

І.С. Костів, Г.О. Маршалок, Й.Й. Ятчишин, І.П. Полюжин
 Національний університет "Львівська політехніка",
 кафедра аналітичної хімії

ДОСЛІДЖЕННЯ КІНЕТИЧНИХ ЗАКОНОМІРНОСТЕЙ ДИМЕРИЗАЦІЇ 2,3-ДИМЕТИЛБУТА-1,3-ДІЕНУ

© Костів І.С., Ятчишин Й.Й., Маршалок Г.О., Полюжин І.П., 2013

Досліджено кінетичні закономірності димеризації 2,3-диметилбута-1,3-дієну як реакції другого порядку, яка відбувається за двома паралельними напрямками. Експериментальні кінетичні дані були отримані методом газохроматографічного аналізу. Отримані активаційні параметри димеризації 2,3-диметилбута-1,3-дієну свідчать про перебіг реакції у кінетичній області.

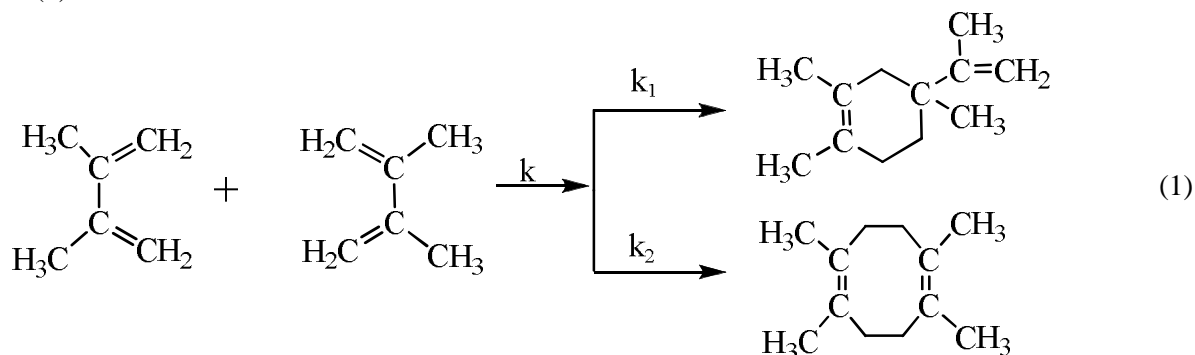
Ключові слова: 2,3-диметилбута-1,3-дієн, димеризація, кінетичні закономірності.

Kinetic regularities of 2,3-dimethyl-buta-1,3-diene dimerization as a second-order reaction taking place in two parallel directions have been researched. Experimental kinetic data were obtained by gas chromatography. The activation parameters obtained for 2,3-dimethyl-buta-1,3-diene dimerization indicate that the reaction takes place in the kinetic region.

Key words: 2,3-dimethyl-buta-1,3-diene, dimerization, kinetic regularities.

Постановка проблеми. Циклізацією 2,3-диметилбута-1,3-дієну (А) з алкілакролеїнами та алкілакрилатами одержують алкілциклогексенові похідні, які мають різноманітне застосування у хімічній, парфумерній та харчовій промисловостях [1]. З літературних даних відомо, що 2,3-диметилбута-1,3-дієн за температур до 50 °С не утворює димерів, а лише лінійні полімери [2]. Під час нагрівання 2,3-диметилбута-1,3-дієну до 100 °С протягом 3 год автори у [3, 4] отримали близько 60 %, а за 150 °С – до 80 % 1,2,4-триметил-4-(проп-1-ен-2-іл)-циклогексену (Х).

У [4] показано, що під час нагрівання 2,3-диметилбута-1,3-дієну протягом 15 хв за температури 200 °С утворюється суміш двох димерів – 1,2,4-триметил-4-(проп-1-ен-2-іл)-циклогексену (Х) з виходом до 5 % і 1,2,5,6-тетраметилциклооктадієну з виходом (Р) 20 % за схемою (1):



Інформація про утворення димерів 2,3-диметилбута-1,3-дієну, згідно з [3, 4], має певні суперечності, а відомості про кінетичні закономірності реакції димеризації 2,3-диметилбута-1,3-дієну в літературі відсутні взагалі.

Мета роботи – вивчити кінетику димеризації 2,3-диметилбута-1,3-дієну отримання констант швидкостей для витрати початкового дієну і нагромадження продуктів димеризації.

Експериментальна частина. У роботі використовували 2,3-диметилбута-1,3-дієн, який був синтезований згідно з патентами [5, 6] дегідратацією розтопленого 2,3-диметилбутан-2,3-діолу за температури 400–420 °С і атмосферному тиску у присутності каталізатора – активованого γ - Al_2O_3 з виходом 98 % та мав такі фізико-хімічні характеристики: $T_{\text{кип.}} = 343 \text{ K}$ (70 °С), $d_4^{20} = 0,7147$, $n_D^{20} = 1,4290$, $MR_{\text{зн.}} = 28,98$ та $MR_{\text{обч.}} = 29,14$, що задовільно відповідають довідниковим величинам для цієї сполуки. Структура синтезованого нами 2,3-диметилбута-1,3-дієну підтверджена даними ІЧ- та ПМР-спектроскопії. ІЧ-спектр, cm^{-1} (прилад Specord-M80, плівка чистої речовини): валентні антисиметричні коливання зв'язків С-Н у ділянці спектра від 2944 до 3096 cm^{-1} і валентні симетричні коливання зв'язків С-Н від 1376 до 1444 cm^{-1} характеризують групи CH_3 . Спектри коливання дієну мають також дві смуги поглинання у ділянці від 1648 до 1680 cm^{-1} , які відповідають валентним коливанням спряжених подвійних зв'язків $\text{C}=\text{C}$. Присутність груп CH_2 за подвійних зв'язків підтверджується деформаційними коливаннями в ділянці від 884 до 1000 cm^{-1} . Спектр ЯМР ^1H (прилад Bruker AM-300 за 300 МГц, розчин в CDCl_3 , внутрішній стандарт ТМС): 1,925; 4,643; 4,678; 4,975; 5,060 δ м.ч.(ppm), а вінільні протони проявляються у вигляді двох синглетів.

Для аналізу реакційної суміші на приладі CHROM-5 одержаної за димеризації **A** встановлено такі оптимальні умови хроматографування: детектор за теплопровідністю – ДТП, струм детектора – 37 мА; колонка з нержавіючої сталі завдовжки 2,5 м, діаметром – 3 мм, заповнена 5 % ХЕ-60 (ціаноетил (25 %) метилсиліконовий еластомер) на Chromaton-N-Super 0,16–0,20 мм; температура колонки 120 °С; температура детектора – 150 °С; температура випарника – 150 °С; витрата газу-носія (водень) – 22 мл/хв; реєстрацію здійснювали за допомогою аналогово-цифрового перетворювача (АЦП) та комп'ютера; масштаб реєстрації: 1:4; об'єм проби, введеної в хроматограф мікрошприцем МШ-10, становив 1 мкл. На хроматограмах реакційних сумішей димеризації **A** виявлено 3 основні піки, що відповідають початковій речовині (час утримування - $t_R = 61$ сек) та двом продуктам реакції -1,2,4-триметил-4-(проп-1-ен-2-іл)-циклогексен ($t_R = 100$ сек) і 1,2,5,6-тетраметилциклооктадієн ($t_R = 185$ сек). Ідентифікацію піків проводили за виділеними з реакційної суміші чистими речовинами та підтверджували даними індексів утримування Ковача. Відносна похибка хроматографічного аналізу не перевищує 5 %, що дає змогу отримувати достовірні результати під час дослідження кінетики димеризації **A**.

Кінетичні експерименти проводили у термостійких скляних ампулах у температурному інтервалі 170–190 °С. В ампули об'ємом 10 cm^3 завантажували 4,1 г (0,05 моля) 2,3-диметилбута-1,3-дієну, заправленого гідрохіноном (1 % мас.), запаювали і поміщали у термостат з силіконовим маслом. Через певний проміжок часу ампулу виймали із термостата, швидко охолоджували, відкривали і аналізували реакційну суміш на хроматографі CHROM-5.

Результати досліджень та їх аналіз. Оскільки 2,3-диметилбута-1,3-дієн витрачається у двох паралельних процесах за схемою (1), тому для математичного опису кінетики процесу були прийняті рівняння для двох паралельних реакцій другого порядку за початковою речовиною. Швидкість витрати 2,3-диметилбутадієну описується диференціальним рівнянням (2):

$$\frac{d[A]}{dt} = -2 \cdot k \cdot [A]^2, \quad (2)$$

або в інтегральній формі (3):

$$[A] = \frac{[A]_0}{1 + 2 \cdot k \cdot [A]_0 \cdot t}. \quad (3)$$

Для знаходження константи швидкості k рівняння (3) можна перетворити до традиційної форми (4):

$$\frac{1}{[A]} - \frac{1}{[A]_0} = 2 \cdot k \cdot t. \quad (4)$$

Швидкість процесу нагромадження продуктів описуватиметься диференціальними рівняннями (5) та (6):

$$\frac{d[X]}{dt} = k_1 \cdot [A]^2 \quad (5)$$

та

$$\frac{d[P]}{dt} = k_2 \cdot [A]^2. \quad (6)$$

Рівняння матеріального балансу (7) для текучої концентрації дієну A дає можливість отримати

$$[A] = [A]_0 - 2 \cdot [X] - 2 \cdot [P] \quad (7)$$

вирази (8), (9) для концентрацій продуктів реакції, які можна спростити з врахуванням рівняння (3) і використати для знаходження констант швидкостей k_1 та k_2 :

$$[X] = 0,5 \cdot \frac{k_1}{k} \cdot ([A]_0 - \frac{[A]_0}{1 + 2 \cdot k \cdot [A]_0 \cdot t}) = 0,5 \cdot \frac{k_1}{k} \cdot ([A]_0 - [A]); \quad (9)$$

$$[P] = 0,5 \cdot \frac{k_2}{k} \cdot ([A]_0 - \frac{[A]_0}{1 + 2 \cdot k \cdot [A]_0 \cdot t}) = 0,5 \cdot \frac{k_2}{k} \cdot ([A]_0 - [A]). \quad (10)$$

Після відповідних перетворень можна отримати лінійні рівняння (11) та (12) стосовно оберненої концентрації продукту та оберненого часу, які також можна використати для знаходження констант швидкостей k_1 та k_2 :

$$\frac{1}{[X]} = \frac{1}{k_1 \cdot [A]_0^2} \cdot \frac{1}{t} + \frac{2 \cdot k}{k_1 \cdot [A]_0}; \quad (11)$$

$$\frac{1}{[P]} = \frac{1}{k_2 \cdot [A]_0^2} \cdot \frac{1}{t} + \frac{2 \cdot k}{k_2 \cdot [A]_0}. \quad (12)$$

Відомо [7], що співвідношення між константами швидкостей виражається простою сумою (13):

$$k = k_1 + k_2. \quad (13)$$

На рис. 1 показані кінетичні криві зміни концентрації A в часі, а на рис. 2 – їх кінетичні анаморфози згідно з рівнянням (3), на основі яких розраховані константи швидкості димеризації A за методом найменших квадратів (МНК), які наведені у табл. 1.

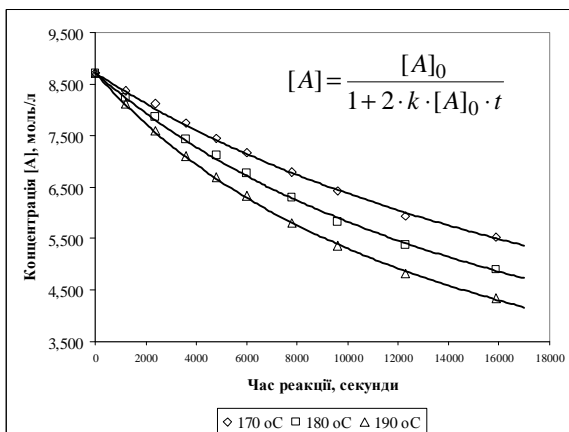


Рис. 1. Кінетичні криві димеризації A

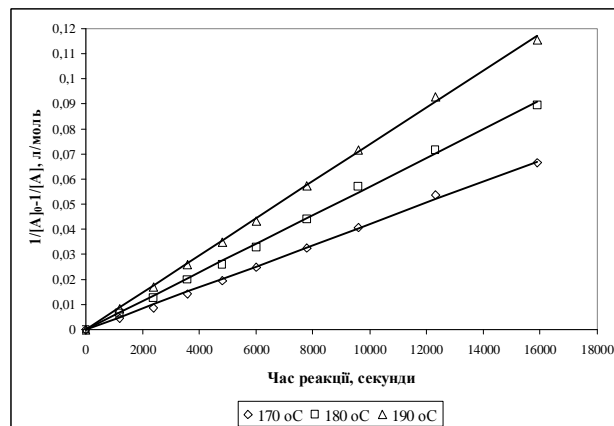


Рис. 2. Кінетичні анаморфози димеризації A

Кінетичні і активаційні параметри димеризації 2,3-диметилбута-1,3-дієну

Температура, °C	$(k [A] \pm \Delta k) \cdot 10^6$ л/(моль·с)	$(k_1 [X] \pm \Delta k)$ $\cdot 10^7$ л/(моль·с)	$(k_2 [P] \pm \Delta k) \cdot 10^6$ л/(моль·с)	$(k_1 [X] +$ $+ k_2 [P]) \cdot 10^6$ л/(моль·с)	tg (α_1)	tg (α_2)
170	2,11±0,05	3,07±0,06	1,76±0,04	2,067	0,0728	0,4180
180	2,85±0,06	4,01±0,07	2,42±0,04	2,821	0,0703	0,4247
190	3,69±0,05	5,32±0,08	3,16±0,03	3,692	0,0720	0,4276
k_0 , л/(моль·с)	0,88745	0,1025	1,3654	k_0^1 / k_0	0,1155	
				k_0^2 / k_0	1,5386	
$\ln(k_0)$	-0,1194	-2,2779	0,3114	T , °C	k_2 / k_1	
E_A , кДж/моль	47,7	46,9	49,9	170	5,73	
ΔS^\ddagger , Дж/(моль·К)	-257,7	-275,6	-254,1	180	6,03	
ΔH^\ddagger , кДж/моль	43,91	43,10	46,16	190	5,94	

На рис. 3 і 4 показані кінетичні криві нагромадження відповідно продуктів X та P . Добре спрямлення кінетичних кривих витрати дієну (рис. 2) та кінетичних кривих нагромадження продуктів (рис. 5) у відповідних координатах за залежностями (4), (11) та (12) свідчать про те, що запропонована кінетична модель паралельних реакцій другого порядку відповідає експериментальним даним.

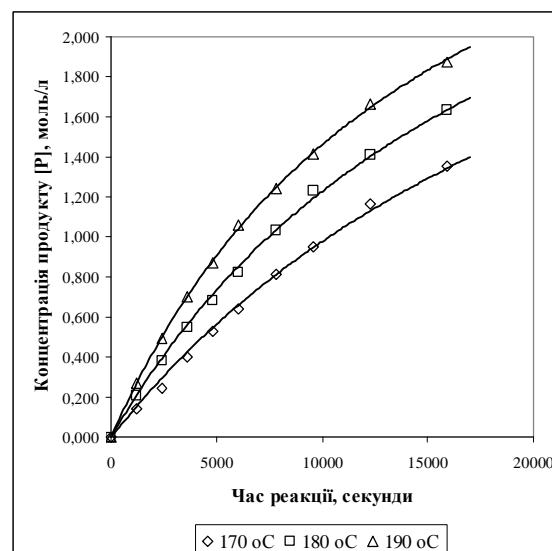
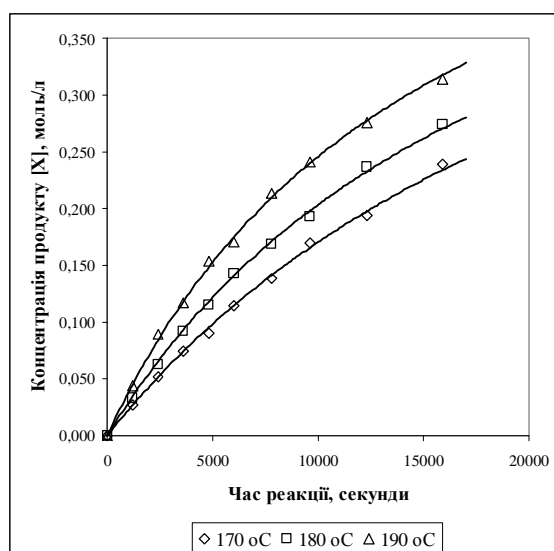


Рис. 3. Кінетичні криві нагромадження продукту X Рис. 4. Кінетичні криві нагромадження продукту P

На рис. 6 приклад (за температури 180 °C) графічної залежності для визначення за МНК констант швидкостей нагромадження продуктів X і P , які наведено у табл. 1.

Варто відзначити, що під час визначення констант швидкості k_1/k та k_2/k в координатах, які показано на рис. 6, прямі лінії для різних температур фактично накладаються одна на одну. Оскільки кут нахилу цих прямих – це половина від відношення констант швидкостей k_1 та k_2 , тому таке накладання свідчить про близькість енергій активації у температурних залежностях цих констант швидкостей. За відношення констант швидкостей (14) отримують $\Delta E_A = E_A - E_A^i$ – різницю енергій активації, яка за близькості енергій активації прямує до нуля і відповідно експоненціальний множник прямує до одиниці, тобто температура мало впливає або майже не впливає на співвідношення констант швидкостей (12):

$$2 \cdot tg(\alpha_i) = \frac{k_i(T)}{k(T)} = \frac{k_0^i \cdot \exp\left(-\frac{E_A^i}{R \cdot T}\right)}{k_0 \cdot \exp\left(-\frac{E_A}{R \cdot T}\right)} = \frac{k_0^i}{k_0} \cdot \exp\left(-\frac{(E_A^i - E_A)}{R \cdot T}\right) = \frac{k_0^i}{k_0} \cdot \exp\left(\frac{\Delta E_A}{R \cdot T}\right) \xrightarrow[\Delta E_A \rightarrow 0]{exp \rightarrow 1} \frac{k_0^i}{k_0} \quad (14)$$

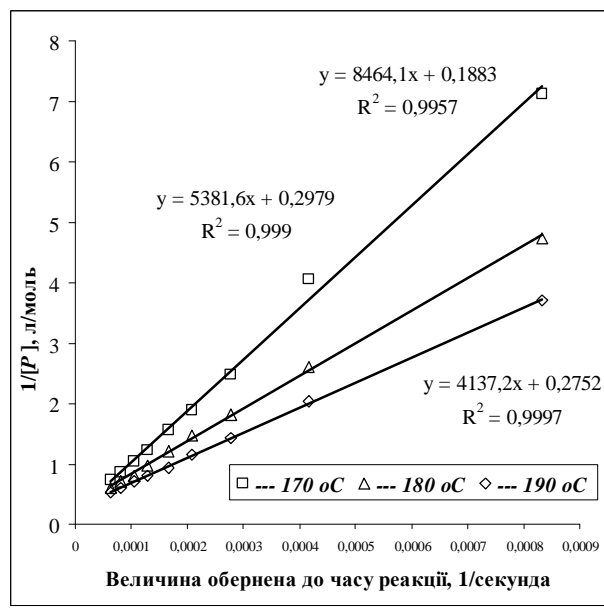
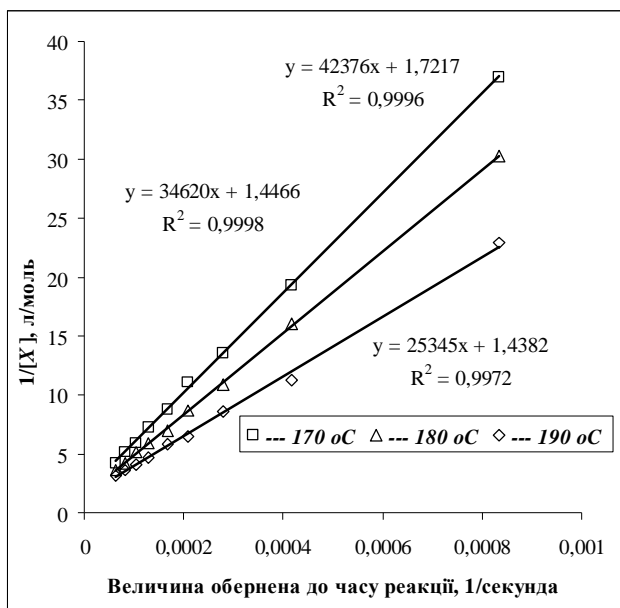


Рис. 5. Спрямлення кривих нагромадження продуктів X та P димеризації 2,3-диметилбута-1,3-дієну за температури згідно з кінетичною моделлю паралельних реакцій другого порядку

Порівнюючи отримані співвідношення предекспонент (табл. 1) з тангенсами кутів нахилу (рис. 6, а) слід відзначити, що для продукту X між величинами $2 \cdot \text{tg}(\alpha_1) = 2 \cdot 0,0703 = 0,1406$ та $k_0^1/k_0 = 0,1155$ спостерігається задовільна відповідність. Однак для продукту P ці величини $2 \cdot \text{tg}(\alpha_2) = 2 \cdot 0,3588 = 0,7176$ та $k_0^2/k_0 = 1,5386$ вже істотно відрізняються – приблизно у 2 рази, що пояснюється наявністю помітної значущої різниці в енергіях активації. Величина $\text{tg}(\alpha_2)$ закономірно зростає із збільшенням температури на 10 °C приблизно на 0,7–1,6 % від початкової величини (табл. 1), що вказує на більшу енергію активації для k_2 порівняно з загальною константою швидкості k .

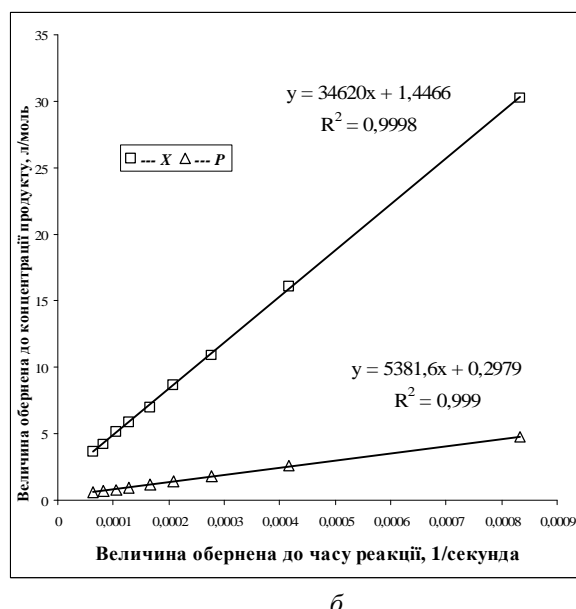
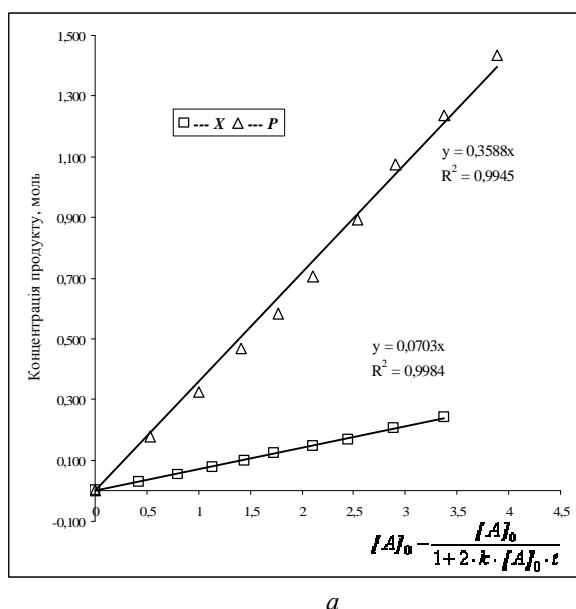


Рис. 6. Залежності для визначення констант швидкості нагромадження продуктів X та P димеризації 2,3-диметилбута-1,3-дієну за температури 180 °C

Співвідношення констант швидкостей утворення продуктів k_2/k_1 є також майже однаковим для різних температур (знаходиться у межах від 5,73 до 6,03 згідно з табл. 1), що також свідчить про близькість енергій активації цих реакцій. За результатами обчислення констант швидкості з табл. 1 бачимо, що між величинами констант k , k_1 та k_2 для усіх досліджених температур добре

справджується співвідношення (11), що підтверджує прийняту кінетичну схему для паралельних реакцій однакового порядку. За середнім співвідношенням констант швидкостей утворення продуктів (k_2/k_1 дорівнює 5,9) можна орієнтовно оцінити співвідношення між кількостями 1,2,4-триметил-4-(проп-1-ен-2-іл)-циклогексену (X) та 1,2,5,6-тетраметилциклооктадієну з виходом (P) у дослідженому інтервалі температур 170–190°C. Порівняно з даними роботи [4], де співвідношення $[P]/[X]=4$, співвідношення кінцевих концентрацій за результатами нашого дослідження знаходиться у межах від 4,7 до 5,6 в температурному інтервалі 170–190 °С, що вказує на задовільну відповідність і узгоджується із співвідношенням констант швидкостей.

На рис. 7 наведено температурні залежності за рівнянням Арреніуса (15), а активаційні параметри, які визначені за ними, дано в табл. 1:

$$\ln(k) = \ln(k_0) - \frac{E_A}{R \cdot T} \quad (15)$$

Як раніше передбачалося із співвідношення знайдених констант швидкостей, отримані енергії активації є близькими між собою і для продуктів X та P відрізняються тільки приблизно на 3 кДж/моль. Істотна різниця спостерігається для предекспоненційних множників, які відрізняються між собою приблизно у 13 разів. У монографії [8, с. 66] вказується, що для більшості реакцій Дільса-Альдера предекспоненційні множники знаходяться у межах $(1-3100) \cdot 10^4$, в той час, як k_0 , згідно з результатами нашої роботи, не перевищує 1,37, тобто ця величина є в 10000 разів меншою. Стосовно енергій активації, то величини 43–46 кДж/моль, що отримані в нашій роботі, потрапляють в узагальнений діапазон [8] – від 33 до 113 кДж/моль. Отже, якщо дієнофілом буде інша речовина, ніж 2,3-диметилбута-1,3-дієн, а дієном буде 2,3-диметилбута-1,3-дієн, то необхідно очікувати, що продукти димеризації 2,3-диметилбута-1,3-дієну фактично утворюватися не будуть, оскільки константа швидкості буде значно більшою, наприклад, її оцінка навіть за 2 рази більшої енергії активації – 80 кДж/моль (середнє значення діапазону) та для найменшого типового значення предекспонента – 10000 л/(моль·с) дає за 190 °С в 3 рази більше значення для константи швидкості – порядку $9,42 \cdot 10^6$ л/(моль·с).

Згідно з теорією активованого комплексу, реакцію димеризації 2,3-диметилбута-1,3-дієн з утворенням циклічних димерів можна розглянути, як елементарну реакцію, що проходить через перехідний стан, який характеризується максимальною енергією і якому відповідає активований комплекс з двох молекул 2,3-диметилбута-1,3-дієну певної енергетично вигідної структури. Для реакцій, які відбуваються у рідкій фазі згідно з [7], доцільно енергетичний стан системи характеризувати величиною ентальпії реакції, що дорівнює різниці молярних ентальпій певного початкового та кінцевого станів системи.

Як відомо, різниця ентальпій для початкового та перехідного станів є ентальпією активації – ΔH^\ddagger . Отже, можна теоретично розглянути шлях взаємодії окремих двох молекул дієну (A) за схемою (16), де є присутнім активований комплекс:



Константу рівноваги утворення активованого комплексу – K^\ddagger можна записати рівнянням (17):

$$K^\ddagger = \frac{[A \dots A]}{[A] \cdot [A]} = \frac{[A \dots A]}{[A]^2} \quad (17)$$

Перетворення активованого комплексу у кінцевий продукт відбувається зі швидкістю, яку можна кількісно оцінити за допомогою константи швидкості реакції першого порядку – k^\ddagger . Константу швидкості перетворення димеру згідно з [7] можна записати як добуток (16) константи рівноваги утворення активованого комплексу та константи швидкості його перетворення в кінцевий продукт:

$$k = K^\ddagger \cdot k^\ddagger \quad (16)$$

З [7] відомо, що рівняння Ейрінга (*Eyring*) дає зв'язок (18) між константою швидкості перетворення речовини A (дієну) та зміною ентальпії – ΔH^\ddagger та ентропії системи – ΔS^\ddagger за утворення активованого стану, де $k_B = 1,380 \cdot 10^{-23}$ Дж/К – це константа Больцмана, а $h = 6,62606957 \cdot 10^{-34}$ Дж·с – стала Планка:

$$\ln\left(\frac{k}{T}\right) = \ln\left(\frac{k_B}{h}\right) + \frac{S^\#}{R} - \frac{\Delta H^\#}{R \cdot T} = 23,76 + \frac{S^\#}{R} - \frac{\Delta H^\#}{R \cdot T} \quad (18)$$

Використовуючи графічні залежності (рис. 8), згідно з рівнянням Ейрінга (17), можна визначити ентальпію – $\Delta H^\#$ та ентропію – $\Delta S^\#$ активованого стану, які для димеризації 2,3-диметилбута-1,3-дієну наведені в табл. 1, і на основі цих величин оцінити ймовірність утворення перехідного активованого стану.

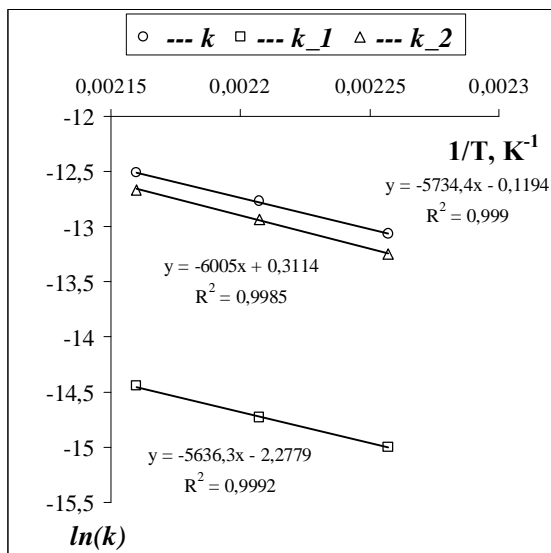


Рис. 7. Залежності за рівнянням Арреніуса для димеризації 2,3-диметилбута-1,3-дієну

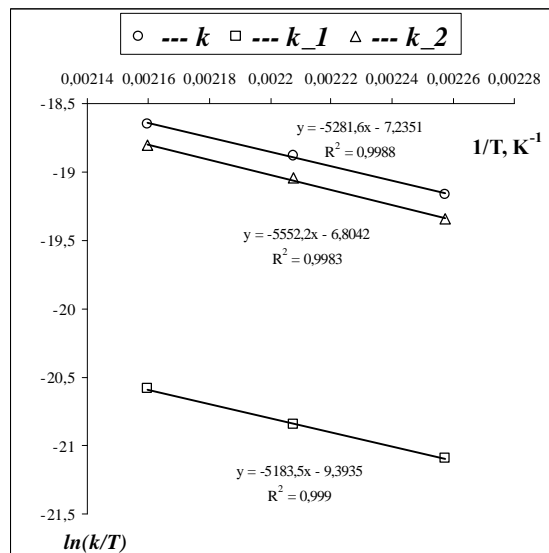


Рис. 8. Діаграми Ейрінга для димеризації 2,3-диметилбута-1,3-дієну

Високе від'ємне значення зміни ентропії активації – -276 та -254 Дж/(моль·К) процесу димеризації та величина ентальпії активованого стану 43 та 46 кДж/моль є характерними для процесів димеризації [9]. Система стає впорядкованішою і при цьому розрив і утворення зв'язків у таких системах відбувається синхронно, і витрата енергії на розрив одного зв'язку в перехідному стані компенсується енергією утворення іншого [10].

У табл. 2 наведений матеріальний баланс, який був розрахований за результатами хроматографічного аналізу реакційної суміші балансового дослідження для димеризації 2,3-диметилбута-1,3-дієну за час 7 год та за температури 190 °С.

Таблиця 2

Матеріальний баланс димеризації 2,3-диметилбута-1,3-дієну
(час – 7 год, температура – 190 °С)

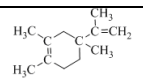
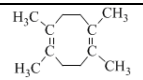
Завантажено			Отримано		
Речовина	грами	%	Речовина	грами	%
Дієн (А)	82	100	Димер Х	7,01	8,55
			Димер Р	41,70	50,85
			Дієн (А) (непрореагований)	30,01	36,60
			Полімер (кубовий залишок)	2,47	3,01
			Втрати	0,81	0,99
Разом	82	100	Разом	82,00	100

Димеризація 2,3-диметилбута-1,3-дієну за температури 190 °С відбувається з конверсією початкової речовини 63 % та виходом 1,2,5,6-тетраметилциклооктадієну – 50,9 % і 1,2,4-триметил-4-(проп-1-ен-2-іл)-циклогексену – 8,5 %. Розділення реакційної суміші здійснювали за такою схемою: спочатку відокремлювали основну масу початкової речовини перегонкою з ялинковим

дефлегматором завдовжки 20 см за атмосферного тиску та максимальної температури куба 90 °С, а далі температуру куба знижували до 50 °С і починали проводити вакуумну перегонку – забирали залишок дієну, а потім суміш продуктів переганялася за температури 105–109 °С та вакууму 15 мм. Hg ст. Розділення суміші продуктів здійснювали за зниження температури кристалізацією 1,2,4-триметил-4-(проп-1-ен-2-іл)-циклогексену (**X**) у вигляді голчастих кристаликів, які промивали від залишків 1,2,5,6-тетраметилциклооктадієну за 5 °С діетиловим ефіром. Основну масу 1,2,5,6-тетраметилциклооктадієну очищали вакуумною перегонкою (15 мм. Hg ст) з ялинковим дефлегматором і отримали продукт з вмістом основної речовини 98 % за результатами хроматографічного аналізу. У табл. 3 наведені фізико-хімічні характеристики продуктів **X** і **P**.

Таблиця 3

Фізико-хімічні характеристики синтезованих речовин C₁₂H₂₀

Продукт	Формула	n_D^{20}	d_4^{20}	MR, см ³ /моль		Знайдено, %		Розраховано, %	
				знайд.	розрах.	С	Н	С	Н
X		1,4590	0,8292	54,67	54,82	87,64	12,46	87,73	12,27
P		1,4601	0,8191	54,91	54,82	87,82	12,18	87,73	12,27

Висновки. На основі одержаних констант швидкості та активаційних параметрів димеризації ДМБ встановлено, що досліджувана реакція описується кінетичним рівнянням другого порядку. Це також підтверджується спрямленням кінетичних кривих за допомогою анаморфоз для реакції другого порядку. Величина енергії активації $E_{\text{акт}} = 47,7$ кДж/моль є співрозмірною для цієї величини для інших реакцій Дільса-Альдера [8] і свідчить про те, що в досліджуваних експериментальних умовах ампульної методики процес не контролюється дифузією, а перебігає в кінетичній області.

1. Лебедев С.В. Журнал Русского Физико-Химического Общества. – 1913. – Т. 45. – С. 1249.
2. Далецкий Н.С. Журнал Русского Физико-Химического Общества. – 1903. – Т. 35. – С. 532.
3. Whitby G.S., Crozier R.N. *Canad. J. Res.*, 1932, v.6, p. 218, 280. 4. Ziegler K., Wilms H. *Ann*, 1950, v. 31, p. 567. 5. Патент 46772, UA МПК С 07 С 11/00. Спосіб одержання 2,3-диметилбутадієну / Польова І.С., Маршалок Г.О., Федевич М.Д., Шаповал П.Й., Ятчишин Й.Й., Абаджев С.С.; НУ “Львівська політехніка” (Україна), опубл. 11.01.2010 -Б.№1, 2010. 6. Патент 52884, UA України, МПК С 07 С 11/00. Спосіб одержання 2,3-диметилбутадієну / Польова І.С., Маршалок Г.О., Федевич М.Д., Ятчишин Й.Й., Борова О.Я., Ларук М.М.; НУ “Львівська політехніка” (Україна), опубл. 10.09.2010. – Б.№17, 2010. 7. Шмид Р., Сапунов В.Н. Неформальная кинетика. В поисках путей химических реакций. – М.: Мир, 1985. – 264 с. 8. Вассерман А. Реакция Дильса-Альдера. – М.: Мир, 1968. – 133 с. 9. Химия алкенов / под ред. С. Патая. – Л.: Химия, 1969. – 755 с. 10. Ингольд К. Теоретические основы органической химии. – М.: Мир, 1973. – 1055 с.