

547

M-26

ЛЕНИНГРАДСКАЯ ОРДЕНА ЛЕНИНА  
ЛЕСОТЕХНИЧЕСКАЯ АКАДЕМИЯ ИМЕНИ С.М.КИРОВА

На правах рукописи

МАРКЕВИЧ Раиса Михайловна

УДК 547.598.5:458.81

ИЗОМЕРИЗАЦИОННЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ *d*-ПИНА  
В УСЛОВИЯХ ГОМОГЕННОГО КИСЛОТНОГО КАТАЛИЗА

05.21.04 - химия, технология и оборудование  
гидролизных и лесохимических производств

А в т о р е ф е р а т  
диссертации на соискание ученой степени  
кандидата химических наук

Ленинград 1987

Работа выполнена на кафедре органической химии  
Белорусского ордена Трудового Красного знамени  
технологического института им. С.М.Кирова

Научный руководитель - доктор химических наук,  
профессор Резников В.М.

Официальные оппоненты - доктор технических наук,  
профессор Левин Э.Д.  
- кандидат химических наук,  
с.н.с. Нестеров Г.В.

Ведущая организация - Институт физико-органической  
химии АН БССР

Защита диссертации состоится "23" февраля 1988 г. в  
"11" часов на заседании специализированного совета К.063.50.03  
в Ленинградской лесотехнической академии (Институтский пер., 5,  
главное здание, зал заседаний).

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке академии.

Автореферат разослан "20" января 1988 г.

Ученый секретарь  
специализированного совета *Г.А. Пазухина* Г.А. Пазухина

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. Бициклические терпеновые углеводороды находят все более широкое применение в лакокрасочной, фармацевтической, парфюмерной промышленности, в медицине и сельском хозяйстве. Являясь чрезвычайно лабильными соединениями, в процессе переработки они претерпевают изомеризацию, протекающую в самых разнообразных направлениях. Очень важным оказывается знание механизма этих превращений, поскольку только глубокое понимание их зависимости от условий реакции позволяет получать с наибольшим выходом соответствующие целевые продукты, предотвращать течение побочных процессов.

Между тем, изомеризационные превращения в ряду бициклических монотерпенов до настоящего времени нельзя считать окончательно исследованными: существуют противоречивые точки зрения относительно кинетических закономерностей процесса изомеризации  $\alpha$ -пинена, нет единого мнения относительно того, какие продукты этого превращения являются первичными, в литературе очень мало сведений о термодинамических характеристиках бициклических терпенов. Отсюда, естественно, что до сих пор отсутствует и единство взглядов на механизм их изомеризации.

Настоящая диссертационная работа выполнена по тематике, координируемой АН СССР "Исследование кинетики, тепло- и массопередачи и каталитических превращений в процессах химической переработки древесины" (ГБ I-27, № г.р. 76010495).

Цель и задачи работы. Разработать схему, описывающую изомеризационные превращения бициклических терпенов ряда пинана и камфана в условиях гомогенного кислотного катализа.

Для достижения поставленной цели был определен состав первичных продуктов превращения  $\alpha$ -пинена под действием ряда органических кислот: монохлор- (МХУК), трихлор- (ТХУК) и трифторуксусной (ТФУК), изучены кинетические и термодинамические закономерности изомеризационных превращений в ряду бициклических терпеновых углеводородов.

Научная новизна. Впервые выявлена зависимость состава продуктов превращения  $\alpha$ -пинена в условиях гомогенного кислотного катализа от реакционных условий: количества кислоты и температуры. Показано, что первичными продуктами этого превращения являются борниловый эфир соответствующей кислоты, кам-

фен,  $\beta$ -пинен, дипентен.

Кинетическими исследованиями установлено образование промежуточного продукта, которым в приведенных условиях является борниловый эфир ТЭУК, образовавшийся непосредственно из  $\alpha$ -пинена.

Впервые на основе и сравнительного анализа термодинамических данных, полученных расчетным путем по методу Бенсона, сделано заключение, что в ряду бициклических терпенов и трициклена наиболее термодинамически стабильным является камфен, что подтверждает накопленные экспериментальные данные.

Предложена схема изомеризационных превращений  $\alpha$ -пинена в условиях гомогенного кислотного катализа.

Практическая ценность. Полученные результаты, раскрывающие зависимость механизма превращений  $\alpha$ -пинена и состава продуктов его превращения от реакционных условий могут быть использованы при выборе оптимальных технологических параметров для направленного синтеза продуктов изомеризации.

Основные положения, выносимые на защиту:

- результаты экспериментальных исследований и теоретического анализа процессов превращения  $\alpha$ -пинена и камфена под действием органических кислот и процессов деструкции борниловых эфиров экзо- и эндостроения в кислой среде;

- результаты расчета термодинамических данных, подтверждающие закономерности взаимных превращений в ряду бициклических терпеновых углеводородов ряда пинана и камфана;

- влияние реакционных условий (полярности среды, температуры, природы катализатора) на механизм изомеризационных превращений бициклических терпенов ряда пинана и камфана;

- схема превращений  $\alpha$ -пинена, описывающая реакции изомеризации бициклических терпенов ряда пинана и камфана в условиях гомогенного кислотного катализа.

Апробация работы. Основные результаты диссертационной работы докладывались на научном семинаре лаборатории химии терпеноидов Института физико-органической химии АН БССР (1984), на республиканском семинаре "Применение хроматографических методов анализа в промышленности и научных исследованиях" (1985), на конференциях молодых ученых "Молодые лесохимики -- научно-техническому прогрессу" (Горький, 1984) и "Ускорение научно-технического прогресса -- дело молодых" (Горький, 1986); Все-

союзной конференции "Проблемы комплексного использования древесного сырья" (Рига, 1984); Всесоюзной научной конференции "Комплексное и рациональное использование лесных ресурсов" (Минск, 1985); Всесоюзной конференции "Экстрактивные вещества древесных растений" (Красноярск, 1986); на 48-51-й научно-технических конференциях БТИ им. С.М.Кирова (Минск, 1983-1986).

Публикации. Результаты исследований изложены в 10 печатных работах.

Структура и объем диссертации. Диссертационная работа изложена на 83 страницах машинописного текста, содержит 16 таблиц, 43 иллюстрации, 161 литературный источник на 19 страницах, приложение на 13 страницах и состоит из введения, пяти глав, общих выводов, библиографии и приложения.

В первой главе прослежено развитие взглядов на механизм превращений бициклических терпенов, начиная с 1915 г. Исходя из анализа литературы обоснованы цели и задачи исследования.

#### 1. Превращения $\alpha$ -пинена в условиях гомогенного кислотного катализа

В качестве модельных соединений при изучении превращений бициклических терпенов ряда пинана и камфана использовались  $\alpha$ -пинен и камфен. В качестве катализаторов процесса выбраны органические кислоты: монохлор-, трихлор- и трифторуксусная, позволяющие проводить изомеризацию в условиях гомогенного катализа и тем самым значительно упрощающие изучение кинетики.

Из литературных данных следует, что при проведении изомеризации  $\alpha$ -пинена в условиях гомо- и гетерогенного катализа получаются одни и те же продукты, и наблюдаются общие закономерности в зависимости их состава от условий проведения процесса. При действии на камфен уксусной и муравьиной кислот в присутствии серной в ходе реакции меняется взаимная растворимость компонентов, и процесс может протекать как в гомо-, так и в гетерогенных условиях, но на конечном результате это не сказывается. Следовательно, можно говорить об аналогичных механизмах превращения, и полученные закономерности в условиях гомогенного катализа переносить на гетерогенный.

Анализ проводился методом ГЖХ на хроматографе "Хром-41" с пламенно-ионизационным детектором. Для идентификации компонентов использовались три неподвижные фазы: ТкФ, Вл-4, ПЭГ-1000.

Относительные времена удерживания сравнивались с литературными данными и проверялись методом метки. Количественная оценка проводилась методом внутреннего стандарта.

При смешении  $\alpha$ -пинена с названными кислотами основными продуктами превращения являются: трициглен, камфен,  $\beta$ -пинен,  $\alpha$ - и  $\gamma$ -терпинены, терпинолен,  $\alpha$ -фенхен,  $\alpha$ -фелландрен, а также соответствующие эфиры борнеола, фенхола, изоборнеола. Всего за одно и то же время под действием МХУК образуется 11 продуктов, ТХУК - 13, ТФУК - 14, что вызывает сомнение в первичном происхождении всех этих веществ, тем более, что реакции протекают очень бурно, с выделением большого количества тепла, в неконтролируемых условиях.

Установлена зависимость состава продуктов превращения  $\alpha$ -пинена от мольного соотношения  $\alpha$ -пинен : кислота. Для ТФУК наблюдается следующая картина: при соотношении  $\alpha$ -пинен : кислота = 1 : 0,1 моль/моль образуются только борниловый эфир соответствующей кислоты, камфен,  $\beta$ -пинен и дипентен. С увеличением соотношения  $\alpha$ -пинен : кислота (1 : 0,2 моль/моль) появляются дополнительно терпинолен и  $\alpha$ -терпинен, и только при еще большем увеличении количества кислоты (1 : 0,6 моль/моль) образуются все продукты превращения.

Поскольку очевидно, что при действии на  $\alpha$ -пинен кислоты протекает ряд последовательных и параллельных экзотермических реакций, температура реакционной смеси резко повышается и, таким образом, в зависимости от количества кислоты изомеризация  $\alpha$ -пинена протекает в различных температурных условиях. Влияние температуры на состав продуктов ранее не исследовалось.

Если предварительно  $\alpha$ -пинен и кислота охлаждались до 268 К, затем осторожно, не допуская нагрева, смешивались, и смесь в ампулах выдерживалась при определенной температуре, то в продуктах реакции обнаруживались только 5 соединений: борниловый эфир,  $\beta$ -пинен, камфен, дипентен, а при температуре 363 К и выше -- терциглен. Такой состав продуктов сохраняется в широком интервале температур (293-423 К), и увеличение доли кислоты в реакционной среде до 0,6 моля на моль  $\alpha$ -пинена не приводит к появлению новых продуктов.

На основании полученных данных сделано заключение, что первичными продуктами превращения  $\alpha$ -пинена в присутствии терцигленных кислот являются: борниловый эфир соответствующей

кислоты,  $\beta$ -пинен, камфен и дипентен. Остальные же терпены и их производные, обнаруженные в продуктах превращения, -- результат вторичных превращений.

В дальнейшем реакция осуществлялась в дибутиловом эфире, что позволило значительно повысить точность кинетических исследований. Это оказалось возможным, т.к. в дибутиловом эфире состав продуктов и их соотношение практически не изменяется.

Поскольку процесс изомеризации  $\alpha$ -пинена в кислой среде сопровождается целым рядом последовательно и параллельно протекающих превращений, кинетика этого процесса изучалась с использованием метода начальных скоростей, что позволяет определить константу скорости и найти порядок реакции по каждому компоненту в самом начале процесса, т.е. до того, как стали заметными вторичные превращения.

Из зависимости константы скорости расщедования  $\alpha$ -пинена в реакции с ТФУК от исходной концентрации этого углеводорода и кислоты установлено, что эта реакция имеет первый порядок как по  $\alpha$ -пинену, так и по кислоте.

Кинетика накопления первичных продуктов превращения  $\alpha$ -пинена также изучалась методом начальных скоростей. В таблице I представлены эффективные кинетические параметры этих реакций.

Таблица I

Эффективные кинетические параметры процессов превращения  $\alpha$ -пинена в присутствии ТФУК и накопления продуктов его превращения ( $T = 333 \text{ K}$ )

Наименование продукта	$E_a$ , кДж/моль	$\Delta H^\ddagger$ , кДж/моль	$\Delta S^\ddagger$ , Дж/моль·К	$\Delta G^\ddagger$ , кДж/моль
$\alpha$ -Пинен	69,5	66,8	-98,1	98,5
$\beta$ -Пинен	92,3	89,6	-60,1	109,0
Камфен	90,0	87,3	-58,1	106,1
Дипентен	87,1	84,5	-63,9	106,1
БорнилТФА	89,0	86,4	-60,8	106,0
Терпинолен (393 K)	115,7	112,5	6,4	110,1

Кинетические данные свидетельствуют о том, что процесс изомеризации  $\alpha$ -пинена включает стадию образования промежуточного продукта. Сравнение скоростей и эффективных кинетических параметров процессов расщедования  $\alpha$ -пинена и накопления пер-

вичных продуктов его превращения свидетельствует в пользу того, что распад промежуточного продукта затруднен и проходит довольно медленно, т.е. он представляет собой относительно устойчивое промежуточное соединение.

Кроме того, выявлена зависимость константы скорости распада  $\alpha$ -пинена от константы ионизации кислоты, которая описывается линейным уравнением  $y = 0,7x$ .

## 2. Расчет термодинамических характеристик

При экспериментальном исследовании термодинамических свойств изомеров возникают значительные трудности вследствие сложности получения индивидуальных изомеров, небольших различий в термодинамических параметрах, лабильности изомеров в течение термодинамического исследования. Нельзя использовать и метод исследования равновесий отдельных пар изомеров, поскольку течение параллельных и последовательных реакций при изомеризационных превращениях в ряду терпенов создает чрезвычайные трудности для достижения состояния равновесия всей системы в целом и анализа состава образовавшихся продуктов реакции.

Учитывая вышеизложенное, нами использован расчетный метод определения стандартной энтальпии и энтропии образования соединения в идеальном газе. Из анализа литературных данных следует, что для класса терпеновых углеводородов наиболее приемлем расчет по схеме Бенсона.

Согласно методу Бенсона для расчета стандартной энтальпии образования в структуре молекулы выделяются групповые составляющие и принимаются во внимание ближайшие соседи этой группы. В случае циклических соединений вводятся поправки на напряжение цикла. Для расчета стандартных энтропий образования Бенсоном и О'Нилом разработан дифференциальный метод, дающий надежные результаты для полициклических соединений.

В таблице 2 представлены данные расчета стандартных энтальпий и энтропий образования, а также приведены известные из литературы экспериментальные значения. Обычно точность метода оценивается в  $\pm 4,18$  кДж/моль для  $\Delta H^{\circ}_{f, 298}$  и  $\pm 4,18$  Дж/моль·К для  $S^{\circ}_{298}$ . В случае  $\alpha$ - и  $\beta$ -пиненов и трициклена поправки на цикл принимались по правилу аддитивности и оценить погрешность этого метода в настоящее время не представляется возможным.



Таблица 2

Стандартные энтальпии и энтропии образования бициклических терпенов

Соединение	Рассчитано по методу Бенсона		Найденс экспериментально
	$\Delta H^{\circ}_{f, 298}$ кДж/моль	$S^{\circ}_{298}$ Дж/моль·К	$\Delta H^{\circ}_{f, 298}$ кДж/моль
$\alpha$ -Пинен	15,5	421,1	28,5 ± 2,5
$\beta$ -Пинен	25,5	420,0	38,9 ± 3,3
Камфен	-25,1	417,1	-31,0 ± 2,1
Борнилен	-8,0	391,2	
Трициклен	15,6	406,2	

Из сравнения расчетных значений для  $\alpha$ - и  $\beta$ -пиненов и камфена с найденными экспериментально видно, что получены величины того же порядка. Поскольку эти данные нужны для сравнительного анализа термодинамически вероятных направлений превращения, а для борнилена и трициклена в литературе данные отсутствуют, мы использовали данные для всех пяти соединений, полученные по методу Бенсона.

С помощью уравнения изотермы химического равновесия получены значения констант, исходя из которых определены равновесные концентрации всех компонентов рассмотренной системы (таблица 3).

Таблица 3

Состав равновесной системы бициклических терпеновых углеводородов

Соединение	Содержание, мол. %
$\alpha$ -Пинен	$1,2 \cdot 10^{-5}$
$\beta$ -Пинен	$1,9 \cdot 10^{-7}$
Камфен	99,99
Трициклен	$4,5 \cdot 10^{-3}$
борнилен	$2,0 \cdot 10^{-6}$

Значение константы равновесия реакции изомеризации  $\alpha$ -пинен  $\rightleftharpoons$   $\beta$ -пинен ( $K_p = 1,55 \cdot 10^{-2}$ ) хорошо согласуется с известными в литературе данными, согласно которым в равновесии

весной смеси находится около 98 %  $\alpha$ - и 2 %  $\beta$ -пинена.

Из выполненного термодинамического расчета следует, что в равновесной смеси, включающей 5 вышеприведенных соединений, наибольшей термодинамической стабильностью обладает камфен. Следовательно, при изомеризации  $\alpha$ -пинена термодинамически последний должен практически полностью превращаться в камфен.

Вместе с тем, известно, что изомеризация  $\alpha$ -пинена протекает в двух направлениях: а) образование бициклических углеводородов и трициклена, б) конкурирующий процесс раскрытия цикла с образованием моноциклических терпенов. В связи с этим представлялось необходимым оценить термодинамическую вероятность процесса раскрытия цикла. Термодинамические характеристики для дипентена и терпинолена, рассчитанные по методу Бенсона, любезно предоставлены нам Б.А.Гурьяном. В таблице 4 представлены стандартные энергии Гиббса процессов превращения  $\alpha$ -пинена в камфен, дипентен и терпинолен, откуда видно, что образование камфена термодинамически равновероятно с образованием моноциклических углеводородов.

Таблица 4  
Стандартные энергии Гиббса процессов превращения  $\alpha$ -пинена

Реакция	$\Delta G^\circ$ кДж/моль
$\alpha$ -Пинен $\longrightarrow$ Камфен	-39,4
$\alpha$ -Пинен $\longrightarrow$ Дипентен	-30,1
$\alpha$ -Пинен $\longrightarrow$ Терпинолен	-43,2

Ранее отмечалось, что терпинолен обнаруживается в продуктах превращения  $\alpha$ -пинена при проведении процесса при 363 K и выше, а, принимая во внимание данные таблицы 4, приходим к заключению, что его образование -- термодинамически контролируемая реакция.

### 3. Обсуждение механизма превращений терпенов ряда пинана и камфана в условиях кислотного катализа

Изучена деструкция борнил- и изоборнилтрифторацетатов (борнилТФА и изоборнилТФА) в присутствии ТФУК (соотношение  $\alpha$ -пинен : кислота = 1 : 0,13 моль/моль, температура 363 K).

В результате деструкции изоборнилового эфира в качестве единственного продукта обнаружен камфен. Борниловый эфир в тех же условиях распадается с образованием камфена, дипентена, терпинолена (таблица 5). Образование при распаде борнилтрифторацетата тех же продуктов, что и при изомеризации  $\alpha$ -пинена можно считать убедительным свидетельством тому, что интермедиатом в реакции изомеризации  $\alpha$ -пинена в присутствии ТФУК является ее борниловый эфир.

Вывод об образовании сложного эфира в условиях гетерогенного катализа сделал еще в 1933 г. Г.А.Рудаков.

Образование борнилтрифторацетата протекает как синхронный процесс, т.к. реакция имеет первый порядок по кислоте и по  $\alpha$ -пинену, а пространственная конфигурация  $\alpha$ -пинена обеспечивает благоприятные стерические условия для реализации  $S_N2$  механизма превращения. Вместе с тем, эта реакция отличается от классического  $S_N2$  механизма замещения тем, что при нуклеофильной атаке нет уходящей группы, как обычно, а вытесняется электронная пара соответствующей связи, которая мигрирует с образованием новой связи. В результате, внедрению атакующей группы в молекулу сопутствует изменение углеродного скелета последней.

Таблица 5  
Состав продуктов изомеризации  $\alpha$ -пинена и деструкции борнилтрифторацетата

Наименование компонента	Состав реакционной смеси (исключая $\alpha$ -пинен), %	
	Изомеризация $\alpha$ -пинена	Деструкция борнилтрифторацетата
Камфен	20,0	24,0
$\beta$ -Пинен	5,6	
БорнилТФА	26,4	29,6
Дипентен	38,4	37,0
Терпинолен	9,6	8,7

Превращение начинается атакой протоном  $\pi$ -связи  $\alpha$ -пинена (I) с образованием протоний-иона (II) (рис. I). Стерические условия нуклеофильной атаки на атом  $C_6$  обеспечивают выхи- мерное ускорение перемещению изопропилиденового мостика

6-7-4 в положение 1-4 с образованием борнилового эфира (III), либо метиленового мостика 6-5-4 в положение 1-5-4, что приводит к образованию фенхилового эфира (IV).

В отличие от  $\alpha$ -пинена конформация камфена (V) благоприятствует  $S_N2$  реакции с образованием экзо-эфира -- изо-борнилтрифторацетата (VI), что хорошо видно из рис. 2.

Деструкция изоборнилТФА приводит к образованию камфена, что определяется его высокой термодинамической стабильностью. Из рис. 4 видно, что наряду с термодинамической тенденцией существуют благоприятные стерические условия для атаки связи 6-1 на атом  $C_2$  с тыла, а это обеспечивает анхимерное ускорение разрыву связи  $C_2-0$ .

Распад борнилового эфира, как иллюстрирует рис. 4, протекает значительно сложнее. Наличие двух карбокатионов, подтвержденное рядом экспериментальных и известных из литературы фактов, обеспечивает два направления превращения: ион (УШ) приводит к образованию трициклена и бициклов ряда камфана, ион (УП) легко трансформируется в моноциклический ион (IX), что обуславливает образование соединений ряда п-ментана. Показано, что образование камфена термодинамически контролируемая реакция, а раскрытие цикла контролируется кинетикой.

Распад фенхилового эфира (IV) может протекать по аналогичной схеме.

Результаты проведенного исследования дополняют литературные данные и позволяют описать превращения бициклических терпенов в кислой среде. Реакция начинается атакой протоном  $H^+$  связи с образованием  $\pi$ -комплекса. Далее, в зависимости от конкретных реакционных условий (силы и концентрации кислоты, полярности среды и температуры)  $\pi$ -комплекс трансформируется либо в пинилкарбокатион, и реакция пойдет по пути параллельных быстрых превращений карбокатионов друг в друга, либо в протоний-ион, что обусловит образование промежуточного эфира и его дальнейший распад по предложенному механизму.

#### ОБЩИЕ ВЫВОДЫ

1. Превращения в ряду бициклических терпенов в зависимости от полярности среды, температуры, природы катализатора протекают по пути параллельных быстрых превращений карбокатионов друг в друга, либо с образованием борнилового эфира в качестве

Синхронная реакция образования из  $\alpha$ -пинена (I) борнилТФА (II) и фенхилТФА (III) и фенхилТФА (IV)

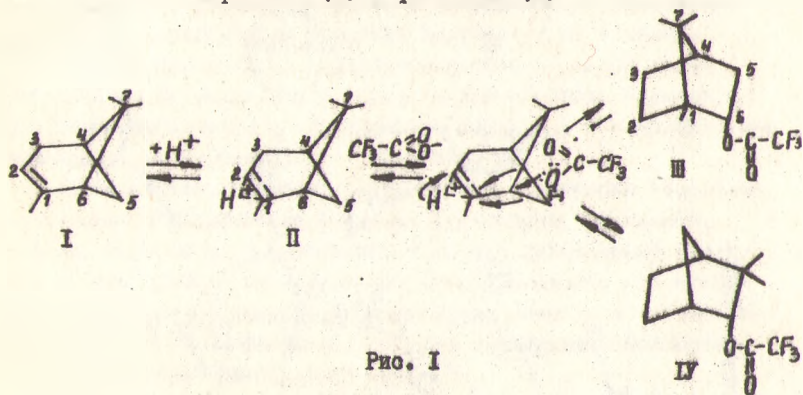


Рис. 1

Синхронная реакция образования из камфена (V) изоборнилТФА (VI)

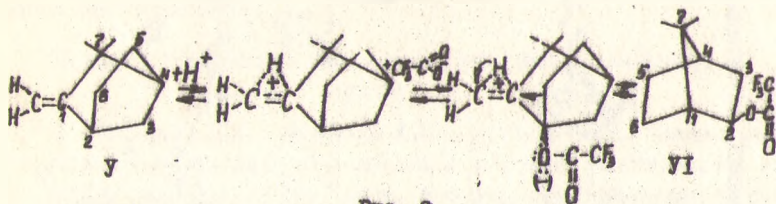


Рис. 2

Деструкция изоборнилтрифторацетата в кислой среде

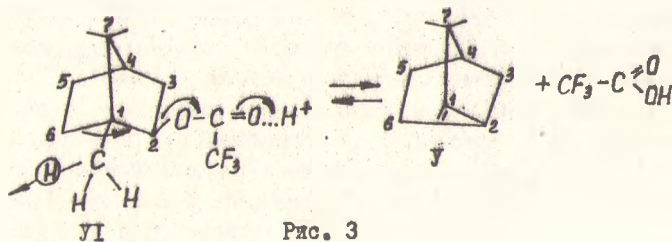
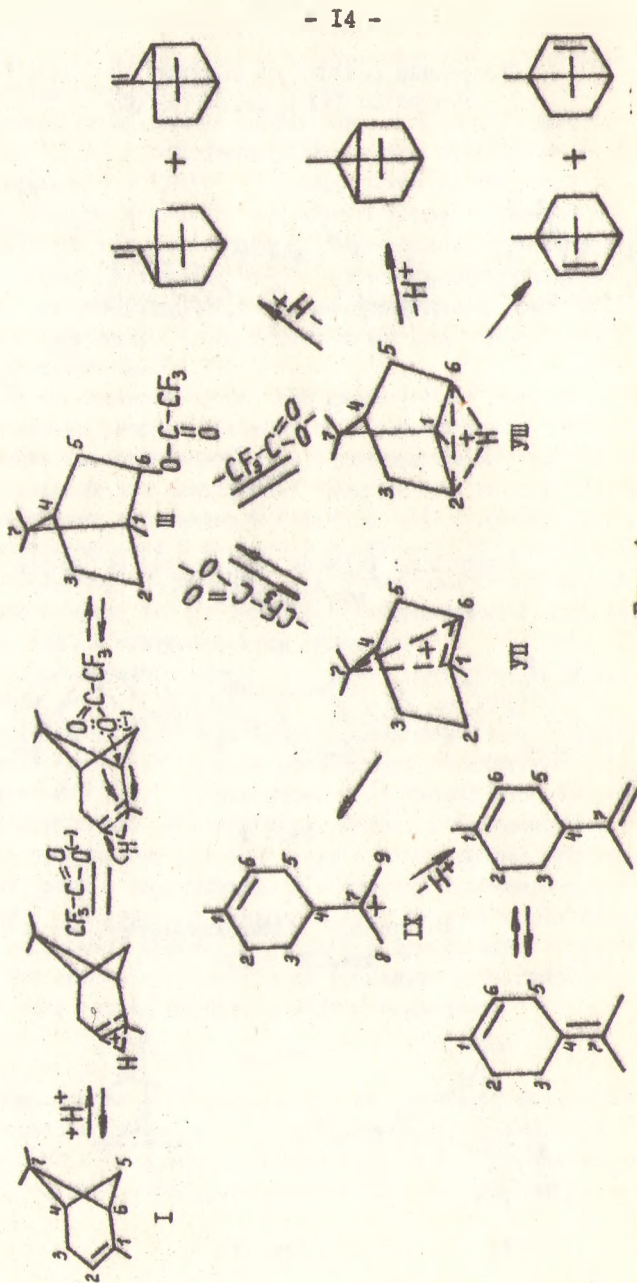


Рис. 3

Схема превращений  $\alpha$ -пинена в присутствии  $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$



промежуточного продукта и дальнейшего распада последнего.

2. Борнилтрифторацетат получается в результате  $S_N2$  реакции при взаимодействии кислоты с  $\alpha$ -пиненом. Изоборнилтрифторацетат в аналогичных условиях получается из камфена.

3. Деструкция изоборнилтрифторацетата в кислой среде протекает по E2 механизму с образованием камфена. Борнилоэый эфир ТФЖК распадается с образованием камфена и моноциклических терпенов через карбокатионы по механизму E1.

4. Рассчитаны стандартные энтальпии и энтропии образования четырех бициклических терпенов ( $\alpha$ -пинена,  $\beta$ -пинена, камфена, борнилена) и трициклена и состав равновесной смеси этих углеводородов. Из полученных данных следует, что наиболее термодинамически стабильным является камфен, и изомеризация  $\alpha$ -пинена термодинамически должна практически полностью сводиться к образованию камфена.

5. Конкретными реакционными условиями определяется механизм превращений  $\alpha$ -пинена и состав продуктов его превращения, и эта зависимость может быть использована при выборе оптимальных технологических параметров для направленного синтеза продуктов изомеризации.

Основное содержание диссертации изложено в следующих работах

1. Маркевич Р.М., Ламоткин А.И., Резников В.М. Исследование механизма превращений  $\alpha$ -пинена в условиях гомогенного кислотного катализа // Тез. докл. Всесоюзной конференции "Проблемы комплексного использования древесного сырья". - Рига, 1984. - С. 28-29.

2. Маркевич Р.М., Ламоткин А.И., Резников В.М. Превращение  $\alpha$ -пинена в присутствии трифторуксусной кислоты // Тез. докл. конференции молодых специалистов "Молодые лесохимики - научно-техническому прогрессу". - Горький, 1984. - С. 12-13.

3. Маркевич Р.М., Ламоткин А.И., Резников В.М. Исследование процесса изомеризации  $\alpha$ -пинена в присутствии органических кислот. 1. Зависимость состава продуктов изомеризации от условий реакции // Химия древесины. - 1985. - № 2. - С. 103-105.

4. Маркевич Р.М., Ламоткин А.И., Резников В.М. Исследование процесса изомеризации  $\alpha$ -пинена в присутствии органических кислот. 2. Кинетические закономерности изомеризации  $\alpha$ -пинена в присутствии трифторуксусной кислоты // Химия древесины. -

1985. - № 3. - С. 106-108.

5. Маркевич Р.М., Ламоткин А.И., Резников В.М. Исследование процесса изомеризации  $\alpha$ -пинена в присутствии органических кислот. 3. О механизме изомеризации  $\alpha$ -пинена в присутствии трифторуксусной кислоты // Химия древесины. - 1985. - № 5. - С. 96-101.

6. Маркевич Р.М., Ламоткин А.И., Резников В.М. Исследование превращений камфена под действием трифторуксусной кислоты // Тез. докл. Всесоюзной конференции "Комплексное и рациональное использование лесных ресурсов". - Минск, 1985. - С. 326.

7. Маркевич Р.М., Ламоткин А.И., Резников В.М. О механизме превращений  $\alpha$ -пинена и камфена в присутствии протонных кислот // Тез. докл. Всесоюзной конференции "Экстрактивные вещества древесных растений". - Красноярск, 1986. - С. 66-67.

8. Маркевич Р.М., Ламоткин А.И. Влияние реакционных условий на механизм превращений бициклических монотерпенов в условиях кислотного катализа // Тез. докл. конференции молодых специалистов "Ускорение научно-технического прогресса - дело молодых". - Горький, 1986. - С. 9-10.

9. Маркевич Р.М., Ламоткин А.И., Резников В.М. Развитие взглядов на механизм превращений  $\alpha$ -пинена в условиях кислотного катализа // Химия древесины. - 1987. - № 1. - С. 3-20.

10. Маркевич Р.М., Шульгин И.Л., Ламоткин А.И., Резников В.М. Расчет термодинамических характеристик некоторых бициклических терпенов // Химия древесины. - 1987. - № 5. - С. 109-110.

Просим принять участие в работе специализированного совета К.063.50.03 или прислать Ваш отзыв на автореферат в двух экземплярах с заверенными подписями по адресу: 194018, Ленинград, Институтский пер., 5, Лесотехническая академия, Ученый Совет.

