

УДК 547.291/293+547.599

DOI: 10.15372/ChUR2022378

EDN: IFQFIC

Синтез полициклических акриловых мономеров

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

*Институт нефтехимических процессов им. Ю. Г. Мамедалиева НАН Азербайджана,
Баку (Азербайджан)*

E-mail: qedirlivusale@mail.ru

(Поступила 29.07.21; после доработки 17.11.21)

Аннотация

В обзорной статье систематизирован и представлен анализ литературных данных в области синтеза и изучения физических и химических свойств моно-, би-, три-, тетрациклических и адамантилсодержащих эфиров (мет)акриловых кислот. Рассмотрены реакции их получения методом этерификации кислот циклическими спиртами, реакции переэтерификации, а также присоединения (мет)акриловых кислот к ненасыщенным углеводородам алициклического строения и др. Указаны основные направления практического применения полициклоалкилсодержащих (мет)акрилатов. Отмечено, что функционализация двойной связи в норборненсодержащих соединениях предоставляет возможность синтеза широкого класса функциональных производных, обладающих потенциальной химической активностью. Приведены результаты исследований авторов настоящей работы по изучению реакций присоединения акриловых кислот к производным цикло- и полициклоолефинов. Рассмотрены исследования по синтезу производных акриловых эфиров циклогексена, норборнена, дициклопентадиена и тетрациклододецена, содержащих гидроксильную, алкоксильную, карбоксильную, а также силоксановую, изоцианатную и другие азотсодержащие группы. Показано, что эти соединения являются реакционноспособными мономерами для получения ценных для промышленности полимеров, применяемых во многих областях производства.

Ключевые слова: реакционноспособный мономер, дициклопентадиен, алкоксикарбонилнорборн-2-илакрилат

ВВЕДЕНИЕ

В последнее время расширяется диапазон исследований в области получения алициклических, в частности норборненовых, сложных эфиров акриловых и метакриловых кислот. В значительной степени интерес к норборнилсодержащим акриловым соединениям обусловлен тем, что они являются активными мономерами, способными полимеризоваться по различным механизмам, что расширяет ассортимент производимых промышленностью акриловых полимеров. Производство (мет)акриловых полимеров сегодня достигает широкого масштаба, так как они обладают отличными оптическими свойствами, высокой степенью прозрачности в диа-

пазоне видимого спектра, повышенной термической атмосферостойкостью, твердостью, ударной прочностью, устойчивостью к бензинам и маслам, хорошими механическими, пленкообразующими и адгезионными свойствами, а также высокими температурами стеклования. Получение алициклических акриловых мономеров является весьма актуальной задачей и расширяет круг субстратов, позволяющих синтезировать на их основе новые акриловые полимеры [1–3]. На сегодняшний день известны многочисленные способы получения этих соединений. Цель настоящей статьи – анализ опубликованной информации по синтезу, свойствам и применению полициклических акриловых мономеров.

СИНТЕЗ АКРИЛАТОВ РЕАКЦИЕЙ ЭТЕРИФИКАЦИИ

Прямая этерификация – взаимодействие (мет)акриловых кислот ((М)АК) со спиртами (моно- и бициклическими), и переэтерификация сложных эфиров являются одними из основных и удобных методов получения как моно-, так и би- и трициклических (мет)акрилатов. Реагируя с большинством обладающих запахом соединений, они образуют сополимеры совсем без запаха или со слабым запахом. Реакция этерификации обычно проходит достаточно медленно, поэтому в большинстве случаев процесс осуществляют каталитически. Катализаторами могут служить кислоты Бренстеда (H_3PO_4 , H_2SO_4) или Льюиса ($\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$, AlCl_3 , ZrCl_4 и т. д.), соли, оксиды, ионообменные смолы и др. Известные кислоты Льюиса позволяют получать устойчивые к перегруппировкам и полимеризации сложные эфиры, как правило, только с первичными спиртами [4–7]. При повышенной температуре и давлении реакцию можно проводить в жидкой или газообразной фазе. Реакцией этерификации циклопентанола и его метилзамещенного производного с (М)АК в присутствии катализаторов (катионит КУ-2-8 и нафталиндисульфокислота) синтезированы циклопентил(мет)акрилаты и их метилзамещенные производные с выходами 90.2–95 % [8–10]. Циклогексилакрилат, его метил- и этилзамещенные производные синтезированы этерификацией циклогексанола, метил-, этилциклогексанола (мет)акриловыми кислотами в присутствии серной кислоты [11] и нафталин-1,5-дисульфокислоты. Доказано, что циклогексилакрилат проявляет более высокую активность в реакциях этерификации [12]. Выход эфиров составляет 88.9–90.1 %. Переэтерификация циклогексилакрилата с *n*-бутанолом и 2-этилгексанола изучена в присутствии таких катализаторов, как тетрабутилтитанат, ионообменные смолы и цеолиты [13]. Для поиска оптимальных условий протекания переэтерификации исследовано влияние различных факторов на конверсию циклогексилакрилата и селективность образования циклогексанола. Экспериментальные результаты переэтерификации цикло-

гексилакрилата с *n*-бутанолом в присутствии катализатора Engelhard F-24 обработаны с помощью кинетической модели, основанной на механизме Ленгмюра–Хиншельвуда и методе Хогена–Ватсона, и вычислены кинетические параметры реакции.

При получении циклогексил(мет)акрилата [14] и 3,3,5-триметилциклогексилакрилата [15] помимо серной кислоты используют другие кислотные катализаторы (*n*-толуолсульфокислота, фосфорная кислота, цеолиты HZSM-5, Н-морденит и др.). Процесс синтеза очень прост, осуществляется в мягких условиях и обеспечивает высокие выходы продукта.

При получении метилциклогексил(мет)акрилата переэтерификацией C_1 – C_4 -алкил(мет)акрилата метилциклогексильным спиртом, в котором метильная группа может занимать положения 2, 3 и 4 относительно гидроксильной группы; в качестве катализатора были использованы алкоголяты металлов (Ti, Sn, Zr, Ca, Mg, K, Li) [16]. Найдены оптимальные технологические условия получения диакрилата 1,2-циклогександиола (1,2-ЦГД) в результате реакции этерификации последнего с акриловой кислотой в присутствии гомогенного катализатора (концентрированная серная кислота) при молярном соотношении 1 : 2.2 в течение 5 ч с водоотделением (схема 1) [17]. Реакция была проведена в циклогексане. В качестве ингибитора полимеризации использовали $\text{MeOC}_6\text{H}_4\text{OH}$. Выбранный катализатор является гомогенным, что осложняет процесс извлечения его из катализата. Выход диакрилата составил 87.3 %.

В патенте [18] описан процесс синтеза норборнил(мет)акрилатов, используемых в качестве мономеров для получения оптических волокон, отличающихся своей высокой термостабильностью и прозрачностью. В результате этерификации (М)АК бициклическими простыми моноэфирами этиленгликоля с применением нафталин-1,5-дисульфокислоты синтезированы бицикло[2.2.1]-гепт-2-илоксиэтилакрилаты (схема 2) [19].

Способ получения трициклических (мет)акриловых мономеров описан в [20]. Он заключается в этерификации трицикло[5.2.1.0^{2,6}]декан-

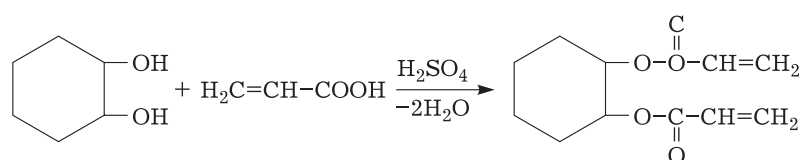


Схема 1.

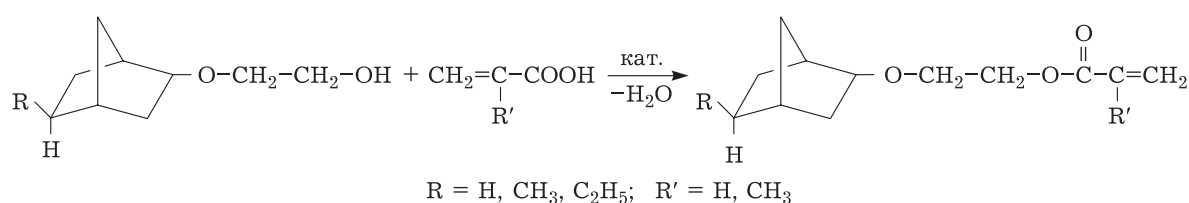


Схема 2.

8-ола с (М)АК при температуре 115 °С в течение 2 ч. Степень чистоты и выход трициклических (мет)акриловых эфиров составляли 99 и 70–80 % соответственно. Полимеры синтезированных трициклических (мет)акрилатов характеризовались высокой прозрачностью, термо- и влагостойчивостью.

СИНТЕЗ АКРИЛАТОВ РЕАКЦИЕЙ ПРИСОЕДИНЕНИЯ

Реакция присоединения (М)АК к циклоолефинам является более предпочтительной по сравнению с этерификацией кислот циклическими спиртами. Так как эффективность катализаторов реакции присоединения выше, чем при этерификации, то: 1) исключается стадия получения спиртов из циклоалкенов; 2) отсутствует необходимость отвода воды; 3) при высоком избытке циклоалкена синтезированный эфир получается с большей степенью чистоты. Сравнительная характеристика катализаторов показала, что ввиду легкости отделения реакционной массы от катализатора и селективности действия ионитов ионообменные смолы имеют преимущества перед гомогенными катализаторами. Их применение дает возможность получения эфиров с высоким выходом и качеством, также при этом не требуется промывка продукта и исключается (или уменьшается) риск коррозии оборудования.

Китайскими учеными синтезированы циклогексил(мет)акрилаты присоединением (М)АК к циклогексену. В качестве катализатора была

применена катионообменная смола – макропористый полистиролсульфонат. Исследовано влияние температуры реакции, количества катализатора, молярного соотношения (М)АК и циклоалкена, а также времени реакции на конверсию, изучена селективность реакции. Результаты показали, что катионообменная смола является эффективным катализатором для синтеза циклогексил(мет)акрилатов. Оптимальные условия реакции: температура 85–90 °С, количество катализатора – 3 % (в расчете на общую массу исходных соединений), молярное соотношение (М)АК/циклоалкен = 2 : 1, время реакции 5 ч. При этих условиях конверсия циклогексена достигает 87.2–89.0 %, селективность реакции – 90.1–95.3 %. Показано, что при повторном использовании катализатора до 10 раз, его активность и структура практически не меняются [21, 22]. Саха Б. и Шарма М. также осуществили взаимодействие (М)АК с циклогексеном в присутствии различных катализаторов [23]. Выходы циклогексил(мет)акрилатов, полученных при оптимальных условиях (температура 100 °С, молярное соотношение (М)АК/циклогексен = 4 : 1, количество катализатора – 5 мас. %, время реакции 5 ч) показаны в табл. 1.

Взаимодействие (М)АК с циклогексеном и его алкилзамещенными производными было проведено в присутствии $\text{BF}_3 \cdot \text{O}(\text{Et})_2$ согласно схеме 3 [24]. Выходы циклогексил(мет)акрилатов, полученных при оптимальных условиях (температура 80 °С, молярное соотношение (М)АК/циклогексен = 1.5 : 1, количество ката-

ТАБЛИЦА 1

Выходы циклогексил(мет)акрилатов в присутствии различных катализаторов

Катализатор	Выход, %	
	Циклогексилакрилат	Циклогексилметакрилат
Indion 130	95.8	90.6
Amberlyst	92.9	85.6
Amberlite IR 120	52.7	—*
Engelhard F-24	—*	51.2
p-TSA	39.5	33.8

* Нет данных.

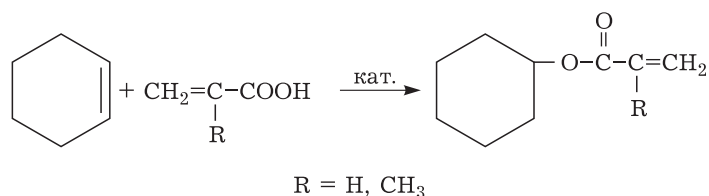


Схема 3.

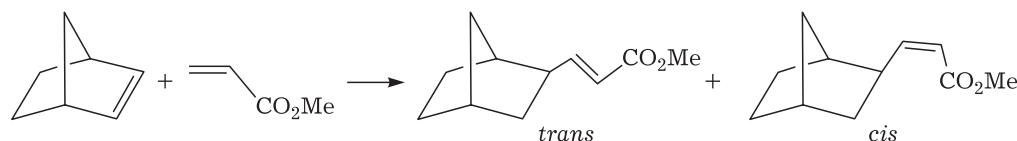


Схема 4.

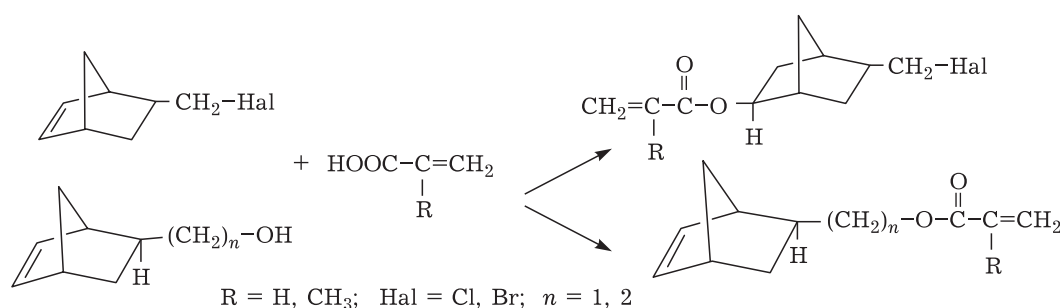


Схема 5.

лизатора – 0.1 % от массы циклогексена, время реакции 2 ч), составляют 79–82 %.

Несколько иначе протекает присоединение акриловых эфиров к 2-норборнену в присутствии рутенийсодержащих катализаторов [25]. В случае применения каталитической системы $RuCl_3/Zn$ или $[RuCl_2(C_6H_6)]_2/Zn$ (в спиртах) при 80 °С в течение 1 ч происходит присоединение к двойной связи норборнена атома водорода винильной группы акрилового эфира с образованием *экзо-транс*-2-норборнилакрилатов в качестве основных продуктов с выходом 87 % и с соотношением *транс*-/*цис*-изомеров, равном 40 : 1 (схема 4).

Авторами настоящей статьи под руководством Мамедова М. К. разработан эффективный способ синтеза бицикло[2.2.1]гепт-2-илакрилата с выходом 80 % и его C_1 – C_5 -алкилзамещенных производных с выходом 65–77 % в присутствии катализатора $BF_3 \cdot O(Et)_2$, который легко удаляется из реакционной смеси промыванием дистиллированной водой [26]. Найдены оптимальные условия реакций: температура 80 °С, молярное соотношение акриловая кислота/бициклоолефины = 1.2 : 1, количество катализатора – 0.5 мас. %, продолжительность реакции 3 ч.

С целью упрощения технологии процесса и предотвращения полимеризации как исходных (М)АК, так и циклоолефиновых углеводородов, присоединение (М)АК к последним было проведено термически в среде инертного газа под давлением азота [27, 28].

(Мет)акриловые кислоты без катализатора стерео- и региоселективно присоединяются к галогенметилзамещенным бициклогептеновым соединениям. Реакция протекает при 120 °С в присутствии ингибитора антрахинона с получением галогенметилзамещенных алкилбициклогептилакрилатов (выход 75–89 %), представляющих интерес как исходные соединения для получения инсектицидов. Доказано, что акриловые кислоты в системе сами играют роль катализатора, в результате чего образуются соответствующие бициклические (мет)акрилаты. Подробно изучена реакция присоединения (М)АК к норборн-5-ен-2-илметанолу, а также к бициклическому моноэфиру этиленгликоля (схема 5). В качестве гетерогенных катализаторов были использованы катионит КУ-2-8 (выход эфиров 70.8–71.5 %) и нафталиндисульфокислота (выход эфиров 90.6–92.4 %) [29–31].

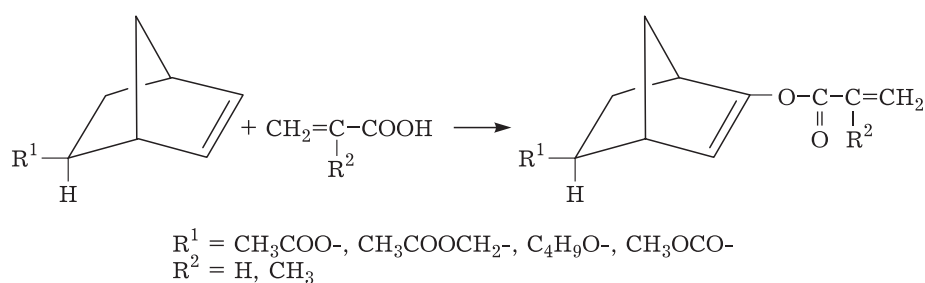


Схема 6.

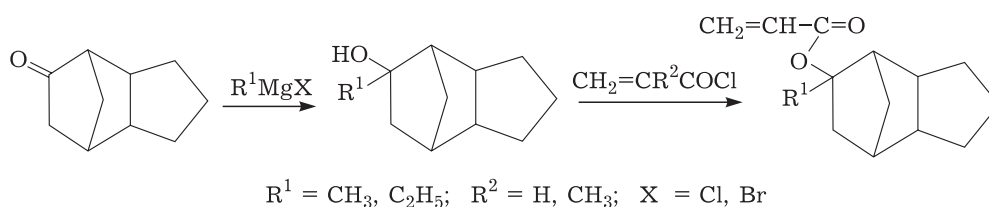


Схема 7.

В монографии [32] представлена информация по способам получения различных препаративных и промышленных мономеров, являющихся основой высокомолекулярных соединений, полученных реакцией полимеризации и поликонденсации. Приведены физические и химические свойства олефиновых, диеновых, хлорсодержащих, ароматических, гетероциклических, виниловых и акриловых мономеров. При проведении реакции цикlopentadiена с (М)АК в замкнутой системе при повышенной температуре и в избытке кислот помимо конденсации цикlopentadiена с кислотами протекает и реакция присоединения исходных кислот к бициклическим непредельным кислотам [33].

Известно, что норборнены, замещенные в 2-положении алкоксикарбонилем (сложным эфиром) или фенильной группой, достаточно активны в обычных радикальных полимеризациях. Таким образом, такие мономеры могут быть эффективно сополимеризованы с алкил-акрилатами. В частности, в результате включения норборненовой структуры в основную цепочку путем радикальной сополимеризации, температура стеклования полученного сополимера бывает значительно выше (190–196 °С), чем у гомополимера полиалкилакрилатов (8–10 °С) [34–37]. Учитывая это, нами синтезирован ряд соединений с норборненовым скелетом и сложноэфирной группой. Присоединением (М)АК к *экзо*-5-метоксикарбонил- [38], 5-ацетокси-, 5-ацетоксиметил- [39] и бутоксибицикло[2.2.1]гепт-2-енам [40] в присутствии катализатора $\text{BF}_3 \cdot \text{O}(\text{Et})_2$ с высокими выходами

были получены диэфиры норборнан-2,5-диола и оксикислот бициклопептана (схема 6).

В результате термического и каталитического присоединения (М)АК к 5-метил-5-октил-оксикарбонилнорборн-2-ену (МОКН), полученному в результате реакции [4+2]-циклоприсоединения цикlopentadiена с октилметакрилатом, при соотношении реагирующих компонентов (М)АК/МОКН = 2 : 1, температуре 140 °С и продолжительности реакции 3 ч синтезированы 5-метил-5-октил-оксикарбонилнорборн-2-ил(мет)акрилаты с выходом 75–82 % [41]. Исследования по получению бициклических акрилатов с сопряженными циклами проводили немецкие ученые Moszner N., Zeuner F., *et al.* Они синтезировали метил-2-(бицикло[3.1.0]гекс-1-ил)акрилат из метил-2-(циклопентен-1-ил)-2-гидроксиацетата реакцией циклопропанирования с дальнейшим окислением и изучили его полимеризацию [42]. Ими был синтезирован целый ряд бициклических акрилатов и показано их применение в качестве мономеров для получения зубных композитов [43–45].

В работе [46] описан метод синтеза трициклодеканил(мет)акрилата в два этапа. На первой стадии синтезируется 8-алкил-8-трициклодеканол реакцией трициклодекан-8-она с реагентом Гриньяра. На второй стадии полученный спирт реагирует с (мет)акрилоилхлоридом (схема 7).

В патенте [47] представлен синтез нового фоточувствительного мономера 8-метилтрицикло[5.2.1.0^{2,6}]дец-8-илметакрилата. Для этого на первой стадии из трициклического кетона в среде тетрагидрофурана в присутствии CH_3MgCl по-

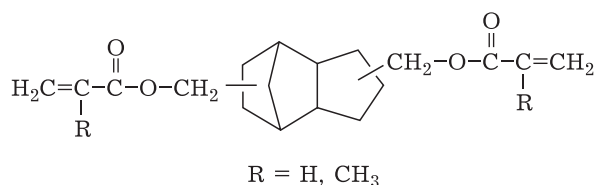


Схема 8.

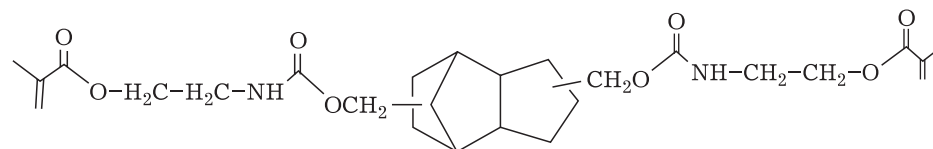


Схема 9.

лучают 8-метилтрицикло[5.2.1.0^{2,6}]декан-8-ол. На второй стадии проводят реакцию взаимодействия полученного продукта с метакрилхлоридом.

В работе [48] японские ученые предложили применение сополимеров, полученных на основе трицикло[5.2.1.0^{2,6}]дец-3-ен-8(9)-илакрилата и других представителей этого класса, в качестве пленкообразователей при получении чернил, адгезивов, изоляторов, оптически прозрачных листов, а также в полупроводниковых процессах, используемых в литографии, при изготовлении защитных и диэлектрических покрытий электронных частей интегральных схем.

Новые трициклодекансодержащие силоксановые (мет)акрилаты получены взаимодействием (М)АК с гидроксиметилтрицикло[5.2.1.0^{2,6}]деканилсилоксанами. Эти соединения были предложены в качестве мономеров при изготовлении стоматологических материалов [49].

В патенте [50] представлены исследования в области синтеза би- и трициклических (мет)акрилатов. Реакцию присоединения (М)АК к дициклопентадиену проводили в присутствии катализатора монтмориллонита K-10 при 90 °С в течение 6 ч, в качестве ингибитора полимеризации использовали монометилловый эфир гидрохинона. После реакции катализатор удаляли фильтрованием, а катализат разделяли вакуумным фракционированием. В результате было выделено 11 мас. % непрореагировавшей (М)АК, 22 % дициклопентадиена, 6 % дициклопентадиенового олигомера, 0,6 % бис-аддукта и 60 % трицикло[5.2.1.0^{2,6}]дец-3-ен-8(9)-илакрилата.

В патентах [51–56] описан синтез трициклических изоцианатных (мет)акрилатов с выходами 70–90 %. Показано, что эти мономеры имеют высокую механическую прочность и могут быть

использованы в качестве отвердителя (пломбирующего материала) в стоматологии.

В работе [57] представлен синтез (мет)акриловых мономеров с алициклической структурой (схема 8). Автором доказано, что эти соединения являются реакционноспособными мономерами, а также показано применение синтезированных на их основе полимеров в качестве покрытий.

В патенте [58] трициклические метакриловые эфиры с формилпиперазиновой группой предлагаются в качестве вспомогательного компонента для коллагеновых материалов.

Winkel J. *et al.* получили трициклические азотсодержащие метакрилаты (схема 9) [59]. Для полимеризации метакрилатный мономер помещали в цилиндрическую стеклянную бутылку диаметром 3 см, добавляли 2 % бензоилпероксид и выдерживали при 80 °С в течение 1 ч, а затем при 130 °С в течение 15 мин. Полимеризация проводилась также с участием других инициаторов.

Moszner N. *et al.* синтезировали азотпроизводное трицикло[5.2.1.0^{2,6}]деканилакрилатного мономера (схема 10), который был предложен для приготовления зубных композиций [46, 60, 61].

В европейском патенте [62] описаны реакции получения трициклических (мет)акрилатов взаимодействием акриловой и метакриловой кислот с 5,6-дигидротрициклодекадиеном и их полимеризация. Полученные на основе указанных акрилатов полимеры применяются для получения влагостойких красителей.

Suzuki H. *et al.* изучили реакцию взаимодействия (М)АК, акрилхлорида и 2-хлорвинилового эфира с 8,9-бис-гидроксиметилтрицикло[5.2.1.0^{2,6}]деканом в присутствии катализатора с получением соответствующих (мет)акрилатов (схема 11)

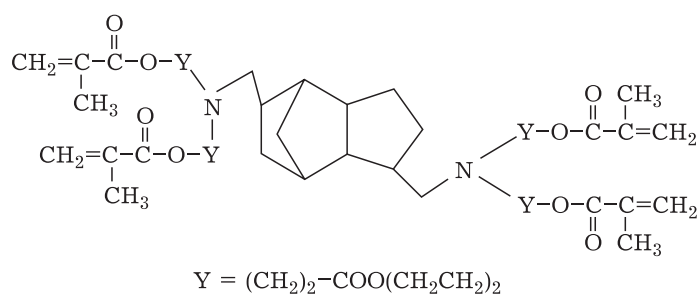


Схема 10.

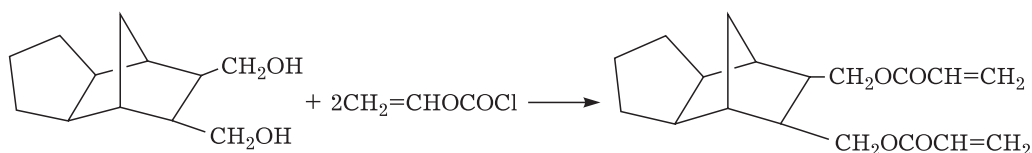


Схема 11.

и показали, что эти мономеры могут быть использованы для получения фоточувствительных смол [63].

В работе [64] описано получение радикально отверждаемых адгезивных композиций, включающих моно-, би- или трициклический (мет)акрилатный компонент, а также эпоксициклический алкильный и циклоалкильный би- и трициклический (мет)акрилат. Продукты реакции обладают превосходной стойкостью к термическому разложению.

Немецкими учеными синтезированы диакрилаты диглицидилового эфира трициклодекандиметанола [65]. Эпоксидные акрилаты типа **A** и **B** (схема 12) и смеси эпоксидных акрилатов, содержащие по меньшей мере одно из соединений **A** или **B**, являются новыми и находят применение в качестве покрытий или адгезивов с высокой устойчивостью к УФ-излучению.

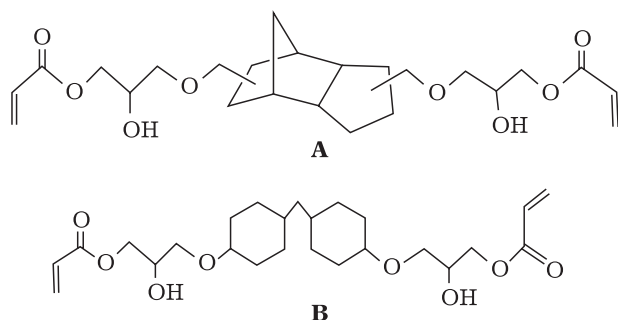


Схема 12.

Интересная исследовательская работа была проведена для синтеза трициклического эфира (схема 13). Для этого 90 г кристаллизованного циклопентадиена медленно добавляли в высу-

шенную круглодонную колбу со 175 г трициклодеканового диметанолакрилата. Этот раствор перемешивали при 55 °С в течение 20 ч, после чего избыточный циклопентадиен удаляли вакуумной перегонкой. Полученный эфир использовали без дополнительной очистки [66].

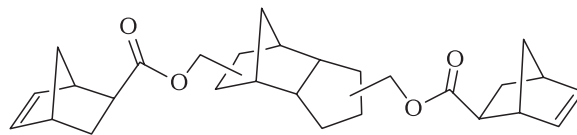


Схема 13.

Синтезированный трициклический эфир применяют для получения полимеров, способных к восстановлению при деформировании или любых иных модификациях, так называемых полимеров с памятью формы. Полимерные материалы различного строения с эффектом памяти формы широко используются в медицине, стоматологии и других областях. Трицикло[5.2.1.0^{2,6}]дец-3-ен-8(9)ил(мет)акрилаты синтезированы нами с высокими выходами в присутствии катализаторов $BF_3 \cdot O(Et)_2$ и КУ-2-8 [67, 68]. Впервые изучена также реакция термического присоединения (М)АК к трицикло[5.2.1.0^{2,6}]дека-3,8-диену, найдены оптимальные условия и разработаны научные основы технологически простого и безотходного процесса синтеза этих мономеров (выход 81.8–96.0 %) [69].

В присутствии выше указанных катализаторов осуществлен синтез новых мономеров трициклических акрилатов с ацетоксигруппой (схема 14) [70].

Взаимодействием технического 3(4),8(9)-бис-(аминометил)трицикло[5.2.1.0^{2,6}]декана с (акри-

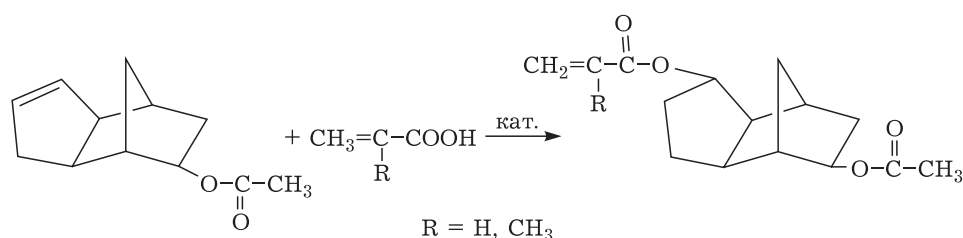


Схема 14.

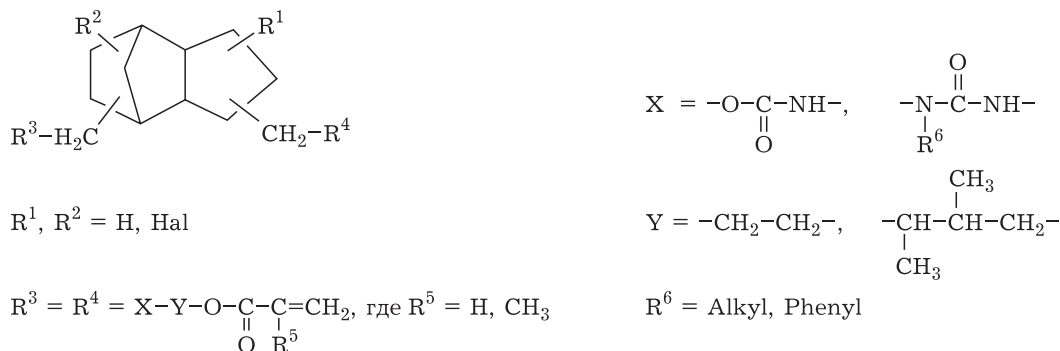


Схема 15.

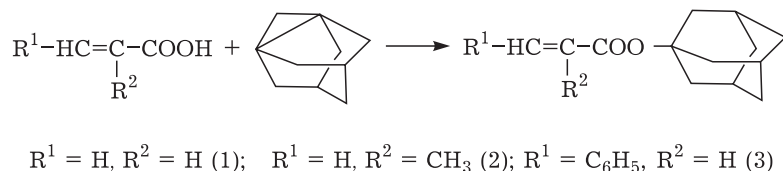


Схема 16.

локси)этилметакрилатом синтезирован высоко-
 разветвленный метакрилат, являющийся моно-
 мером в стоматологических композитах [71].
 При использовании зубных композиций, полу-
 ченных на основе метакриловых эфиров трицик-
 лодеканов, всегда наблюдается полимерное сжа-
 тие. Winkel J. *et al.* [59] синтезировал новые
 метакриловые производные (схема 15). Зуб-
 ные композиции, в которых данные производ-
 ные (М)АК являются исходными материалами,
 проявляют значительно меньшую усадку при
 полимеризации, поэтому особенно удобны для
 практического применения.

В патенте [72] представлен синтез (мет)акри-
 ловых эфиров трициклодекандиола и ука-
 зана возможность их применения при приго-
 товлении зубных восстанавливающих материа-
 лов и клеевых веществ. В работе [73] описано
 взаимодействие дициклопентадиена с эфирами
 бициклопентенкарбоновой кислоты с образова-
 нием эфира тетрациклодеценкарбоновой кис-
 лоты. Далее была проведена реакция присое-

динения акриловой кислоты к тетрацикличе-
 ским эфирам в присутствии концентрированной
 серной кислоты.

Авторами [74] была исследована реакция
 1,3-дегидроадамантана с ненасыщенными кис-
 лотами в молярном соотношении 1 : (1.5–2) и
 получены соответствующие мономеры адаман-
 танакрилата (схема 16).

Изобретения [75, 76] относятся к способу по-
 лучения 2-алкил-2-адамантил-(мет)акрилатов
 из 2-алкил-2-адамантанолов, синтезированных
 с выходами 70–75 % и предложенных в
 качестве материала для получения резистов,
 предназначенных для полупроводниковой ли-
 тографии.

В работах [75–85] представлены различные
 способы получения адамантилакрилатов. Эти
 соединения могут использоваться в качестве
 сырья для изготовления материалов, способ-
 ных поглощать пучки электронов и рентгенов-
 ские лучи, а также при производстве оптиче-
 ских линз, не пропускающих ультрафиолетовые

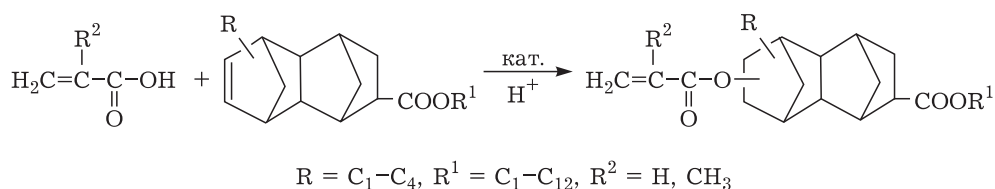


Схема 17.

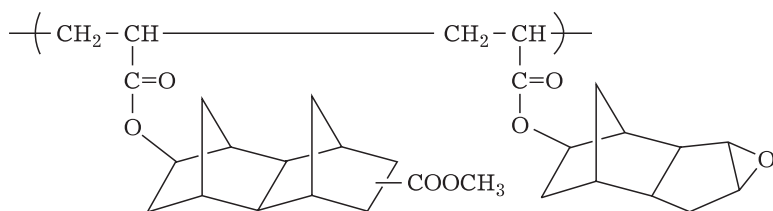


Схема 18.

лучи, и резистов для литографии. Синтезированы адамантансодержащие метакрилаты взаимодействием 2-алкил-2-адамантанолов с ангидридом метакриловой кислоты в тетрагидрофуране и показано их применение в лазерной фотолитографии [86].

Японскими учеными разработан двухстадийный метод получения соединений адамантил-акрилата взаимодействием 2-адамантанона с алкилгалогенидом в присутствии частиц металлического лития с последующим добавлением к реакционной смеси акрилового эфира в присутствии ингибитора полимеризации с нитрозогруппой [78, 87]. Полученные соединения адамантилакрилата могут также использоваться в качестве сырья для изготовления резистов для лазерных устройств, рентгеновского излучения и т. п. Способ получения 2-алкил-2-адамантиловых эфиров [75] включает взаимодействие в среде растворителя 2-адамантанона и алкилгалогенида с литием до образования 2-алкил-2-адамантилалкоголя лития и реакцию последнего с хлорангидридами (М)АК. Полученные 2- C_1-C_6 -алкил-2-адамантиловые (мет)акрилаты используют в качестве мономера для получения полимеров, входящих в состав фоторезистных композиций, применяемых в производстве полупроводниковых материалов. Путем каталитического и термического присоединения акриловых кислот к тетрацикло[4.4.1^{2,5}.1^{7,10}.0^{1,6}]-додец-3-ену, его 8-метил- и ацетоксизамещенному производному были синтезированы соответствующие сложные эфиры и найдены оптимальные условия реакции [88, 89].

В одном из американских патентов [73] раскрывается метод получения тетрациклических

(мет)акрилатов, которые могут быть применены как фоточувствительные резисты. Осуществляют их синтез в присутствии кислотного катализатора присоединением (М)АК к алкилзамещенным тетрациклододеценкарбоновым кислотам, исходными соединениями при получении которых являются алкилциклопентадиены и эфиры норборненкарбоновых кислот (схема 17).

Недавние исследования показали, что новые алициклические акрилатные полимеры широко используются в различных областях, в частности при приготовлении материалов, не пропускающих ультрафиолетовые и радиоактивные лучи [90–94]. Сополимеры три- и тетрациклических акрилатных мономеров (схема 18) применяются для изготовления жидкокристаллических дисплеев [95].

На основе ацетокситетрацикло[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-додецилакрилат-3,4-эпокситрицикло[5.2.1.0^{2,6}]-децилакрилата получают прозрачные смолы, используемые при изготовлении жидкокристаллических дисплеев для современных телевизоров и компьютерных мониторов [96]. Работы японских ученых [97–102] посвящены получению и применению (со)полимеров на основе 3-оксициклогексил-, карбокситрицикло[5.2.1.0^{2,6}]-децилметил-, трицикло[5.2.1.0^{2,6}]-деканил-, окситрицикло[5.3.1.0^{6,10}]-ундеканил-, тетрацикло[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-додецилметил(мет)акрилатов, адамантилметакрилата и его 2-алкил-2-производного в качестве химически усиленных резистов. Отличаются эти полимеры высокой прозрачностью, хорошей адгезией к кремневой подложке и свойствами, необходимыми в литографии [103–108].

ПРИМЕНЕНИЕ ПОЛИМЕРОВ НА ОСНОВЕ АКРИЛОВЫХ МОНОМЕРОВ

Циклогексилакрилат входит в состав полимерной смеси с высокой теплостойкостью для получения ударопрочных [109] и морозостойких [110] формованных изделий, применяемых в машиностроении. Разработаны акрилаты, имеющие алициклическую (норборнильную) часть и гидрофильную группу, такую как гидроксильная, эфирная, ацетатная или γ -лактонная. Химически усиленные резистные композиции, составленные из термополимера, полученного на их основе, проявляют высокую термическую стабильность и гидрофильность. В работе [111] показано использование полинорборнилакрилата и олигоциклопентадиена в качестве высокоэффективного адсорбента нефти и нефтепродуктов с поверхности воды. Трицикло[5.2.1.0^{2,6}]дец-3-ен-8-илакрилат, C_2-C_{36} -алкилакрилаты и C_3-C_{12} -алкилметакрилаты в виде различных сополимеров входят в состав эластомерных привитых полимеров, пригодных для улучшения качества макромолекулярных материалов [112]. Японские ученые предлагают использование полимеров трицикло[5.2.1.0^{2,6}]дец-3-ен-8(9)-илакрилата, 3,4-эпоксид-трицикло[5.2.1.0^{2,6}]дец-3-ен-8(9)-илакрилата и других представителей этого класса в качестве материалов для покрытий, чернил, клеев, изоляторов и оптически прозрачных листов. Кроме того, показано, что сополимеры с 3,4-эпоксид-трицикло[5.2.1.0^{2,6}]декановой структурой подходят для использования в литографии, в полупроводниковых процессах, в качестве смол, чувствительных к излучению, а также как материалы для устройств с жидкокристаллическим дисплеем, интегральных схем и твердых отображающих устройств [48]. Трициклодеценилакрилат и трициклодеценилоксиэтилметакрилат являются компонентами клеевых композиций [113], а функциональные бициклические (мет)акрилаты с норборнильной или норборнадиенильной группой, а также метакриловые эфиры трициклодекандиола применимы как компоненты зубных клеев [72, 114].

Оптический смолистый материал, в состав которого входит полимер, содержащий в качестве основного компонента норборнилакрилат или метакрилат (или его производное) имеет отличную водостойкость и может быть использован для формирования оптических элементов, таких как линзы, оптические диски и т. д. [115, 116]. Также показано, что полимеры на основе норборненовых соединений с акрило-

выми группами имеют превосходную растворимость и оптические свойства, высокую прозрачность. Они подходят для получения гибридных материалов с высокой термической стабильностью и химической сопротивляемостью [117]. Новые (мет)акрилаты силоксанов, содержащие трициклодекановые группы получены реакцией поли(гидроксиметил-трицикло[5.2.1.0^{2,6}]деканил)силоксанов с (М)АК. Эти соединения могут также служить в качестве мономеров для получения стоматологических материалов [49].

Armah K. синтезировал 3-(метакрилоксиметил)бицикло[2.2.2]окт-2-илметакрилат и 3-(акрилоксиметил)-2-бицикло[2.2.2]окт-2-илакрилаты и изучил их свойства. Полученные на их основе полимеры в силу их высокой термостойкости и устойчивости к отравлению плазмой предложены как новое поколение акриловых мономеров для 193-нм литографии [118].

Авторы [119] получили замещенные 2-бицикло[3.1.0]гекс-1-илакрилаты из 1,6-енинов с пропаргилкарбонатами в присутствии палладиевого катализатора. Показано, что эти соединения являются новыми мономерами для синтеза полимеров.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, из представленного литературного обзора видно, что акриловые и метакриловые мономеры находят широкое применение для получения полимерных продуктов. Ввиду важного практического значения (мет)акрилатов существует постоянное стремление к улучшению способов их получения, проводится интенсивный поиск разработок эффективных и усовершенствованных методов их синтеза. Сравнительный анализ работ в этом направлении показывает, что реакции присоединения акриловых кислот к циклоолефиновым углеводородам являются экологически и экономически более выгодными по сравнению с реакциями этерификации.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Быков В. И., Бутенко Т. А. Соплимеры норборнена с акрилатами, содержащими норборнанные фрагменты, – перспективные материалы для оптоэлектроники // Журнал прикладной химии. 2019. Т. 92, № 5. С 634–638.
- 2 Pat. US 20200407309A1, 2020.
- 3 Pat. US 11028040B2, 2021.
- 4 Бартон Д., Оллис У. М. Общая органическая химия. Т. 4. М.: Химия, 1983. 728 с.

- 5 Петухов Б. В. Полиэфирные волокна. М.: Химия, 1976. 270 с.
- 6 Otera J. Transesterification // *Chem. Rev.* 1993. Vol. 93, No. 4. P. 1449–1470.
- 7 Otera J., Nishikido J. *Methods, Reactions and Applications*. 2nd ed. Weinheim: Wiley, VCH Verlag GmbH & Co.KGaA, 2010. 374 p.
- 8 Мамедов М. К., Кулиева И. М. Синтез циклопентилакрилатных мономеров // *Химические проблемы*. 2011. № 3. С. 437–441.
- 9 Кулиева И. М. Синтез и свойства циклопентилакрилатных мономеров // *Научная конференция аспирантов НАНА*. Баку, 12–14 октября 2011. С. 422.
- 10 Мамедов М. К., Кулиева И. М. Синтез и изучение свойств циклопентилакрилатных мономеров // *Материалы научной конференции, проведенной в рамках I Научного фестиваля молодых ученых*. Баку, 5–6 мая 2012. С. 171.
- 11 Yonezawa M., Suzuki Sh., Ito H., Syoda H., Kimura K. Preparation of isobutyl acrylate and cyclohexyl acrylate // *Journal of Synthetic Organic Chemistry Japan*. 1970. Vol. 28, No. 7. P. 729–735.
- 12 Мамедов М. К., Гулиева И. М., Алиева Р. В. Синтез циклогексиметакрилатов и их алкиловых производных // *Азербайджанский химический журнал*. 2009. № 2. С. 131–135.
- 13 Saha B., Streat M. Transesterification of cyclohexyl acrylate with *n*-butanol and 2-ethylhexanol: Acid-treated clay, ion exchange resins and tetrabutyl titanate as catalysts // *Reactive and Functional Polymers*. 1999. Vol. 40, No. 1. P. 13–27.
- 14 Pat. CN 100445261C, 2008.
- 15 Pat. CN 104151159A, 2014.
- 16 Pat. EP 1201640A1, 2002.
- 17 Jiang We-he. Technological process for the synthesis of cyclohexanediol diacrylate // *Jingxi Huagong Zhongjianti*. 2003. Vol. 33, No. 2. P. 38–39. (In Chin.)
- 18 Pat. US 7495122B2, 2009.
- 19 Мамедов М. К., Пиралиев А. Г., Расулова Р. А. Синтез бицикло[2.2.1]гепт-2-илоксиэтилакрилатов и эфиров насыщенных кислот на их основе // *Журнал прикладной химии*. 2007. Т. 80, № 12. С. 2007–2011.
- 20 Pat. US 4591626A, 1986.
- 21 Tang J., Xu Y., Zhou F., Chen X., Cui M.-F., Qiao X. Synthesis of cyclohexyl acrylate with cation exchange resin as catalyst // *Modern Chemical Industry (Xiandai Huagong)*. 2011. Vol. 31, No. 8. P. 57–61.
- 22 Pat. CN 17068001A, 2005.
- 23 Saha B., Sharma M. M. Esterification of formic acid, acrylic acid and methacrylic acid with cyclohexene in batch and distillation column reactors: Ion-exchange resins as catalysts // *Reactive and Functional Polymers*. 1996. Vol. 28, No. 3. P. 263–278.
- 24 Мамедов М. К., Кулиева И. М. Синтез акриловых мономеров на основе циклогексена и (мет)акриловых кислот // *Азербайджанский химический журнал*. 2010. № 4. С. 34–37.
- 25 Uro Y., Tsujita H., Wada K., Kondo T., Mitsudo T. Ruthenium-complex-catalyzed regio- and stereoselective linear codimerization of 2-norbornenes with acrylic compounds // *Journal of Organic Chemistry*. 2005. Vol. 70, No. 17. P. 6623–6628.
- 26 Мамедов М. К., Расулова Р. А. Синтез би- и трициклических акрилатов в присутствии эфира трехфтористого бора // *Журнал органической химии*. 2010. Т. 46, № 5. С. 640–642.
- 27 Расулова Р. А., Мамедов М. К., Азизов А. Г. Синтез эфиров акриловой кислоты на основе бициклопентеновых углеводородов под давлением азота // *Азербайджанское нефтяное хозяйство*. 2008. № 5. С. 53.
- 28 Мамедов М. К., Расулова Р. А. Синтез бициклических метакриловых эфиров // *IX Конф. молодых ученых по нефтехимии к 100-летию со дня рождения акад. Х. М. Миначева*. Звенигород, 2008. С. 61.
- 29 Мамедов М. К., Расулова Р. А., Пиралиев А. Г. Синтез га-логенметилзамещенных бицикло[2.2.1]гепт-2-ил(мет)акрилатов // *Журнал прикладной химии*. 2009. Т. 82, № 3. С. 521–523.
- 30 Мамедов М. К., Расулова Р. А., Пиралиев А. Г., Махмудова Э. К. Синтез новых мономеров бициклопентилметакрилатов // *Процессы нефтехимии и нефтепереработки*. 2007. Т. 31, № 4. С. 3–7.
- 31 Пиралиев А. Г., Мамедов М. К. Синтез новых мономеров бициклопентилакрилатов // *Материалы Всероссийской науч. конф. "Современные проблемы органической химии", посвященной 100-летию со дня рождения акад. Н. Н. Ворожцова*. Новосибирск, 2007. С. 221.
- 32 Гасанов А. Х., Мамедов М. К., Ибрагимов М. Д., Амирасланова М. Н., Алиева Р. В. Химия и технология мономеров. Баку: Наука, 2014. 480 с.
- 33 Мамедов М. К., Кадырлы В. С. Получение новых мономеров – карбоксилсодержащих бициклических (мет)акрилатов // *Журнал прикладной химии*. 2015. Т. 88, № 10. С. 1516–1518.
- 34 Nozaki K. Radical polymerization of a related monomer, 2-norbornene-2-carbonitrile, has been reported. (Fujitsu Co.) 3476783. Jpn. Kokai Tokkyo Koho, 2003.
- 35 Ihara E., Honjyo S., Itoh T., Inoue K., Nodono M. Radical copolymerization of alkyl 2-norbornene-2-carboxylate with alkyl acrylates: Facile incorporation of norbornane framework into poly(alkylacrylate)s // *J. Polymer Sci. A: Polym. Chem.* 2007. Vol. 45, No. 20. P. 4597–4605.
- 36 Ihara E., Honjyo S., Kobayashi K., Ishii S., Itoh T., Inoue K., Momose H., Nodono M. Radical copolymerization of methyl 2-norbornene-2-carboxylate and 2-phenyl-2-norbornene with styrene, alkyl acrylate, and methyl methacrylate: Facile incorporation of norbornane framework into polymer main chain and its effect on glass transition temperature // *Polymer*. 2010. Vol. 51, No. 2. P. 397–402.
- 37 Ihara E., Ishii S., Yokoyama K., Fujiwara Y., Ueda T., Inoue K., Itoh T., Momose H., Nodono M. Synthesis of polymers with a norbornane backbone by radical copolymerization of alkyl 2-norbornene-2-carboxylates for photoresist applications // *Polymer Journal*. 2013. Vol. 45. P. 606–613.
- 38 Мамедов М. К., Кадырлы В. С., Исмаилова Дж. Г. Синтез метоксикарбонилнорборнил(мет)акрилатных мономеров // *Труды молодых ученых*. 2015. № 11. С. 81–84.
- 39 Мамедов М. К., Кадырлы В. С. Синтез уксусно(мет)акриловых диэфиров норборнан-2,5-диола и 2-гидроксино-борн-5-илметанола // *Журнал прикладной химии*. 2010. Т. 83, № 11. С. 1846–1849.
- 40 Мамедов М. К., Кадырлы В. С., Алнагиева Н. Г. Синтез 5-бутоксидицикло[2.2.1]гепт-2-ил(мет)акрилатов // *Журнал органической химии*. 2012. Т. 48, № 6. С. 871–873.
- 41 Мамедов М. К., Кадырлы В. С., Исмаилова Дж. Г. Синтез 5-метил-5-октилсикарбонилнорборн-2-ил(мет)акрилатов // *Журнал прикладной химии*. 2013. Т. 86, № 3. С. 112–114.
- 42 Moszner N., Zeuner F., Fischer U. K., Rheinberger V., de Meijere A., Bagutski V. Polymerization of cyclic monomers, 10. // *Macromolecular Rapid Communications*. 2003. Vol. 24, No. 3, P. 269–273.
- 43 Moszner N., Zeuner F., Fischer U. K. New bicyclic cyclopropyl-acrylates for dental composites // *Proceeding of the*

- 8th Int. Symp. "Polymers for advanced technologies". Budapest, Hungary, 13–16 september 2005.
- 44 Pat. US 20060178469A1, 2006.
- 45 Moszner N., Salz U. New developments of polymeric dental composites // *Progress in Polymer Science*. 2001. Vol. 26, No. 4. P. 535–576.
- 46 Pat. EP 1125916A1, 2001.
- 47 Pat. US 6271412B1, 2001.
- 48 Pat. EP 1818327A1, 2007.
- 49 Pat. US 4843136A, 1989.
- 50 Pat. US 20140235889A1, 2014.
- 51 Pat. US 20100076115A1, 2010.
- 52 Pat. US 20120082958A1, 2012.
- 53 Pat. US 8669302B2, 2014.
- 54 Pat. US 8915736B2, 2014.
- 55 Pat. US 8710113B2, 2014.
- 56 Pat. WO 2013023138A1, 2013.
- 57 Pat. US 7226980B2, 2007.
- 58 Pat. US 5068264A, 1991.
- 59 Pat. US 4744827A, 1988.
- 60 Moszner N., Zeuner F., Fischer U. K., Rheinberger V. Monomers for adhesive polymers, 2. Synthesis and radical polymerization of hydrolytically stable acrylic phosphonic acids // *Macromolecular Chemistry and Physics*. 1999. Vol. 200, No. 5. P. 1062–1067.
- 61 Moszner N., Zeuner F., Rheinberger V. Synthesis and radical polymerization of hydrolytically stable dentil bonding agents // *Macromolecular Symposia*. 2001. Vol. 175, No. 1. P. 133–140.
- 62 Pat. EP 0057834B1, 1984.
- 63 Suzuki H., Nihira T., Takigawa Sh. Synthesis of novel tricyclodecyl acrylates derivatives // *Nippon Kagakukai Koen Yokoshu*. 2000. Vol. 78, No. 2. P. 1412–1419.
- 64 Pat. US 6150479A, 2000.
- 65 Pat. US 7087696B2, 2006.
- 66 Pat. US 20100311861A1, 2010.
- 67 Мамедов М. К., Расулова Р. А. Получение и превращение трицикло[5.2.1.0^{2,6}]дец-3-ен-8(9)-илакрилата // *Азербайджанский химический журнал*. 2005. № 2. С. 116–120.
- 68 Мамедов М. К., Расулова Р. А. Каталитическое присоединение метакриловой кислоты к трицикло[5.2.1.0^{2,6}]дека-3,8-диену и некоторые превращения полученного эфира // *Процессы нефтехимии и нефтепереработки*. 2008. Т. 35–36, № 3–4. С. 185–190.
- 69 Мамедов М. К., Расулова Р. А., Махмудова Э. К. Синтез трицикло[5.2.1.0^{2,6}]дец-3-ен-8(9)-илакрилатов // *Азербайджанский химический журнал*. 2007. № 4. С. 138–142.
- 70 Мамедов М. К., Махмудова Э. К. Синтез трициклических (мет)акрилатов путем присоединения акриловых кислот к 8-ацетокситрициклодец-3-ену // *Труды молодых ученых*. 2015. № 11. С. 95.
- 71 Moszner N., Salz U. New developments of polymeric dental composites // *Progress in Polymer Science*. 2001. Vol. 26, No. 4. P. 535–540.
- 72 Pat. US 4323696A, 1982.
- 73 Pat. US 6825374B2, 2004.
- 74 Бутов Г. М., Пастухова Н. П., Zubovich E. A., Саад К. Р. Метод получения 1-адамантиловых эфиров непредельных кислот // *Журнал прикладной химии*. 2012. Т. 85, № 10. С. 1658–1659.
- 75 Pat. US 6770777B2, 2004.
- 76 Pat. US 6239231B1, 2001.
- 77 Pat. US 20050158662A1, 2005.
- 78 Pat. US 6521781B2, 2003.
- 79 Pat. EP 1452917A1, 2004.
- 80 Pat. US 6030747A, 2000.
- 81 Pat. US 6696595B2, 2004.
- 82 Pat. US 8048612B2, 2011.
- 83 Pat. US 8088875B2, 2012.
- 84 Pat. US 6548221B2, 2003.
- 85 Pat. US 6673885B1, 2004.
- 86 Климочкин Ю. Н., Скоморохов М. Ю., Головин Е. В., Ширяев А. К. Синтез стерически затрудненных метакрилатов адамантанового ряда – нового поколения материалов для лазерной фотолитографии // IX Международная научная конференция "Химия и технология каркасных соединений". Волгоград, 2001. С. 191–192.
- 87 Pat. EP 1468981A1, 2004.
- 88 Мамедов М. К., Расулова Р. А., Велиева С. А. Синтез акрилатов на основе тетрациклододецена и его метилпроизводного // *Журнал прикладной химии*. 2012. Т. 85, № 2. С. 341–344.
- 89 Мамедов М. К., Махмудова Э. Г., Гурбанова Х. Г. Синтез новых мономеров 8-ацетокси-тетрациклододецил-3-(мет)акрилатов // *Химические проблемы [Kimya Problemleri]*. 2013. № 3. С. 331–335.
- 90 Sanders D. P., Connor E. F., Grubbs R. H. Synthesis and polymerization of partially fluorinated, ester-functionalized tricyclo[4.2.1.0^{2,5}]non-7-enes metal-catalyzed addition polymers for 157 nm // *Macromolecules*. 2003. Vol. 36, No. 5. P. 1534–1542.
- 91 Pat. US 7408011B2, 2008.
- 92 Elyashiv-Barad Sh., Greinert N., Sen A. Copolymerization of methyl acrylate with norbornene derivatives by atom transfer radical polymerization // *Macromolecules*. 2002. Vol. 35, No. 19. P. 7521–7526.
- 93 Ohfuchi T., Maeda K., Nakano K., Hasegawa E. Dissolution behavior of alicyclic polymers designed for ArF excimer laser lithography // *Advances in Resist Technology and Processing XIII, Proceedings*. Vol. 386. Santa Clara, CA, US, 10–15 March, 1996.
- 94 Okoroanyanwu U., Shimokawa T., Byers J., Willson C. Alicyclic polymers for 193 nm resist applications: Synthesis and characterization // *Chem. Mater.* 1998. Vol. 10, No. 11. P. 3319–3327.
- 95 Pat. JP 6773767B2, 2020.
- 96 Nozaki K., Yano E. New protective groups in alicyclic methacrylate polymers for 193-nm resists // *Journal of Photopolymer Science and Technology*. 1997. Vol. 10, No. 4. P. 545–550.
- 97 Takechi S., Takahashi M., Kotashi A., Nozaki K., Yano E., Hanyu I. Impact of 2-methyl-2-adamantyl group used for 193-nm single-layer resist // *Journal of Photopolymer Science and Technology*. 1996. Vol. 9, No. 3. P. 475–488.
- 98 Shida N., Ushirogouchi T., Asakawa K., Nakase M. Novel ArF excimer laser resists based on menthyl methacrylate terpolymer // *Journal of Photopolymer Science and Technology*. 1996. Vol. 9, No 3. P. 457–464.
- 99 Nakano K., Maeda K., Isawa S., Yano J., Ogura Y., Hasegawa E. Transparent photoacid generator (ALS) for ArF excimer laser lithography and chemically amplified resist // *Proceedings of SPIE*. 1994. Vol. 2195. P. 194–204.
- 100 Cheng T.-S., Lee H.-Y., Lee C.-T., Chen H., Lin H.-T. Preparing an acrylic ester copolymer as an ultrathick negative photo resist // *Materias Letters*. 2003. Vol. 57, No. 29. P. 4578–4582.
- 101 Takahashi M., Takechi S., Kaimoto Y. Evaluation of chemically amplified resist based on adamantyl methacrylate for 193-nm lithography // *Proceedings of SPIE*. 1995. Vol. 2438. P. 422–432.
- 102 Jung J.-Ch., Jung M.-H., Baik K.-H. A novel alicyclic polymers for 193nm single layer resist materials // *Journal of Photopolymer Science and Technology*. 1998. Vol. 11, No. 3. P. 481–488.
- 103 Maeda K., Nakano K., Iwasa Sh., Hasegawa E. Function-integrated alicyclic polymer for ArF chemically ampli-

- fied resists // *Proceedings of SPIE*. 1997. Vol. 3049. P. 55–64.
- 104 Iwasa Sh., Nakano K., Maeda K., Hasegawa E. Novel negative photoresist based on polar alicyclic polymers for ArF excimer laser lithography // *Proceedings of SPIE*. 1998. Vol. 3333. P. 417–424.
- 105 Maeda K., Iwasa Sh., Nakano K., Hasegawa E. ArF chemically amplified negative resist using alicyclic epoxy polymer // *Journal of Photopolymer Science and Technology*. 1998. Vol. 11, No. 3. P. 507–512.
- 106 Iwasa Sh., Maeda K., Hasegawa E. Chemically amplified negative resists based on alicyclic acrylate polymers for 193-nm lithography // *Journal of Photopolymer Science and Technology*. 1999. Vol. 12, No. 3. P. 487–492.
- 107 Maeda K., Nakano K., Shirai M. Design and characteristics of acrylate polymers with alicyclic lactone group for ArF resists // *Journal of Photopolymer Science and Technology*. 2006. Vol. 19, No. 6. P. 699–703.
- 108 Maeda K., Nakano K., Iwasa Sh., Hasegawa E. Chemically amplified positive resist based on alicyclic lactone polymer // *Japan Journal of Applied Physics*. 2001. Vol. 40. P. 7162–7165.
- 109 Пат. RU 2397998C2, 2010.
- 110 Пат. RU 2439103C2, 2012.
- 111 Khalilova Kh. Kh., Mamedov M. K. A technique of water treatment from oil pollutants // *Journal of Water Chemistry and Technology*. 2008. Vol. 30, No. 3. P. 187–190.
- 112 Pat. US 5889111A, 1999.
- 113 Pat. EP 1453925A1, 2006.
- 114 Pat. US 5962703A, 1999.
- 115 Pat. US 4986648A, 1991.
- 116 Pat. US 4868261A, 1989.
- 117 Pat. US 7323518B2, 2008.
- 118 Armah K. Novel acrylate- and methacrylate-based cycloaliphatic copolymers for 193 nm lithography: Doctoral Dissertation. Cornell University, 2002. 202 p.
- 119 Bagutski V., Moszner N., Zeuner F., Fischer U. K., de Meijere A. Cyclopropyl building blocks for organic synthesis, 131. Palladium-catalyzed bicyclization with carbonyl insertion of alkenyl-tethered propargyl carbonates towards a scalable synthesis of various bicyclo[3.1.0]hex-1-ylacrylates // *Advanced Synthesis & Catalysis*. 2006. Vol. 348, No. 15. P. 2133–2147.