Elliott, M. W. Grinstaff, J. A. Porco // Journal of the American Chemical Society. – 2010. – Vol. 132, Issue 21. – P. 7514–1518. doi: 10.1021/ja102482b

11. Meuzelaar, G. J. Diels-Alder reactions of carbonyl-containing dienophiles catalyzed by tungstophosphoric acid supported on silica gel [Text] / G. J. Meuzelaar, L. Maat, R. A. Sheldon // *Catalysis Letters*. – 1998. – Vol. 56, Issue 1. – P. 49–51. doi: 10.1023/a:1019020004168
12. Mamedov, E. G. Asymmetrical [4+2]-Cycloaddition of (3)-Menthyl Acrylate and (3)-Menthyl Methacrylate to Cyclopentadiene in the Presence of BBr₃ [Text] / E. G. Mamedov // *Russian Journal of Organic Chemistry*. – 2001. – Vol. 37, Issue 2. – P. 217–222. doi: 10.1023/a:1012374828303
13. Mamedov, E. G. Asymmetric Diels-Alder reaction of 1,3-butadienes with (–)-dimenthyl fumarate in the presence of BBr₃ and BBr₃-OEt₂ [Text] / E. G. Mamedov // *Russian Journal of Organic Chemistry*. – 2007. – Vol. 43, Issue 2. – P. 184–187. doi: 10.1134/s1070428007020054
14. Mamedov, E. G. Asymmetric Diels-Alder reaction between acrylates and cyclopentadiene in the presence of chiral catalysts [Text] / E. G. Mamedov // *Russian Journal of Applied Chemistry*. – 2006. – Vol. 79, Issue 10. – P. 1621–1625. doi: 10.1134/s1070427206100120
15. Gast, L. E. Reactions of conjugated fatty acids. III. Kinetics of the Diels-Alder reaction [Text] / L. E. Gast, E. W. Bell, H. M. Teeter // *Journal of the American Oil Chemists Society*. – 1956. – Vol. 33, Issue 6. – P. 278–281. doi: 10.1007/bf02630861
16. Onaka, M. Aluminum-rich mesoporous aluminosilicate (Al-HMS) as a solid acid catalyst for the Diels-Alder reaction of acrylates with 1,3-dienes [Text] / M. Onaka, N. Hashimoto, Y. Kitabata, R. Yamasaki // *Applied Catalysis A: General*. – 2003. – Vol. 241, Issue 1-2. – P. 307–317. doi: 10.1016/s0926-860x(02)00495-7
17. Bomholdt, K. Catalysis of a liquid-phase Diels-Alder-reaction by zeolites Y, EMT and BETA [Text] / K. Bomholdt, H. Lechert // *Studies in Surface Science and Catalysis*. – 1995. – P. 167–168. doi: 10.1016/s0167-2991(06)81137-7
18. Bittner, B. N-hexylpyridinium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide and Lewis acids – catalytic systems for Diels-Alder reaction [Text] / B. Bittner, E. Janus, E. Milchert // *Open Chemistry*. – 2011. – Vol. 9, Issue 1. doi: 10.2478/s11532-010-0138-4
19. Dintzner, M. R. Montmorillonite clay-catalyzed hetero-Diels-Alder reaction of 2,3-dimethyl-1,3-butadiene with benzaldehydes [Text] / M. R. Dintzner, A. J. Little, M. Pacilli, D. J. Pileggi, Z. R. Osner, T. W. Lyons // *Tetrahedron Letters*. – 2007. – Vol. 48, Issue 9. – P. 1577–1579. doi: 10.1016/j.tetlet.2007.01.010
20. Polevaya, I. S. Optimization of synthesis conditions of 2,3-dimethylbutadiene [Text] / I. S. Polevaya, M. D. Fedevich, I. P. Polyuzhin, O. I. Marshalok // *Russian Journal of Applied Chemistry*. – 2011. – Vol. 84, Issue 2. – P. 261–265. doi: 10.1134/s1070427211020169
21. Польова, І. С. Особливості одержання (R) аліл-1,3,4-триметилциклогекс-3-енкарбоксилату [Текст] / І. С. Польова, Н. М. Карп'як, Г. О. Маршалок, Й. Й. Ятчишин // XIII всеукраїнська конференція студентів та аспірантів «Сучасні проблеми хімії». – Київ, 2011. – С. 102.
22. Польова, І. С. Аналітичний контроль процесу одержання аліл 1,3,4-триметилциклогекс-3-ен-карбоксилату методом газорідинної хроматографії [Текст] / І. С. Польова, І. П. Положин, Г. О. Маршалок, А. І. Гладій // III всеукраїнська наукова конференція студентів та аспірантів «Хімічні Каразінські читання – 2011». – Харків, 2011. – С. 41–42.
23. Шмид, Р. Неформальная кинетика. В поисках путей химических реакций [Текст] / Р. Шмид, В. Н. Сапунов. – Москва: Мир, 1985. – 264 с.
24. Вассерман, А. Реакция Дильса-Альдера [Текст] / А. Вассерман. – М.: Мир, 1968. – 133 с.
25. Пат. № 80876 UA. Спосіб одержання полікарбоксилатного пластифікатора для цементних сумішей. МПК С 04 В 24/26, С 08 F 220/00 [Текст] / Ятчишин Й. Й., Польова І. С., Цюпко І. І., Ільницький З. М., Маршалок Г. О., Федевич М. Д. та ін.; заявник і патентовласник НУ «Львівська політехніка». – № 201300061; заявл. 02.01.2013; опубл. 10.06.2013, Бюл. № 11.
26. Polyova, I. Kinetics of allyl-1,3,4-trimethylcyclohex-3-encarboxylate obtaining [Text] / I. Polyova, G. Marshalok, J. Yatchyshyn, I. Polyuzhin // *Chemistry & Chemical Technology*. – 2012. – Vol. 6, Issue 2. – P. 119–122.