

**ХИМИЯ И ТЕХНОЛОГИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ**  
**CHEMISTRY AND TECHNOLOGY OF ORGANIC SUBSTANCES**

ISSN 2410-6593 (Print), ISSN 2686-7575 (Online)

<https://doi.org/10.32362/2410-6593-2022-17-4-275-297>



УДК 547.315+544.478

ОБЗОРНАЯ СТАТЬЯ

**Особенности гетерогенно-каталитических превращений  
напряженных карбоциклических соединений норборненового ряда**

**С.А. Дураков<sup>✉</sup>, А.А. Колобов, В.Р. Флид**

*МИРЭА – Российский технологический университет (Институт тонких химических технологий  
им. М.В. Ломоносова), Москва, 119571 Россия*

<sup>✉</sup> Автор для переписки, e-mail: [s.a.durakov@mail.ru](mailto:s.a.durakov@mail.ru)

**Аннотация**

**Цели.** Каталитические процессы с участием норборнена (НБН) и норборнадиена (НБД) открывают исключительные возможности для синтеза широкого круга труднодоступных полициклических углеводородов. Проблемы избирательности и технологичности этих реакций принципиально важны для их практической реализации. Целью обзора является обобщение последних достижений в области создания гетерогенных катализаторов для получения и превращений перспективных НБН- и НБД-производных с сохранением напряженного карбоциклического каркаса в реакциях их изомеризации и димеризации.

**Результаты.** Рассмотрены различные стратегии подбора катализаторов и перспективы развития гетерогенного катализа для синтезов на основе НБН и НБД производных. Показана возможность селективного проведения циклической димеризации и изомеризации НБН и НБД. Обсуждены факторы, влияющие на направление реакций и позволяющие сохранять напряженную норборнановую структуру.

**Выводы.** Анализ современного состояния данной проблемы показывает, что в настоящее время технологические показатели процессов превращения НБД и НБН-производных с участием гетерогенных катализаторов существенно уступают гомогенным системам. Их оптимизация, увеличение производительности и регенерация катализатора требует дальнейшего изучения и совершенствования. Тем не менее, на данном этапе достигнуты определенные успехи. В ряде процессов удастся не только сохранить напряженный

карбоциклический каркас, но и установить пути управления регио- и стерео-селективностью. В некоторых случаях применение гетерогенных катализаторов позволяет направить процесс в совершенно новое русло, не имеющее аналогов для гомогенных систем.

**Ключевые слова:** норборнен, норборнадиен, гетерогенный катализ, димеризация, изомеризация, переходные металлы, цеолиты, напряженные карбоциклические соединения

**Для цитирования:** Дураков С.А., Колобов А.А., Флид В.Р. Особенности гетерогенно-каталитических превращений напряженных карбоциклических соединений норборненового ряда. *Тонкие химические технологии*. 2022;17(4):275–297. <https://doi.org/10.32362/2410-6593-2022-17-4-275-297>

## REVIEW ARTICLE

# Features of heterogeneous catalytic transformations of strained carbocyclic compounds of the norbornene series

Sergey A. Durakov<sup>✉</sup>, Alexey A. Kolobov, Vitaly R. Flid

MIREA – Russian Technological University (M.V. Lomonosov Institute of Fine Chemical Technologies), Moscow, 119571 Russia

<sup>✉</sup>Corresponding author, e-mail: [s.a.durakov@mail.ru](mailto:s.a.durakov@mail.ru)

### Abstract

**Objectives.** Catalytic processes involving norbornene (NBN) and norbornadiene (NBD) offer exceptional opportunities for the synthesis of a wide range of hard-to-reach polycyclic hydrocarbons. The problems of selectivity and manufacturability of these reactions are fundamentally important for their practical implementation. The aim of this review is to summarize the latest advances in the field of designing heterogeneous catalysts for the preparation and transformation of promising NBN- and NBD-derivatives with the maintenance of a strained carbocyclic framework in isomerization and dimerization reactions of these compounds.

**Results.** Various strategies for the selection of catalysts and prospects for the development of heterogeneous catalysis for syntheses based on NBN and NBD derivatives were considered. The possibility of selective cyclic dimerization and isomerization of NBN and NBD was shown. The factors that affect the direction of the reactions and make it possible to maintain the strained norbornane structure were discussed.

**Conclusions.** An analysis of the current state of this problem showed that at present, the technological parameters of the conversion of NBD and NBN derivatives with the participation of heterogeneous catalysts are significantly inferior to homogeneous systems. In order to improve the productivity of these processes and design catalyst regeneration, further investigations are required. However, some progress in these areas has already been made. In a number of processes, it is possible not only to maintain the strained carbocyclic framework, but also to establish ways to control regio- and stereo-selectivity. In some cases, the use of heterogeneous catalysts allows the process to be direct into a completely new path, which has no analogues for homogeneous systems.

**Keywords:** norbornene, norbornadiene, heterogeneous catalysis, dimerization, isomerization, transition metals, zeolites, strained carbocyclic compounds

**For citation:** Durakov S.A., Kolobov A.A., Flid V.R. Features of heterogeneous catalytic transformations of strained carbocyclic compounds of the norbornene series. *Tonk. Khim. Tekhnol. = Fine Chem. Technol.* 2022;17(4):275–297 (Russ., Eng.). <https://doi.org/10.32362/2410-6593-2022-17-4-275-297>

## ВВЕДЕНИЕ

Норборнадиен (НБД), норборнен (НБН) и их производные занимают важное место в органическом и нефтехимическом синтезе [1]. За 70-летнюю историю эти соединения нашли применение в парфюмерной промышленности [2–5], медицине [6–9], сельском хозяйстве [10–12] в производстве полимерных материалов с уникальными свойствами [13–22], микроэлектронике и фотонике [23–27], в качестве конвертеров солнечной энергии [28–34], топлив с различными свойствами [35–47] и так далее. Количество публикаций и патентов, связанных с получением и использованием производных НБН и НБД, в 2022 г. превысило 35 тыс. Благодаря своему уникальному строению эти соединения выходят на передний план в современной химии и химической технологии (рис. 1).

НБН, НБД и некоторые их простейшие производные имеют надежную сырьевую базу, так как образуются из крупнотоннажных продуктов переработки нефти или угля: дициклопентадиена (ДЦПД), 1,3-циклопентадиена (ЦПД), ацетилена, алкенов и алкадиенов различного строения [46, 48–50]. Производство ЦПД может легко сочетаться с производством других продуктов, в частности, этилена и изопрена [46, 51, 52]. В настоящее время далеко не весь ЦПД находит квалифицированное применение, поэтому поиск новых перспективных путей его использования весьма актуален. При этом сам ЦПД уже сейчас может быть получен не только в ходе переработки фракций нефти или технологией прямого сжигания угольного сырья, но и путем синтеза из натуральных продуктов (рис. 2) [53, 54].

Несмотря на чрезвычайно богатые синтетические возможности, использование производных

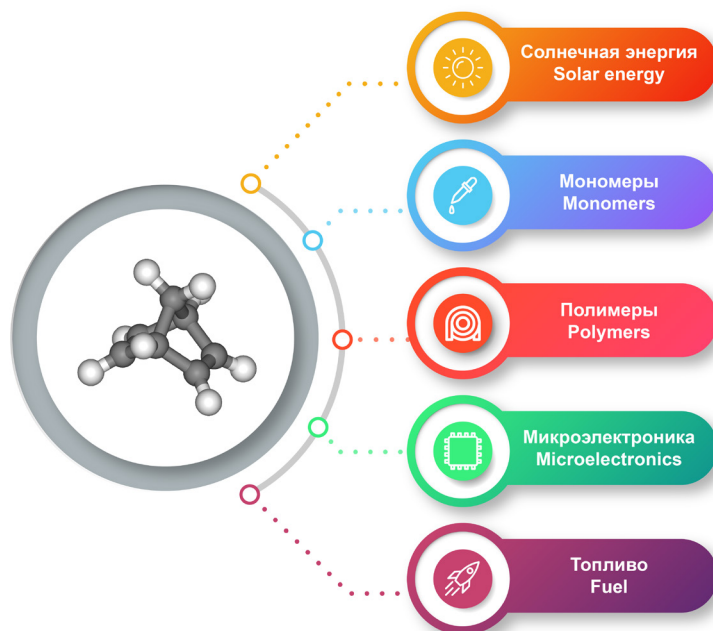


Рис. 1. Области применения производных норборнена и норборнадиена.

Fig. 1. Application areas of norbornene and norbornadiene derivatives.

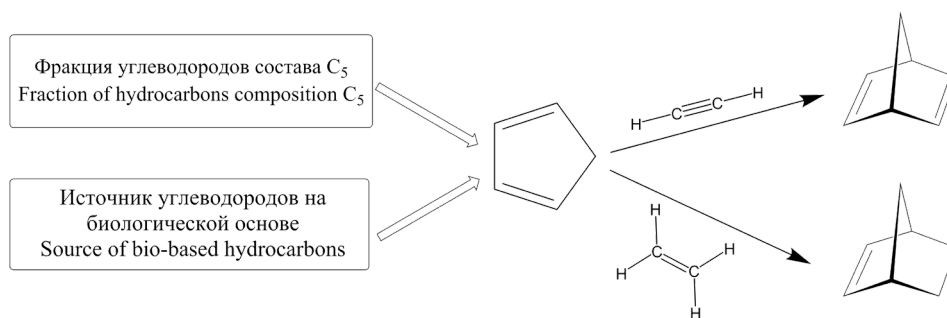


Рис. 2. Схема получения НБД и НБН.  
Fig. 2. Scheme of obtaining NBD and NBN.

НБН и НБД в качестве универсальных субстратов на сегодняшний день достаточно ограничено. Особенности строения норборнанового карбоциклического каркаса предполагает наличие у таких соединений всех видов изомерии: скелетной, регио-, стерео- и энантио-изометрии. В реальных синтезах это приводит к образованию смесей изомеров. Трудности разделения близких по свойствам изомерных продуктов, их анализа, включая установление строения изомеров, а также современные проблемы рационального использования реагентов во многом ограничивают крупномасштабное применение НБН и НБД. С другой стороны, реакции циклоприсоединения (рис. 3) с участием НБД имеют неограниченные возможности для изучения и реализации различных направлений и уровней изомерии. Эти обстоятельства могут быть весьма продуктивными для отработки новых методов и подходов, решающих проблемы технологичности и селективности различного уровня в таких процессах.

В настоящее время подавляющее число работ по синтезу карбоциклических соединений на основе НБН и НБД связано с использованием

гомогенного металлокомплексного катализа. Применение его методов и подходов путем направленного подбора металла, лигандного окружения и реакционных условий позволило определить стратегические направления совершенствования этих процессов.

Большие успехи были достигнуты в последние 15–20 лет, когда начались систематические исследования кинетики и механизмов реакций с участием НБН и НБД [55–59], а также начали применяться методы квантовой химии для таких объектов и процессов [60–65]. Синергизм этих интенсивно развивающихся направлений уже сейчас позволяет направленно разрабатывать и оптимизировать реакционные условия с целью получения индивидуальных продуктов и материалов с особыми свойствами на их основе. Дальнейшее развитие стратегии, связанной с сочетанием теоретических и экспериментальных подходов при обязательном наличии обратных связей, позволит не только снизить трудоемкость и оптимизировать экспериментальные исследования, но и лучше понимать механизмы изучаемых процессов для создания высокоэффективных катализаторов.

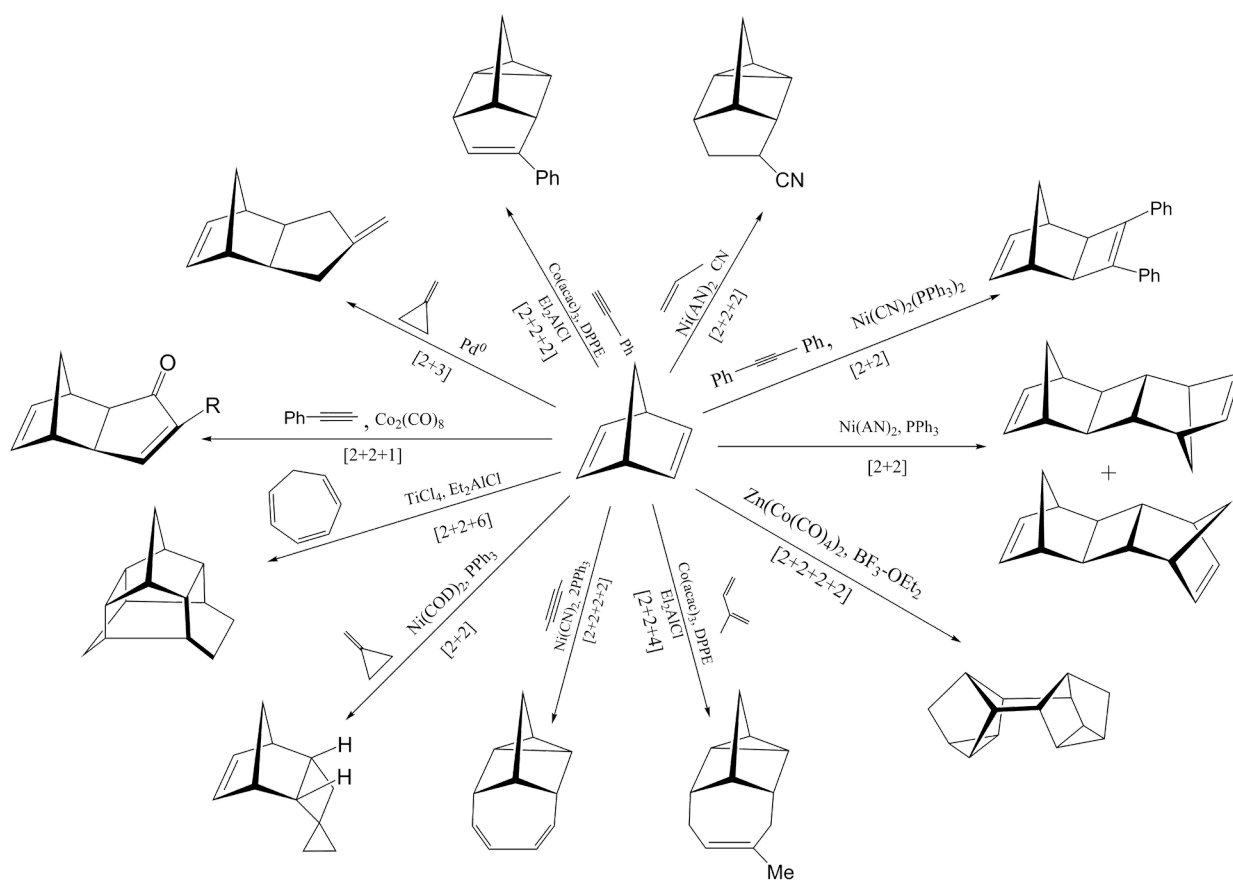


Рис. 3. Некоторые каталитические реакции содимеризации с участием НБД.  
 Fig. 3. Some catalytic codimerization reactions involving NBD.

В этот же период начались исследования по разработке гетерогенных каталитических систем, имеющих несомненные технологические преимущества перед гомогенными. Возможность простого отделения катализатора от продуктов реакции и применение проточных типов реакторов в случае гетерогенного катализа значительно увеличивает экономическую эффективность подобного рода процессов [66–68]. Однако здесь следует подчеркнуть, что главной и принципиальной проблемой при применении гетерогенных систем является сохранение напряженной норборнановой структуры в продуктах. Гетерогенные катализаторы проявляют активность в более жестких условиях по сравнению с гомогенными, что может приводить к разрушению напряженного каркаса НБН и НБД производных. Кроме того, неоднородность поверхности и состава активных центров катализаторов такого типа приводит к значительному снижению их активности и селективности по сравнению с гомогенными системами [69].

Учитывая, что количество работ в области каталитической химии НБН- и НБД-производных чрезвычайно велико и синтетические аспекты были отражены в значительном числе фундаментальных обзоров и монографий [1, 29, 44, 70–76], в настоящей работе сделаны акценты на применение и развитие гетерогенного катализа преимущественно к исходным реагентам. Рассмотрение процессов получения полимерных материалов на основе НБН и НБД, а также каталитические превращения квадрициклана (КЦ) и его производных, получаемых в результате фотохимической изомеризации или разложения НБД, выходит за рамки данной работы. При необходимости, эти и некоторые другие сведения могут быть получены из работ [1, 20, 77, 78]. В данном обзоре преимущественно рассмотрено современное состояние гетерогенно-каталитических превращений с участием НБН, НБД и их производных, нацеленных на получение важных мономеров и полупродуктов, сохраняющих исходную норборнановую структуру и, по возможности, активную двойную связь в норборненовом кольце.

## ИЗОМЕРИЗАЦИЯ НОРБОРНАДИЕНА

Обратимая валентная изомеризация НБД в богатый энергией КЦ является многообещающей реакцией аккумуляции солнечной энергии. Известно, что в течение одного часа Солнце дает больше энергии поверхности Земли, чем люди потребляют за целый год, при этом большая ее часть просто неэффективно

рассеивается на поверхности. В связи с этим, возможность черпать этот огромный потенциал является важным этапом развития энергетики, и создание эффективных технологий в этой области критически необходимо. В системе НБД↔КЦ солнечная энергия аккумулируется и преобразовывается в хранимую форму на молекулярном уровне, поскольку в результате фотореакции НБД→КЦ происходит образование метастабильной структуры, содержащей высоконапряженные фрагменты: два циклопропановых и циклобутановых кольца. В дальнейшем накопленная энергия может быть оперативно высвобождена в виде тепловой (110 кДж/моль) путем обратной каталитической реакции КЦ→НБД. Дополнительными преимуществами систем, основанных на этой реакции, является то, что они обходят проблемы, связанные с периодическим типом производства энергии солнечными батареями, а низкая молекулярная масса НБД обеспечивает высокую эффективность и емкость хранения энергии (рис. 4).

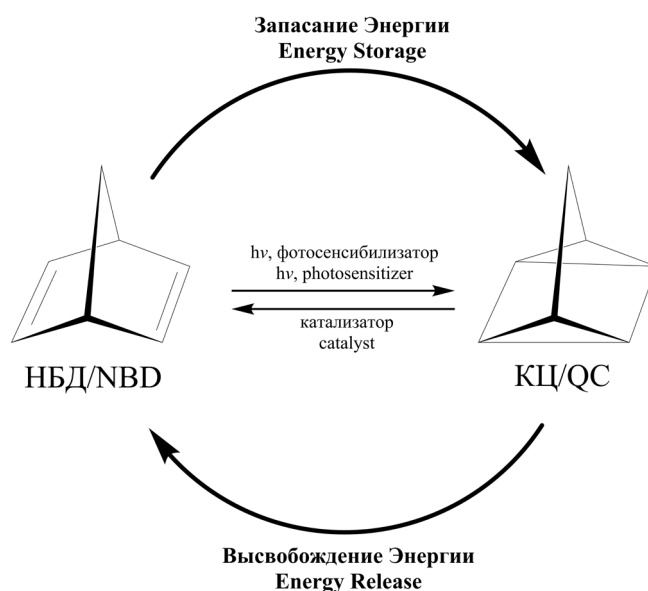


Рис. 4. Схема изомеризации в системе НБД↔КЦ.  
Fig. 4. Scheme of isomerization in the NBD↔QC system.

Несмотря на то, что системе НБД↔КЦ посвящено несколько фундаментальных обзоров [28–31, 79], постоянно продолжается ее совершенствование в плане оптимизации условий как прямой фотореакции, так и обратного каталитического процесса.

### Прямая изомеризация НБД→КЦ

Изомеризация НБД в КЦ происходит при облучении, однако молекулы НБД не могут напрямую поглощать солнечную энергию. Протеканию данной изомеризации способствуют



сенсibilизаторы или фотокатализаторы. В связи с этим, для реализации данного процесса учеными были использованы кетоны Михлера, бензофенон, а также соединения  $\text{CuCl}_2$  и  $\text{Ru}$  в данной реакции [78, 80, 81]. Несмотря на то, что эти сенсibilизаторы проявляют высокую активность и селективность, они имеют ряд недостатков, в частности, они нестабильны при облучении и склонны к разложению. Гомогенные сенсibilизаторы растворимы в растворе самого реагента, что затрудняет их рециркуляцию и очистку продукта. С точки зрения практического применения более выгодны гетерогенные фотокатализаторы. Первоначально сообщалось, что полупроводники, включая  $\text{ZnO}$ ,  $\text{ZnS}$  и  $\text{CdS}$ , могут катализировать изомеризацию НБД→КЦ [82] с выходами вплоть до 90–100%, однако в процессе их работы происходит вымывание серы в реакционную массу. Впоследствии сообщалось, что Y-цеолиты, замещенные ионами  $\text{K}^+$ ,  $\text{Cs}^+$  и  $\text{Ti}^+$ , также сенсibilизируют процесс за счет эффекта тяжелого атома [83]. В этом случае реагент предварительно адсорбируется в микропорах носителя. Были сделаны попытки использовать цеолиты Y с обменом La, Cs, Zn и K для фотоизомеризации НБД в жидкой фазе. Обнаружено, что LaY проявляет относительно высокую активность [84], что объясняется эффектом тяжелого атома и наличием кислотных центров Бренстеда.

Данные подходы к гетерогенизации катализаторов для прямой реакции были значительно улучшены в работах [85–88], где были синтезированы титансодержащие материалы в порах силикагеля MCM-41<sup>1</sup> с целью замены гомогенных аналогов. Изначально химическая прививка диоксида титана привела к образованию высокодисперсных кристаллитов  $\text{TiO}_2$  квантового размера в порах MCM-41. Изоморфное замещение приводит к включению Ti в каркас, что нарушает упорядоченную пористую структуру MCM-41, однако с увеличением содержания Ti образуются некоторые некаркасные частицы Ti. Обнаружено, что Ti-содержащие материалы на основе силикагеля MCM-41 проявляют значительно более высокую фотокаталитическую активность, чем объемный  $\text{TiO}_2$ , а каркасные частицы Ti более активны, чем поверхностно-

дисперсные частицы. Для фотокаталитической реакции выход реакции НБД→КЦ превышает 90%, но с ростом содержания частиц Ti в системе в ряду  $\text{Ti-MCM-41(30)} > \text{Ti-MCM-41(50)} > \text{TiO}_2\text{-MCM-41} > \text{Ti-MCM-41(70)} > \text{TiO}_2$  наблюдается снижение выхода до 30%, поскольку наиболее активными являются именно изолированные каркасные частицы Ti. Допирование этой системы ионами различных металлов (V, Fe, Ce, Cu, Cr) позволяет на порядок увеличить активность каталитической системы в реакции фотоизомеризации НБД в КЦ. При этом эффективность систем снижается в ряду  $\text{Fe-TiO}_2 > \text{V-TiO}_2 > \text{Cr-TiO}_2 > \text{Ce-TiO}_2 > \text{TiO}_2 > \text{Cu-TiO}_2$ . Предполагается, что локальная структура и тип легирующей примеси имеют решающее значение, поскольку фотореактивность коррелирует с количеством кислорода на поверхности решетки.

#### Обратная изомеризация КЦ→НБД

Для реализации основного преимущества системы НБД↔КЦ, а именно высвобождения накопленной энергии по требованию, требуется эффективный способ обратной изомеризации КЦ в производные НБД. Тепловое инициирование возможно для данного процесса, однако оно не является благоприятным по энергетическим причинам. С практической точки зрения более желательна индуцированная обратная каталитическая реакция. Ранее в большинстве подходов использовали катализ с применением ненасыщенных координационных комплексов переходных металлов и оксидов металлов, таких как  $\text{MoO}_3$ ,  $\text{WO}_3$ ,  $\text{V}_2\text{O}_5$  и сульфат меди(II) [29, 89–91]. В этих случаях обратная реакция обычно протекает через окисленную форму КЦ, из-за чего лишь немногие из подобного рода катализаторов удовлетворяют важнейшим технологическим требованиям, таким как отсутствие побочных реакций, высокая частота оборотов и долговременная стабильность. Наиболее многообещающе результаты были получены для плоско-квадратных комплексов  $\text{Co(II)}$  [92, 93], что стало отправной точкой для создания гетерогенных катализаторов на их основе. Используя подходы по иммобилизации гомогенных катализаторов соединения  $\text{Co(II)}$  были привиты к различным оксидным и углеродным носителям [94–97]. Среди них наибольшую эффективность в сочетании со стабильностью к иммобилизации показали ковалентно-связанные с силикагелем фталоциониновые комплексы кобальта. Валентная изомеризация квадрициклана в норборнадиен в присутствии такого катализатора протекает при температуре 0–60 °С как в индифферентном растворителе, так и в массе КЦ

<sup>1</sup> MCM-41 (Mobil Composition of Matter No. 41) – представляет собой мезопористый материал с иерархической структурой с гексагональным массивом однонаправленных и не сообщающихся между собой пор из семейства силикатных и алюмосиликатных твердых веществ, которые были впервые разработаны исследователями *Mobil Oil Corporation* (США) и могут использоваться в качестве катализаторов или носителей катализаторов.

с конверсиями до 100% и селективностью реакции до 99.9%. При этом количество каталитических циклов варьируется в диапазоне от 10000 до 40000 в зависимости от состава катализатора. Однако помимо аспекта очистки реакционной массы от катализатора, необходимо также учитывать активность иммобилизованного катализатора, ведь в зависимости от материала твердой подложки доступ к активным центрам катализатора может быть затруднен. Для технического применения систем типа НБД↔КЦ требуется разработка простых, надежных, недорогих и эффективных методов для каждой стадии обратимой изомеризации системы НБД–КЦ наряду с легкой очисткой. В связи с этим, в последние годы возрос интерес к наночастицам оксидов металлов, являющихся отличной платформой для решения этой задачи благодаря высокому отношению поверхности к объему по сравнению с сыпучим материалом [98] и простоте их синтеза. Синтезированные таким способом системы типа  $Fe_3O_4$ –CoCat, представляющие из себя комплексы кобальта (Co) с сальфеновыми и фталоцианиновыми лигандами (Cat), иммобилизованные на наночастицы оксида железа ( $Fe_3O_4$ ), оказались способны катализировать обратную реакцию изомеризации КЦ в НБД, показывая отличные характеристики с высокой начальной частотой оборотов катализатора до  $3.64\text{ с}^{-1}$  и числом оборотов более 3305 [100, 101]. Тем не менее наблюдалась зависимость характеристик катализатора от растворителя, в результате чего более полярный и координирующий растворитель ухудшал характеристики катализатора. Сравнение всех доступных на сегодняшний день гетерогенных каталитических систем для реакции изомеризации производных КЦ в НБД представлены в табл. 1.

Анализируя достижения по прямой и обратной изомеризации в системе НБД↔КЦ можно сказать, что в обоих направлениях за последние годы достигнуты существенные успехи. Разработаны эффективные пути фотосенсибилизации с использованием металлокомплексов или различных фотосенсибилизаторов, при этом активность каталитических систем сохраняется на протяжении большого количества циклов. Несомненно, что в вопросе поглощения солнечной энергии на первый план выходят системы с использованием 2,3-дизамещенных НБД производных, способных поглощать солнечную энергию не в ультрафиолетовом, а в видимом световом диапазоне ( $\lambda > 400\text{ нм}$ ). Тем не менее, ввиду важности системы НБД↔КЦ в иных сферах: в качестве молекулярных переключателей, оптических волноводов, хемосенсоров, фотомерключаемых материалов

и топлив, за последнее время был разработан ряд более технологичных гетерогенных катализаторов, способных достигать 100% селективности и конверсии как для прямой, так и обратной реакции. Однако, несмотря на неоспоримое преимущество применения гетерогенных катализаторов и заявления исследователей об отсутствии негативных побочных процессов, в публикациях обычно практически отсутствуют сведения о технологических параметрах подобных каталитических систем: число оборотов катализатора, конверсия, селективность и т.д.

## ДИМЕРИЗАЦИЯ НБН И НБД

В зависимости от количества активных связей и типа заместителей в молекуле НБН- и НБД-производные могут участвовать в различных реакциях циклоприсоединения  $[2\pi+2\pi]$ ,  $[2\pi+4\pi]$  и  $[4\pi+4\pi]$  типа, что приводит к разнообразию и сложности образующихся димеров. На рис. 5 представлены структуры основных возможных димеров НБН и НБД [72, 74, 102]. Однако следует отметить, что, хотя образование изомеров НБД **4**, **5** и **6**, а также изомеров НБН **26**, **27** и **28** чисто теоретически возможно, на практике эти изомеры до сих пор получены не были, поскольку их образование энергетически менее выгодно [1].

Димеризация НБН, НБД и их производных обычно широко применяется в области технологии топлива [43]. В частности, некоторые димеры НБД обладают высокой плотностью и большой объемной чистой теплотой сгорания, в связи с чем являются хорошими кандидатами в качестве топлив с высокой плотностью. Углеводородные топлива высокой плотности являются ключевыми материалами для увеличения дальности полета и полезной нагрузки для авиационных транспортных средств с ограниченным объемом топливных баков. Однако, кроме широкого применения норборнильных полициклических соединений в качестве различных топлив, продукты димеризации НБН- и НБД-производных уже сейчас находят применение в областях биологии [103] и создания новых многофункциональных материалов [104–106]. Таким образом, исследования димеризации НБД и его производных имеют как большое академическое, так и промышленное значение, особенно с целью высокоселективного получения индивидуальных стереоизомеров. В последние десятилетия исследования в этой области получили большое развитие. В настоящий момент количество литературы по димеризации НБН, НБД

Таблица 1. Катализаторы изомеризации системы НБД⇌КЦ  
 Table 1. Isomerization catalysts of the NBD⇌QC system

Изомеризация НБД→КЦ Isomerization NBD→QC						
Катализатор Catalyst	Конверсия, % Conversion, %	Селективность, % Selectivity, %	TON*	T, °C**	Время реакции, ч Reaction time, h	Ссылка Link
ZnO, ZnS, CdS, Ge	90–100	—	—	30	28–32	[82]
LaY (t) > LaY > CsY > ZnY > KY	35–83	100	—	—	7.0	[84]
Ti-MCM-41(30) > Ti-MCM41(50) > TiO <sub>2</sub> -MCM-41 > Ti-MCM-41(70) > TiO <sub>2</sub>	35–91	~100	—	25	12.0	[85]
Fe-TiO <sub>2</sub> > V-TiO <sub>2</sub> > Cr-TiO <sub>2</sub> > Ce-TiO <sub>2</sub> > TiO <sub>2</sub> > Cu-TiO <sub>2</sub>	63–83	~100	—	—	4.0	[86, 87]
Изомеризация КЦ→НБД Isomerization QC→NBD						
Катализатор Catalyst	Конверсия, % Conversion, %	Селективность, % Selectivity, %	TON*	T, °C**	Время реакции, ч Reaction time, h	Ссылка Link
CuSO <sub>4</sub>	75	—	—	70	24.0	[91]
MoO <sub>3</sub> , WO <sub>3</sub> , V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> , и др. оксиды / and other oxides	100	~100	—	28	24.0	[89]
CoPc(C <sub>2</sub> NEt <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> /SiO <sub>2</sub> <sup>2</sup>	до 100 up to 100	99.9	до 40000 up to 40000	0–60	0.5–1.0	[96]
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> -CoSalphen <sup>3</sup>	100	100	более 3305 more than 3305	25–110	1.0	[100]
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> -Cat3	100	100	более 3305 more than 3305	25	0.5–1.0	[101]

\* TON – Количество каталитических циклов / Turnover number.

\*\* Температура проведения процесса / Temperature of the process.

и их производных чрезвычайно велико, а относительные синтетические аспекты уже систематически разрабатывались во многих обзорах и статьях, в частности в совсем недавно вышедшем обзоре [44]. Тем не менее синтетические возможности таких процессов недостаточно реализованы. Это в равной степени связано как с невысокой селек-

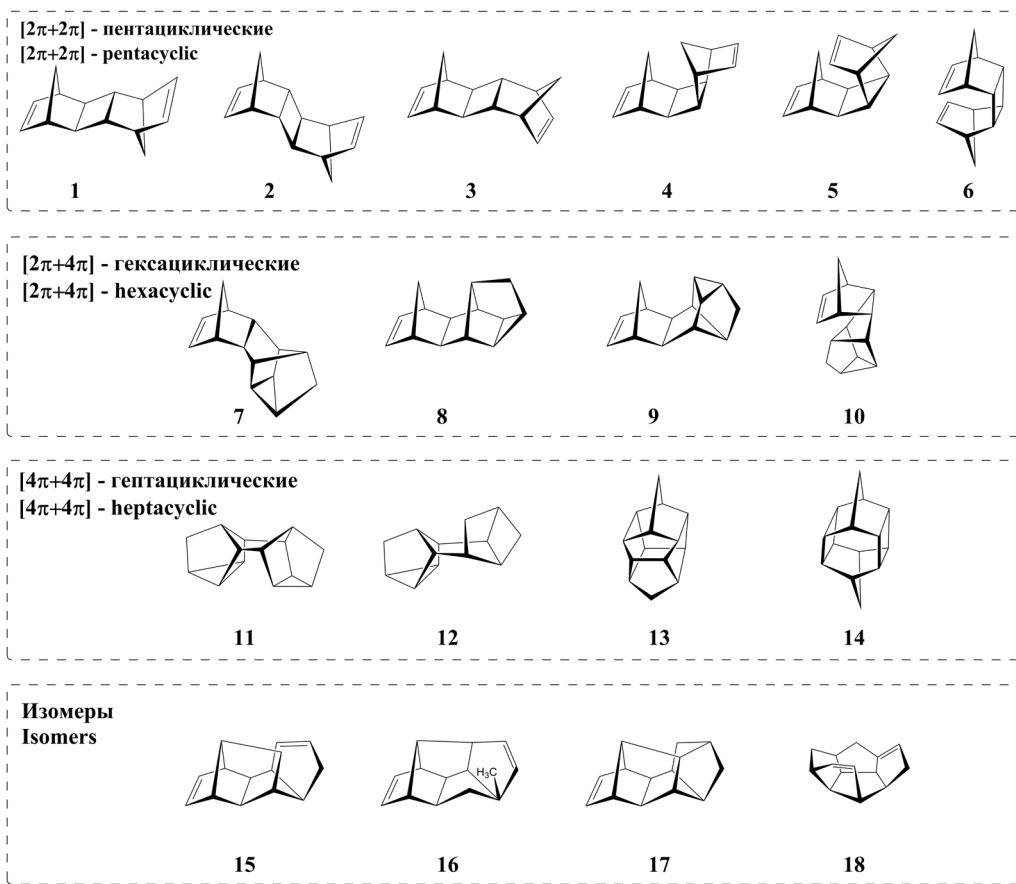
тивностью получения индивидуальных изомеров, так и со сложностями разделения их смесей и необходимостью удаления катализатора из реакционной массы. В связи с этим в настоящем обзоре мы детально сфокусировали внимание именно на проблеме создания гетерогенных катализаторов для реакций данного типа.

<sup>2</sup> Pc – фталоцианин / phthalocyanine.

<sup>3</sup> Salphen – N,N'-фениленбис(салицилиденимин) / N,N'-phenylenebis(salicylideneimine).



## Димеры НБД



## Димеры НБН

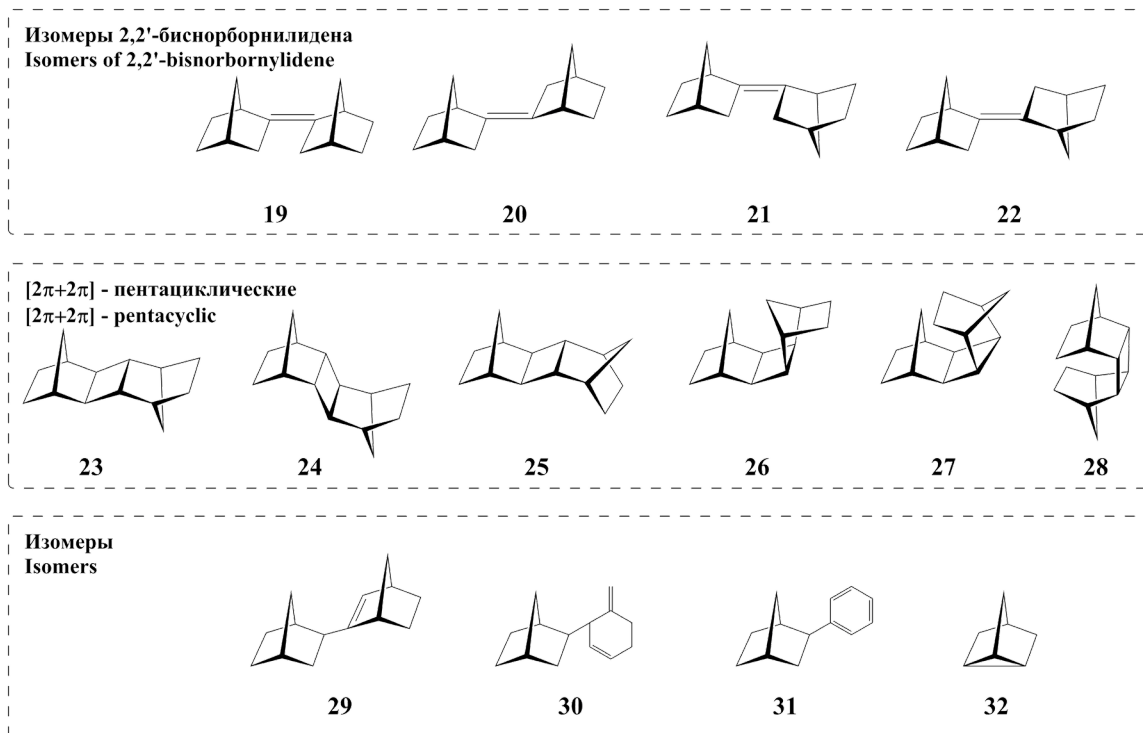


Рис. 5. Структуры димеров НБН и НБД.  
Fig. 5. Structures of NBN and NBD dimers.

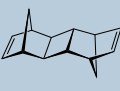
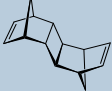
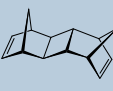
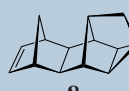

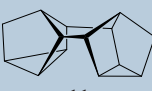
Димеризация НБД

Циклодимеризация НБН- и НБД-производных всегда протекает в присутствии катализатора. Как и в случае валентной изомеризации НБД в КЦ, первыми и наиболее изученными катализаторами являются системы на основе комплексов переходных металлов [1, 2, 74, 102, 107]. Как правило, это комплексные соединения Ni, Co, Fe и Rh в низших степенях окисления. Известны также отдельные примеры использования соединений Sr, Ti, Pd и Ir. В зависимости от типа используемого металла и его лигандного окружения уже сейчас достаточно селективно удается получать парные смеси веществ или индивидуальные изомеры с высокой конверсией субстрата (табл. 2).

С целью повышения технологичности процесса циклодимеризации НБН- и НБД-производных за последние годы были созданы и испытаны различные гетерогенные катализаторы. Первыми среди них были катализаторы в виде родия на углеродном носителе [108, 109]. Результатом каталитической димеризации НБД в присутствии 5% Rh/C катализатора является смесь, содержащая 57% *эндо-эндо* **7** и 8% *экзо-эндо* **9** димеров и 25% тримеров в качестве основных продуктов. Дальнейшее развитие этого направления произошло спустя более 20 лет, когда было сообщено об использовании переходных металлов, нанесенных на цеолит, в качестве катализаторов димеризации НБД [110]. Переходные металлы вводили

в цеолит методами ионного обмена и пропитки с использованием Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, [Rh(NH<sub>3</sub>)<sub>5</sub>Cl]Cl<sub>2</sub>, RhCl<sub>3</sub> и PdCl<sub>2</sub> в качестве прекурсора. Основным продуктом реакции в этом случае является *экзо-эндо* димер **9** вместе с небольшим количеством *эндо-эндо* (**7**) и *экзо-транс-экзо* (**1**) димерами. Также в следовых количествах образуются спирты и эфиры. Изучены влияние структуры предшественника, способов получения и температуры предварительной обработки на активность и селективность. В качестве носителя основного компонента катализаторов использовались различные типы цеолитов. На катализаторе 0.3%Rh/Na-TsVM<sup>4</sup>, приготовленном методом ионного обмена с использованием в качестве прекурсора RhCl<sub>3</sub>, достигнута наибольшая селективность образования димеров НБД (97%): 82% димера **9** и 15% димера **7**. Однако конверсия НБД не превышала 50% после 3-часовой реакции при 130 °С. В присутствии ионов Rh или кислотных центров при димеризации НБД наблюдаются побочные реакции — образование спиртов и эфиров. Вероятнее всего это связано с гидратацией НБД водой на кислотных центрах цеолита. Температура предварительной обработки катализатора и проведения реакции также оказывает влияние на ее селективность. Важное воздействие может оказывать вода, которая участвует в реакции гидратации НБД и изменяет адсорбционное поведение цеолита. При повышении

Таблица 2. Достижения гомогенного катализа в димеризации НБД  
Table 2. Achievements of homogeneous catalysis in NBD dimerization

Условия получения Conditions for obtaining	Димер Dimer					
	 1	 2	 3	 8	 10	 11
Активный центр катализатора Catalyst active site	[Ni]	[Ni]	[Ni]	[Fe]	[Fe], [Co]	[Co-Zn]
Максимальный выход изомера, % Maximum isomer yield, %	95	20	90	60–75	50–75	95
Селективность, % Selectivity, %	98	25	95	75	75	98
TON*	8000	5000	5000	5000	5000	3500

\* TON – Количество каталитических циклов / Turnover number.

<sup>4</sup> Na-пентасил, аналог пентасила ZSM-5 (см. далее), синтезированный без органической матрицы, соотношение SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> = 33.3.

температуры предварительной обработки выход димеров увеличивается, тогда как выход спиртов и эфиров значительно снижается. Изменения в активности катализатора при его обработке водородом в широком температурном интервале позволили авторам предположить, что основными активными частицами в димеризации НБД являются центры, в которых Rh находится в степени окисления +1. При добавлении в каталитическую систему объемных лигандов, таких как трифенилфосфин (ТФФ), которые не могут проникнуть в цеолитный канал, реакционная активность значительно снижалась. Учитывая сильную координационную способность ТФФ с атомами родия, был сделан вывод, что реакция димеризации происходила на поверхности цеолита. Кроме того, в присутствии ТФФ среди продуктов реакции появлялся гептациклический димер **11**, который также образуется в процессе димеризации НБД при использовании каталитической системы  $[\text{Rh}(\text{НБД})\text{CF}_3\text{COO}]_2\text{-ТФФ}$  [111]. Было высказано предположение, что ТФФ в каталитической системе Rh–цеолит может изменить тип циклоприсоединения с  $[2\pi+4\pi]$  на  $[4\pi+4\pi]$ , как это происходит при катализе комплексом  $[\text{Rh}(\text{НБД})\text{CF}_3\text{COO}]_2$ . Вероятно Rh-содержащий цеолит катализирует процесс аналогично гомогенному комплексу Rh(I). Таким образом на начальном этапе большое внимание было уделено разработке Rh-содержащих гетерогенных катализаторов, таких как Rh/C, Rh/цеолиты. Гетерогенные катализаторы на основе Rh обладают хорошей селективностью в отношении *эндо-эндо* (**7**) и *экзо-эндо* (**9**) димеров (65% и 82% соответственно). Но их активность значительно ниже, чем у гомогенных каталитических систем. Стоит отдельно отметить, что комплексы Rh могут катализировать димеризацию НБД с селективным образованием *экзо-эндо* димера **9**, который не образуется в присутствии других катализаторов на основе переходных металлов.

Дальнейшее развитие этого направления привело к созданию гетерогенных катализаторов на основе никеля. Как и ожидалось, катализаторы, полученные пропиткой полистирола солями Ni с их последующим высокотемпературным восстановлением тяжелыми парафинами [112], показывают достаточно высокую активность и селективность по отношению к димерам пентациклического строения [113, 114].

При нанесении бис( $\eta^3$ -аллил)никеля на фосфинированный полистирол, содержащий различное число координирующих центров, получен катализатор, подобный гомогенной системе  $\text{Ni}(\text{НБД})_2$  – фосфин по параметрам удельной активности и селективности действия в отношении индивидуальных изомеров. Его

производительность составляла 120–150 г/ч димеров с литра раствора. Сам катализатор регенерируют при помощи молекулярного водорода и последующей промывки толуолом. Время непрерывной работы катализатора без регенерации достигает 40–50 ч. Катализатор показал достаточно высокую производительность, однако, она все же была ниже характерной для гомогенных систем в 1.8–2.5 раза.

Дальнейшее развитие направления гетерогенизации гомогенных металлокомплексов привело к созданию катализатора, в котором Pd(0) был гетерогенно нанесен на носитель из диоксида кремния с регулированием содержания полиэтиленгликоля (ПЭГ) для повышения его стабильности и возможности повторного использования с ограниченным снижением активности и селективности димеров. Структура подложки из диоксида кремния была настроена для достижения надлежащего взаимодействия с ПЭГ и комплексом Pd(0). Длину цепи и концентрацию ПЭГ регулировали для дальнейшей оптимизации состояния комплекса Pd(0) на кремнеземе. Разработанный гетерогенный комплекс Pd(0), нанесенный на дендритные мезопористые наносферы диоксида кремния, регулируемые PEG2000<sup>5</sup>, продемонстрировал превосходные характеристики для производства топлива с высокой плотностью энергии посредством селективной содимеризации НБД с КЦ, при котором с 80% выходом в атмосфере азота при температуре в 110 °С был получен димер **8** [115]. Однако, даже несмотря на то, что авторам этой работы удалось не только уменьшить долю неактивных частиц катализатора Pd(II) и агрегацию активных частиц Pd(0) в данной реакции за счет ПЭГ, стабильность гетерогенизированных катализаторов во времени для процессов димеризации продолжает быть камнем преткновения при создании эффективных технологий на их основе.

В последнее время активно вырос интерес к использованию различных цеолитов в качестве катализаторов димеризации НБД, НБД и их производных.

Применение цеолитов HY<sup>6</sup>, H $\beta$ <sup>7</sup>, HZSM-5<sup>8</sup>, Al-MCM-41<sup>9</sup>, KIT-6<sup>10</sup> и Co/HY<sup>11</sup> [116–120],

<sup>5</sup> PEG 2000 — высококачественный полимер этиленгликоля с молекулярной массой близкой к 2000 а.е.

<sup>6</sup> HY — молекулярный цеолитный катализатор водородного типа с кристаллической структурой Y-типа, представляет собой молекулярное сито из фожазита с диаметром пор 7.4 Å и трехмерной структурой пор, который непосредственно кальцинируется обменом аммония синтетического молекулярного сита NaY. Основными структурными единицами цеолитов Y являются содалитовые клетки, которые устроены таким образом, что образуют суперклетки, достаточно большие для размещения сфер диаметром 1.2 нм.

в димеризации НБД приводит не к образованию традиционных продуктов **23–28**, а 4-х стереоизомеров 2,2'-бинорборнилдена **19–22** и, в ряде случаев, к изомерам **29–31**. Активность цеолитов в значительной степени зависит от температуры реакции, и при ее повышении от 100 до 250 °С конверсия НБД увеличивается с 2% до 42%. Среди цеолитных катализаторов НУ демонстрирует наиболее высокий выход димеров НБД. Это, вероятно, связано с сочетанием высокой концентрации брэнстедовских кислотных центров и подходящей структуры пор цеолита НУ. При пропитке цеолита НУ солями кобальта концентрация кислотных центров Брэнстеда уменьшается, а Льюисовских, напротив, увеличивается. Конверсия НБД и выход димеров на Со/НУ были выше, чем на катализаторе НУ, что объяснялось наличием высокой концентрации кислотных центров Льюиса [118].

В [119] исследована эффективность для димеризации НБД мезопористого алюмосиликата Al-KIT-6<sup>12</sup>, содержащего как кислотные центры Льюиса, так и Брэнстеда. Описано влияние природы кислотных центров и структуры пор на активность катализатора и селективность по димерам. Катализатор может быть многократно использован, однако выход димеров НБД оказался невысоким (<40%).

Нанесением металлов Co–Ni методом пропитки на Al–MCM-41, MCM-48<sup>13</sup> и  $\gamma$ -оксид алюминия удалось осуществить димеризацию НБД

с выходами до 85%. Активность катализатора Ni/Al–MCM-41 на носителе оказалась намного выше, чем у MCM-48 и  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Сам катализатор при этом можно легко восстановить и регенерировать путем фильтрации и прокаливания [121].

Преимуществами цеолитных катализаторов являются их низкая стоимость, воспроизводимость и возможность повторного использования. Но их недостатки также очевидны. Не только конверсия НБД, но и селективность димеров на таких катализаторах значительно ниже, чем при гомогенном катализе переходными металлами. Наибольший выход, достигнутый на НУ или Со/НУ, составляет 40–50%. Кроме того, распределение изомерных димеров НБД является сложным, не все среди них полностью идентифицированы.

При использовании катализатора Cr/SiO<sub>2</sub> показатели несколько выше — образуется *экзо-транс-экзо* изомер **1** [122]. Конверсия достигает 85%, а селективность составляет около 76%. Производительность этого цеолитного катализатора также несколько выше.

### Димеризация НБН

Количество литературных данных по димеризации самого НБН в настоящий момент существенно меньше. Этот процесс хорошо изучен только для пористых материалов: цеолитов и нанесенных SiO<sub>2</sub>/Cr-катализаторов [109, 122–127].

В патенте [122] описан способ получения восстановленного CrO<sub>3</sub> на крупнопористом силикагеле, который позволяет провести димеризацию НБН по типу [2 $\pi$ +2 $\pi$ ] с получением насыщенного *экзо-транс-экзо* изомера **23**, при этом был достигнут 71%-ный выход димеров НБН, среди которых содержание димера **23** составит 85%. В присутствии цеолитов семейства ZSM (Zeolite Socony Mobil), включая MCM-22<sup>14</sup>, PSH-3<sup>15</sup>, SSZ-25<sup>16</sup> и Н $\beta$  цеолиты, основными продуктами являются соединения **19–22** [123]. Конверсия НБН в присутствии цеолита ZSM-5 достигает 81%

<sup>14</sup> MCM-22 — тип цеолита MWW с размером пор 10-MR и слоистой структурой с двумя независимыми каналами пор. Один состоит из двумерных синусоидальных слегка эллиптических каналов 10-MR, а другой имеет суперцилиндрическую клетку 12-MR между слоями.

<sup>15</sup> PSH-3 — цеолит с химической формулой M<sub>2</sub>/nO·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·(20–150)SiO<sub>2</sub>, где M представляет собой n-валентный катион.

<sup>16</sup> SSZ-25 — цеолит с химической формулой (от 0.1 до 2.0)(Q<sub>2</sub>O·(0.1–2.0)M<sub>2</sub>O·W<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·(20–200)YO<sub>2</sub>, где M представляет собой катион щелочного металла, W — это алюминия, галлия, железа, бора и/или их смеси, Y — это кремний, германий и/или их смеси, а Q — это ион четвертичного аммония адамантана.

<sup>7</sup> Н $\beta$  — молекулярный цеолитный катализатор водородного типа с кристаллической  $\beta$ -структурой, представляющей собой микропористый кристаллический алюмосиликат с трехмерной системой пор, пересекающиеся каналы которых образованы 12-членными кольцами диаметром 0.67 нм.

<sup>8</sup> H-ZSM-5 представляет собой H-форму или протонный тип цеолита ZSM-5 (см. далее).

<sup>9</sup> Al-MCM-41 относится к семейству мезопористых молекулярных сит ExxonMobil M41S.

<sup>10</sup> KIT-6 представляет собой высококачественное молекулярное сито из мезопористого кремнезема, доступное в компании ACS Material (США). KIT-6 имеет бинепрерывную кубическую мезоструктуру с симметрией Ia3d и взаимопроницающую цилиндрическую систему пор.

<sup>11</sup> Со/НУ — кобальтовый катализатор, нанесенный на молекулярный цеолитный катализатор водородного типа с кристаллической структурой Y-типа.

<sup>12</sup> Al-KIT-6 — алюминийзамещенный мезопористый материал KIT-6.

<sup>13</sup> MCM-48 (Mobil Composition of Matter No. 48) представляет собой мезопористый материал с иерархической структурой с трехмерной кубической структурой пор из семейства силикатных и алюмосиликатных твердых веществ, которые были впервые разработаны исследователями Mobil Oil Corporation (США) и могут использоваться в качестве катализаторов или носителей катализаторов.



при комнатной температуре в атмосфере азота. Селективность олигомеров превышает 95%, из них 79% – димеры НБН и 21% – тримеры. В аналогичных условиях для цеолита Н $\beta$  селективность по димерам НБН снижается до 70%.

В [125] изучено влияние пористой структуры цеолитов и условий проведения реакции на селективность димеризации НБН. Показано, что в среде хлоралканов в аргоне конверсия НБН достигает 100%, а селективность по димерам составляет 90% в присутствии цеолитов HZSM-12<sup>17</sup> и Н $\beta$ .

При использовании ZSM-5<sup>18</sup> конверсия НБН составила 5%, что объясняется более низкой концентрацией «сильных» кислотных участков и узким размером пор цеолита. Диаметр прямого канала в HZSM-12 составляет 0.56–0.67 нм, тогда как для ZSM-5 это значение равно 0.51–0.56 нм. Поэтому на ZSM-5 практически не образуются громоздкие димеры НБН; на них образуются только более мелкие продукты изомеризации, в частности, КЦ, однако механизм его получения не описан.

Сообщается также о возможности применения аморфных мезопористых алюмосиликатов ASM-40<sup>19</sup> в этой реакции [126]. НБН селективно превращается в димеры 19–22, КЦ и часть тримеров с выходами 40%, 24% и 31% соответственно. На гетерогенных катализаторах, таких как цеолит и аморфный мезопористый алюмосиликат, димеры 19–22 являются основными компонентами продуктов. Возможность повторного использования, стабильность и каталитическая активность цеолитных катализаторов выше, чем у металлокомплексов. В частности, в условиях катализа цеолитами ZSM-12<sup>20</sup> и Н $\beta$  выход димеров НБН превышает 90% в течение одного часа, что отвечает требованиям зеленой химии и промышленной экономики. Однако эти гетерогенные катализаторы чувствительны к воде и кислородсодержащим соединениям. Актуальной задачей в настоящий момент является повышение их устойчивости к кислороду.

В работе [127] авторы осуществили димеризацию НБН на цеолитах с кислотными центрами.

<sup>17</sup> HZSM-12 — молекулярный цеолитный катализатор водородного типа, представляет собой богатый кремнеземом цеолит с одномерной 12-членной системой кольцевых каналов и раскрытием пор  $5.7 \times 6.1 \text{ \AA}$ , что несколько больше, чем у ZSM-5 (см. далее).

<sup>18</sup> ZSM-5 — Zeolite Socony Mobil-5, запатентованный компанией Mobil в 1975 году с химической формулой  $\text{Na}_n\text{Al}_n\text{Si}_{96-n}\text{O}_{192} \cdot 16\text{H}_2\text{O}$  ( $0 < n < 27$ ).

<sup>19</sup> ASM-40 — мезопористый алюмосиликаты с атомарным соотношением Si/Al = 40.

<sup>20</sup> ZSM-12 — богатый кремнеземом цеолит с одномерной 12-членной системой кольцевых каналов и раскрытием пор  $5.7 \times 6.1 \text{ \AA}$ , что несколько больше, чем у ZSM-5.

Было исследовано влияние структуры кислотных свойств цеолитов на каталитические свойства и селективность димерных продуктов. Результаты свидетельствуют, что на первом этапе происходит изомеризация НБН с получением изомерного продукта 32 (нортрициклен), который затем превращается в димеры 19–22. Среди кислотных цеолитов Н $\beta$ -25<sup>21</sup> демонстрирует наилучшие показатели по конверсии НБН и селективности димеров благодаря синергетическому эффекту соответствующего соотношения кислотных центров Бренстеда и Льюиса (В/Л) и подходящего размера пор. В оптимальных условиях реакции (140 °С, 8 ч, Н $\beta$ -25) была достигнута конверсия НБН 99.5%, а селективность по димерам составила 72.9%.

Следует отметить, что с помощью димеризации НБН трудно селективно синтезировать [2+2]-циклодимеры. С другой стороны, димеризация НБН в присутствии комплексов вольфрама или цеолитов Н-типа может приводит к четырем стереоизомерам 19–22, содержащим структуру бис-2,2'-норборнилидена, которые также могут быть использованы в качестве добавки для топлив с высокой энергетической плотностью. Таким образом, можно сделать вывод, что имеющиеся на сегодняшний момент модифицированные кислотные цеолитные системы дают возможность сохранить норборненовую структуру в ходе гетерогенно-каталитической димеризации НБН.

Гетерогенно-каталитические системы для реакций димеризации НБН и НБД-производных, а также их сравнительные характеристики представлены в табл. 3.

Анализируя данные табл. 2 и табл. 3 можно заметить, что в настоящее время удается эффективно синтезировать только часть структурных димеров. Учитывая существенные различия в свойствах различных стереоизомеров, контролируемый синтез более чистых пространственных димеров на основе сочетания экспериментальных и теоретических методов имеет широкие исследовательские перспективы. В целях более индустриально ориентированного практического применения исследования каталитических систем для данных процессов постепенно перешли от гомогенных металлокомплексов к гетерогенным катализаторам. Для димеризации НБД каталитическая производительность гетерогенных катализаторов значительно ниже, чем, у уже ставших классическими, металлокомплексных систем. С другой стороны, применение

<sup>21</sup> Н $\beta$ -25 — это молекулярный цеолитный катализатор водородного типа Н $\beta$  с каркасным соотношением Si/Al = 25.



Таблица 3. Гетерогенные катализаторы димеризации НБН и НБД  
 Table 3. Heterogeneous catalysts of NBN and NBD dimerization







Димеризация НБД NBD dimerization							
Катализатор Catalyst	Конверсия, % Conversion, %	Основной продукт Main product	TON*	Селективность, % Selectivity, %	T, °C**	Время реакции, ч Reaction time, h	Ссылка Link
5% Rh/C	90	 7	–	65	90	23	[108]
0.3% Rh/Na-pentasil (33.3)	16.8	 9	–	82	130	1	[110]
0.3% Rh/Na-TsVM	16.9	 9	–	82.5	130	1	[110]
Ni/(C <sub>8</sub> H <sub>10</sub> P) <sub>n</sub>	99	–	1500	95/10	–	40–50	[113, 114]
Pd-0.5PEG2000/DMSNs	95–100	 8	–	90–93.6	110	3	[115]
HY	~68	 8	–	~42	250	12	[116, 117, 120]
Hβ	~70	 8	–	~36	250	12	[116, 117, 120]

Таблица 3. Продолжение  
Table 3. Continued

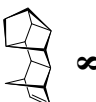

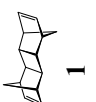
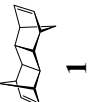
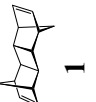
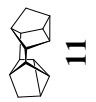
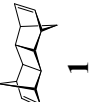

Димеризация НБД NBD dimerization							
Катализатор Catalyst	Конверсия, % Conversion, %	Основной продукт Main product	TON*	Селективность, % Selectivity, %	T, °C**	Время реакции, ч Reaction time, h	Ссылка Link
HZSM-5	~63	 <b>8</b>	–	~33	250	12	[116, 117, 120]
Al-MCM-41	~69	 <b>8</b>	–	~30	250	12	[116, 117, 120]
HУ	~38	 <b>1</b>	–	~58	250	8	[118]
Co/HУ	~59	 <b>1</b>	–	~50	250	8	[118]
Al-KIT-6	44.7	 <b>1</b>	–	58	250	6	[119]
Co-Ni/Al-MCM-41	~92	 <b>11</b>	–	~90	200	9	[121]
Cr/SiO <sub>2</sub>	85	 <b>1</b>	2000	~76	60	3	[122]

Таблица 3. Окончание  
Table 3. Continued

Димеризация НБН NBN dimerization							
Катализатор Catalyst	Конверсия, % Conversion, %	Основной продукт Main product	TON*	Селективность, % Selectivity, %	T, °C**	Время реакции, ч Reaction time, h	Ссылка Link
CrO <sub>3</sub> /SiO <sub>2</sub>	85	 23	100	90	95	14	[122]
ZSM, MCM-22, PSH-3, SSZ-25	81	19-25	–	7	75–250	19.1–25.9	[122]
Hβ HZSM-12	97–100	19-22	–	~57 89–93	80	1	[124, 125]
ASM-40	98	19-22	–	41	60	5	[126]
Hβ-25	99.5	19-22	–	72.9	140	8	[127]

\* TON – Количество каталитических циклов / Turnover number

\*\* Температура проведения процесса / Temperature of the process

цеолитов Hβ и HZSM-12 в димеризации НБН уже показало большой успех. Интересно, что крошечная разница в структуре между НБД и НБН приводит к совершенно различному протеканию процесса димеризации. Стоит отметить прогресс в области создания гетерогенизированных каталитических систем, позволяющий проводить получение димеров с селективностью, близкой к гомогенным системам. Однако большинство работ по гетерогенной димеризации НБН и НБД не описывает такие важные параметры как [67]: реальное строение катализатора, его технологические параметры, возможности его рециклизации, скорость работы, а также важный аспект при иммобилизации металлокомплексов – проблемы лингвиста активных частиц, зачастую меняющих механизм процесса, а также загрязнение продуктов металлическими частицами. [128–131]. В будущем разработка нового типа эффективного гетерогенного катализатора или улучшение характеристик рециркуляции комплексов металлов для димеризации НБД является актуальной задачей, при этом важно не забывать исследовать соответствующий механизм работы катализатора.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В последние годы значительно вырос интерес к соединениям, содержащим норборненовые и норборнадиеновые фрагменты. Сферы их использования в областях получения как напряженных низкомолекулярных химически активных субстратов, так и новых полимерных материалов постоянно расширяются. Для оптимального и масштабного решения поставленных задач необходимы доступные, надежные и технологичные способы селективного синтеза норборненовых мономеров с использованием гетерогенных катализаторов, позволяющих осуществлять процессы с сохранением напряженной норборнановой структуры.

Анализ современного состояния данной проблемы показывает, что в этом направлении сделаны только первые шаги, и исследователям придется преодолеть немало проблем как теоретического, так и экспериментального характера. Тем не менее, на этом пути уже достигнуты определенные успехи. В ряде процессов удастся не только сохранить напряженный карбоциклический каркас, но и нащупать пути управления регио- и стерео-селективностью реакции. Иногда применение гетерогенных катализаторов и вовсе дает уникальный эффект, позволяя направить процесс в совершенно новое русло.

Активность и селективность гетерогенных катализаторов в реакциях с участием НБД пока значительно ниже, чем в гомогенных системах. Повышение производительности и рециркуляции катализатора по-прежнему требует дальнейшего изучения. Стратегическими направлениями могут стать проектирование и разработка новых типов гетерогенных катализаторов, иммобилизация комплексов переходных металлов, применение новых типов носителей и модификаторов поверхности для качественного закрепления активных центров. Потребуется изучить и использовать явление синергизма, позволяющее согласованно прогнозировать и подбирать оптимальные условия применительно к субстратам и продуктам заданного строения. В том числе учитывать возможность личинга активных компонентов с поверхности носителей в ходе реакции и иные, неблагоприятные с технологической точки зрения, превращения катализаторов в ходе их работы с целью оптимизации проведения реакции в реакторах непрерывного действия.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ / REFERENCES

1. Флид В.Р., Грингольц М.Л., Шамсиев Р.С., Финкельштейн Е.Ш. Норборнен, норборнадиен и их производные – перспективные полупродукты для органического синтеза и получения полимерных материалов. *Успехи химии*. 218;87(12):1169–1205.  
[Flid V.R., Gringolts M.L., Shamsiev R.S., Finkelshtein E.S. Norbornene, norbornadiene and their derivatives: promising semi-products for organic synthesis and production of polymeric materials. *Russ. Chem. Rev.* 2018;87(12):1169–1205. <https://doi.org/10.1070/RCR4834>]
2. Gusevskaya E.V., Jiménez-Pinto J., Börner A. Hydroformylation in the Realm of Scents. *ChemCatChem*. 2014;6(2):382–411. <https://doi.org/10.1002/cctc.201300474>
3. González A.G., Barrera J.B. Chemistry and Sources of Mono- and Bicyclic Sesquiterpenes from *Ferula* Species. In: Herz W., Kirby G.W., Moore R.E., Steglich W., Tamm C. (Eds.). *Fortschritte der Chemie organischer Naturstoffe / Progress in the Chemistry of Organic Natural Products*. Vienna: Springer; 1995. V. 64. P. 1–92. [https://doi.org/10.1007/978-3-7091-9337-2\\_1](https://doi.org/10.1007/978-3-7091-9337-2_1)
4. Mane J., Clinet I., Muratore A., Clinet J.-C., Chantot J.-J. *New aldehydes with norbornane structures, their preparation and use in perfume making*: Pat. EP2112132A1. Publ. 28.10.2009.
5. Buchbauer G., Stappen I., Pretterklieber C., Wolschann P. Structure–activity relationships of sandalwood odorants: synthesis and odor of tricyclo  $\beta$ -santalol. *Eur. J. Med. Chem.* 2004;39(12):1039–1046. <https://doi.org/10.1016/j.ejmech.2004.09.014>

## Вклад авторов

**С.А. Дураков** – анализ литературных источников, концептуализация идеи обзора, систематизация публикаций, написание текста обзора;

**А.А. Колобов** – поиск публикаций по теме обзора, техническое редактирование, оформление библиографии и иллюстративных материалов;

**В.Р. Флид** – концептуализация материалов, написание и научное редактирование обзора, критический пересмотр с внесением ценного интеллектуального содержания.

## Authors' contributions

**Sergey A. Durakov** – analysis of literary sources, conceptualization of the review idea, systematization of scientific publications, and writing the text of the review;

**Alexey A. Kolobov** – search for publications on the review topic, technical and bibliography editing, and design of illustrative materials;

**Vitaly R. Flid** – conceptualization of review materials, scientific editing, critical revision with the addition of valuable intellectual content.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

The authors declare no conflicts of interest.

6. Monti H., Corriol C., Bertrand M. Synthese stereoselective DU ( $\pm$ )- $\beta$ -santalol. *Tetrahedron Lett.* 1982;23(52):5539–5540. [https://doi.org/10.1016/S0040-4039\(00\)85888-8](https://doi.org/10.1016/S0040-4039(00)85888-8)

7. Corey E.J., Shibasaki M., Nicolaou K.C., Malmsten C.L., Samuelsson B. Simple, stereocontrolled total synthesis of a biologically active analog of the prostaglandin endoperoxides (PGH<sub>2</sub>, PGG<sub>2</sub>). *Tetrahedron Lett.* 1976;(10):737–740. [https://doi.org/10.1016/s0040-4039\(00\)77938-x](https://doi.org/10.1016/s0040-4039(00)77938-x)

8. Lee M., Ikeda I., Kawabe T., Mori S., Kanematsu K. Enantioselective Total Synthesis of *cis*-Triketonin B. *J. Org. Chem.* 1996;61(10):3406–3416. <https://doi.org/10.1021/jo951767q>

9. Hajiyeva G.E. Biologically Active Norbornene Derivatives: Synthesis of Bicyclo[2.2.1]heptene Mannich Bases. *Chemistry for Sustainable Development*. 2021;29(4):391–410. <https://doi.org/10.15372/CSD2021317>

10. Songstad D.D., Duncan D.R., Widholm J.M. Effect of l-aminocyclopropane-l-carboxylic acid, silver nitrate, and norbornadiene on plant regeneration from maize callus cultures. *Plant Cell Reports*. 1988;7(4):262–265. <https://doi.org/10.1007/bf00272538>

11. Brar M.S., Moore M.J., Al-Khayri J.M., Morelock T.E., Anderson E.J. Ethylene inhibitors promote *in vitro* regeneration of cowpea (*Vigna Unguiculata* L.). *In Vitro Cell. Dev. Biol.-Plant*. 1999;35(3):222–225. <https://doi.org/10.1007/s11627-999-0082-1>

12. Brooks G.T. Chlorinated Insecticides: Technology and Application. V. 1. CRC Press; 2017. 249 p. <https://doi.org/10.1201/9781315150390>

13. Tanaka R., Kamei I., Cai Z., Nakayama Y., Shiono T. Ethylene-Propylene Copolymerization Behavior of *ansa*-Dimethylsilylene(fluorenyl)(amido)dimethyltitanium Complex: Application to Ethylene-Propylene-Diene or Ethylene-Propylene-Norbornene Terpolymers. *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* 2015;53(5):685–691. <https://doi.org/10.1002/pola.27494>
14. Касьян Л.И. Стереохимические аспекты эпексидирования замещенных норборненов и сопровождающие эту реакцию внутримолекулярные превращения. *Успехи химии.* 1998;67(4):299–316.  
[Kasyan L.I. Epoxidation of substituted norbornenes. Stereochemical aspects and accompanying intramolecular transformations. *Russ. Chem. Rev.* 1998;67(4):263–278. <https://doi.org/10.1070/RC1998v067n04ABEH000355>]
15. Финкельштейн Е.Ш., Бермешев М.В., Грингольц М.Л., Стараникова Л.Э., Ямпольский Ю.П. Замещенные полинорборнены – перспективные материалы для газоразделительных мембран. *Успехи химии.* 2011;80(4):362–383.  
[Finkelshtein E.Sh., *et al.* Substituted polynorbornenes as promising materials for gas separation membranes. *Russ. Chem. Rev.* 2011;80(4):341–361. <https://doi.org/10.1070/RC2011v080n04ABEH004203>]
16. Fonseca L.R., Silva Sa J.L., Carvalho V.P., Lima-Neto B.S. Cross-link in norbornadiene-based polymers from ring-opening metathesis polymerization with pyrrolidine-based Ru complex. *Polym. Bull.* 2018;75(8):3705–3721. <https://doi.org/10.1007/s00289-017-2236-3>
17. Ono Y., Kawashima N., Kudo H., Nishikubo T., Nagai T. Synthesis of new photoresponsive polyesters containing norbornadiene moieties by the ring-opening copolymerization of donor-acceptor norbornadiene dicarboxylic acid anhydride with donor-acceptor norbornadiene dicarboxylic acid monoglycidyl ester derivatives. *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* 2005;43(19):4412–4421. <https://doi.org/10.1002/pola.20911>
18. Tsubata A., Uchiyama T., Kameyama A., Nishikubo T. Synthesis of Poly(ester-amide)s Containing Norbornadiene (NBD) Residues by the Polyaddition of NBD Dicarboxylic Acid Derivatives with Bis(epoxide)s and Their Photochemical Properties. *Macromolecules.* 1997;30(19):5649–5654. <https://doi.org/10.1021/ma970431a>
19. Yalcinkaya E.E., Balcan M., Güler C. Synthesis, characterization and dielectric properties of polynorbornadiene-clay nanocomposites by ROMP using intercalated Ruthenium catalyst. *Mater. Chem. Phys.* 2013;143(1):380–386. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2013.09.014>
20. Alentiev D.A., Bermeshev M.V. Design and Synthesis of Porous Organic Polymeric Materials from Norbornene Derivatives. *Polym. Rev.* 2022;62(2):400–437. <https://doi.org/10.1080/15583724.2021.1933026>
21. Alentiev D.A., Dzhaparidze D.M., Gavrilova N.N., Shantarovich V.P., Kiseleva E.V., Topchiy M.A., *et al.* Microporous Materials Based on Norbornadiene-Based Cross-Linked Polymers. *Polymers.* 2018;10(12):1382. <https://doi.org/10.3390/polym10121382>
22. Aladyshev A.M., Klyamkina A.N., Nedrezova P.M., Kiseleva E.V. Synthesis of Ethylene-Propylene-Diene Terpolymers and Their Heterophase Compositions with Polypropylene in the Presence of Metalocene Catalytic Systems. *Russ. J. Phys. Chem. B.* 2020;14(4):691–696. <https://doi.org/10.1134/S1990793120040028>
23. Sveinbjornsson B.R., Weitekamp R.A., Miyake G.M., Xia Y., Atwater H.A., Grubbs R.H. Rapid self-assembly of brush block copolymers to photonic crystals. *Proceedings of the National Academy of Sciences (PNAS).* 2012;109(36):14332–14336. <https://doi.org/10.1073/pnas.1213055109>
24. Grubbs R.H., Miyake G.M., Weitekamp R., Piunova V. *Chiral polymers for the self-assembly of photonic crystals*: Pat. US9575212-B2. Publ. 21.02.2017.
25. Wang Z., Chan C.L.C., Zhao T.H., Parker R.M., Vignolini S. Recent Advances in Block Copolymer Self-Assembly for the Fabrication of Photonic Films and Pigments. *Adv. Optical Mater.* 2021;9(21):2100519. <https://doi.org/10.1002/adom.202100519>
26. Kudo H., Yamamoto M., Nishikubo T., Moriya O. Novel Materials for Large Change in Refractive Index: Synthesis and Photochemical Reaction of the Ladderlike Poly(silsequioxane) Containing Norbornadiene, Azobenzene, and Anthracene Groups in the Side Chains. *Macromolecules.* 2006;39(5):1759–1765. <https://doi.org/10.1021/ma052147m>
27. Kato Y., Muta H., Takahashi S., Horie K., Nagai T. Large Photoinduced Refractive Index Change of Polymer Films Containing and Bearing Norbornadiene Groups and Its Application to Submicron-Scale Refractive-Index Patterning. *Polym. J.* 2001;33(11):868–873. <https://doi.org/10.1295/polymj.33.868>
28. Philippopoulos C., Economou D., Economou C., Marangozis J. Norbornadiene-quadracyclane system in the photochemical conversion and storage of solar energy. *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.* 1983;22(4):627–633. <https://doi.org/10.1021/i300012a021>
29. Брень В.А., Дубоносов А.Д., Минкин В.И., Черноиванов В.А. Норборнадиен-квадрициклан — эффективная молекулярная система аккумуляирования солнечной энергии. *Успехи химии.* 1991;60(5):913–948.  
[Bren' V.A., *et al.* Norbornadiene–quadracyclane — an effective molecular system for the storage of solar energy. *Russ. Chem. Rev.* 1991;60(5):451–469. <https://doi.org/10.1070/RC1991v060n05ABEH001088>]
30. Дубоносов А.Д., Брень В.А., Черноиванов В.А. Норборнадиен-квадрициклан – абиотическая система для аккумуляирования солнечной энергии. *Успехи химии.* 2002;71(11):1040–1050.  
[Dubonosov A.D., *et al.* Norbornadiene–quadracyclane as an abiotic system for the storage of solar energy. *Russ. Chem. Rev.* 2002;71(11):917–927. <https://doi.org/10.1070/RC2002v-071n11ABEH000745>]
31. Jevric M., Petersen A.U., Manso M., Singh S.K., Wang Z., Dreos A., *et al.* Norbornadiene-Based Photoswitches with Exceptional Combination of Solar Spectrum Match and Long-Term Energy Storage. *Chem. Eur. J.* 2018;24(49):12767–12772. <https://doi.org/10.1002/chem.201802932>
32. Manso M., Petersen A.U., Wang Z., Erhart P., Nielsen M.B., Moth-Poulsen K. Molecular solar thermal energy storage in photoswitch oligomers increases energy densities and storage times. *Nat. Commun.* 2018;9(1):1945. <https://doi.org/10.1038/s41467-018-04230-8>
33. Wang Z., Roffey A., Losantos R., Lennartson A., Jevric M., Petersen A.U., *et al.* Macroscopic heat release in a molecular solar thermal energy storage system. *Energy Environ. Sci.* 2019;12(1):187–193. <https://doi.org/10.1039/C8EE01011K>
34. Dreos A., Wang Z., Udmark J., Ström A., Erhart P., Börjesson K., *et al.* Liquid Norbornadiene Photoswitches for Solar Energy Storage. *Adv. Energy Mater.* 2018;8(18):1703401. <https://doi.org/10.1002/aenm.201703401>



35. Большаков Г.Ф. Химия и технология компонентов жидкого ракетного топлива. Л: Химия; 1983. 318 с.
- [Bol'shakov G.F. *Khimiya i tekhnologiya komponentov zhidkogo raketnogo topliva (Chemistry and technology of liquid propellant components)*. Leningrad: Khimiya; 1983. 318 p. (in Russ.)]
36. Norton R.V., Fisher D.H., Graham G.M., Frank P.J. *Method for preparing high density liquid hydrocarbon fuels*: Pat. US-4355194-A. Publ. 19.10.1982.
37. Burns L.D. *Motor fuel*: Pat. US-4387257-A. Publ. 07.06.1983.
38. Lun P., Qiang D., Xiutianfeng E., Genkuo N., Xiangwen Z., Jijun Z. Synthesis Chemistry of High-Density Fuels for Aviation and Aerospace Propulsion. *Prog. Chem.* 2015;27(11):1531–1541. <https://doi.org/10.7536/PC150531>
39. Kim J., Shim B., Lee G., Han J., Jeon J.-K. Synthesis of High-energy-density Fuel through Dimerization of Bicyclo[2.2.1]hepta-2,5-diene over Co/HY Catalyst. *Appl. Chem. Eng.* 2018;29(2):185–190. <https://doi.org/10.14478/ace.2017.1116>
40. Norton R.V., Fisher D.H. *High density fuel compositions*: Pat. US-4286109-A. Publ. 25.08.1981.
41. Kim J., Shim B., Lee G., Han J., Kim J.M., Jeon J.-K. Synthesis of high-energy-density fuel over mesoporous aluminosilicate catalysts. *Catal. Today.* 2018;303:71–76. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2017.08.024>
42. Burdette G.W. *Liquid hydrocarbon air breather fuel*: Pat. US-441074-A. Publ. 18.10.1983.
43. Zou J.-J., Zhang X., Pan L. *High-Energy-Density Fuels for Advanced Propulsion: Design and Synthesis*. 1st ed. Wiley-VCH; 2020. 512 p.
44. Zhang C., Zhang X., Zou J., Li G. Catalytic dimerization of norbornadiene and norbornene into hydrocarbons with multiple bridge rings for potential high-density fuels. *Coord. Chem. Rev.* 2021;436:213779. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2021.213779>
45. Zarezin D.P., Rudakova M.A., Shorunov S.V., Sultanova M.U., Samoilov V.O., Maximov A.L., et al. Design and preparation of liquid polycyclic norbornanes as potential high performance fuels for aerospace propulsion. *Fuel Processing Technology.* 2022;225(3):107056. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2021.107056>
46. Shi C., Xu J., Pan L., Zhang X., Zou J.-J. Perspective on synthesis of high-energy-density fuels: From petroleum to coal-based pathway. *Chin. J. Chem. Eng.* 2021;35(3):83–91. <https://doi.org/10.1016/j.cjche.2021.05.004>
47. Zhang X., Pan L., Wang L., Zou J.-J. Review on synthesis and properties of high-energy-density liquid fuels: Hydrocarbons, nanofluids and energetic ionic liquids. *Chem. Eng. Sci.* 2018;180:95–125. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2017.11.044>
48. Смагин В.М., Иоффе А.Э., Григорьев А.А., Стрельчик Б.С., Ермолаева Е.М., Сиротина И.Г. Получение норборнадиена важного полупродукта органического синтеза. *Химическая промышленность*. 1983;4:198–201.
- [Smagin V.M., Ioffe A.E., Grigor'ev A.A., Strel'chik B.S., Ermolaeva E.M., Sirotina I.G. Preparation of norbornadiene, an important intermediate in organic synthesis. *Khimicheskaya promyshlennost' = Industry & Chemistry*. 1983;4:198–201 (in Russ.)]
49. Стрельчик Б.С., Смагин В.М., Черных С.П., Темкин О.Н., Стычинский Г.Ф., Беленький В.М. Способ получения норборнадиена: пат. 2228324С1 РФ. Заявка № 2002125524/04А; заявл. 25.09.2002; опубли. 10.05.2004.
- [Strel'chik B.S., Smagin V.M., Chernykh S.P., Temkin O.N., Stychinskii G.F., Belen'kii V.M. *Norbornadiene preparation method*: RF Pat. RU2228324C1. Publ. 10.05.2004. (in Russ.)]
50. Iaccino L.L., Lemoine R.O.V. *Processes and systems for converting hydrocarbons to cyclopentadiene*: Pat. WO2017078892A1. Publ. 11.05.2017.
51. Ахмедьянова Р.А., Милославский Д.Г. Получение циклопентадиена-1,3 из пиролизных фракций, содержащих дициклопентадиен. *Вестник технологического университета*. 2016;19(23):33–34.
- [Akhmed'yanova R.A., Miloslavskii D.G. Obtaining cyclopentadiene-1,3 from pyrolysis fractions containing dicyclopentadiene. *Vestnik tekhnologicheskogo universiteta = Bulletin of the Technological University*. 2016;19(23):33–34 (in Russ.)]
52. Лиакумович А.Г., Седова С.Н., Деев А.В., Магсумов И.А., Ерхов А.В., Черезова Е.Н. Изучение особенностей стадии ректификации дициклопентадиена в смеси производственных потоков нефтехимического и коксохимического сырья при его выделении. *Нефтепереработка и нефтехимия. Научно-технические достижения и передовой опыт*. 2010;(12):30–33.
- [Liakumovich A.G., Sedova S.N., Deev A.V., Magsumov I.A., Erkhov A.V., Cherezova E.N. Study of features of a stage of dicyclopentadiene rectification in a mix of industrial streams of petrochemical and coke-chemical raw materials at its excretion. *Neftepererabotka i neftekhimiya. Nauchno-tekhnicheskie dostizheniya i peredovoi opyt = Oil Processing and Petrochemistry*. 2010;(12):30–33 (in Russ.)]
53. Muldoon J.A., Harvey B.G. Bio-Based Cycloalkanes: The Missing Link to High-Performance Sustainable Jet Fuels. *ChemSusChem*. 2020;13(22):5777–5807. <https://doi.org/10.1002/cssc.202001641>
54. Harvey B.G. *Cyclopentadiene fuels*: Pat. US-11078139-B1. 2021.
55. Дураков С.А., Шамсиев Р.С., Флид В.Р., Гехман А.Е. О механизме гидридного переноса в реакции каталитического аллилирования норборнадиена аллилформиадом. *Известия Академии наук. Серия химическая*. 2018;67(12):2234–2240.
- [Durakov S.A., Shamsiev R.S., Flid V.R., Gekhman A.E. Hydride transfer mechanism in the catalytic allylation of norbornadiene with allyl formate. *Russ. Chem. Bull.* 2018;67(12):2234–2240. <https://doi.org/10.1007/s11172-018-2361-7>
56. Дураков С.А., Шамсиев Р.С., Флид В.Р., Гехман А.Е. О механизме гидридного переноса в реакции каталитического аллилирования норборнадиена аллилформиадом. *Кинетика и катализ*. 2019;60(3):275–279.
- [Durakov S.A., Shamsiev R.S., Flid V.R., Gekhman A.E. Isotope Effect in Catalytic Hydroallylation of Norbornadiene by Allyl Formate. *Kinet. Catal.* 2019;60(3):245–249. <https://doi.org/10.1134/S0023158419030042>
57. Дураков С.А., Мельников П.В., Марцинкевич Е.М., Смирнова А.А., Шамсиев Р.С., Флид В.Р. Эффект растворителя в палладий-катализируемом аллилировании норборнадиена. *Известия Академии наук. Серия химическая*. 2021;70(1):113–121.
- [Durakov S.A., Melnikov P.V., Martsinkevich E.M., Smirnova A.A., Shamsiev R.S., Flid V.R. Solvent effect in palladium-catalyzed allylation of norbornadiene. *Russ. Chem. Bull.* 2021;70(1):113–121. <https://doi.org/10.1007/s11172-021-3064-z>

58. Эфрос И.Е., Дмитриев Д.В., Флид В.Р. Каталитические синтезы полициклических соединений на основе норборнадиена в присутствии никелевых катализаторов. VII. проблемы регио- и стереоселективности в процессах циклоприсоединения активированных олефинов к норборнадиену. *Кинетика и катализ*. 2010;51(3):391–395.
- [Efros I.E., Dmitriev D.V., Flid V.R. Catalytic Syntheses of Polycyclic Compounds Based on Norbornadiene in the Presence of Nickel Catalysts. *Kinet. Catal.* 2010;51(3):370–374. <https://doi.org/10.1134/S0023158410030079>]
59. García-López J.A., Frutos-Pedreño R., Bautista D., Saura-Llamas I., Vicente J. Norbornadiene as a Building Block for the Synthesis of Linked Benzazocinones and Benzazocinium Salts through Tetranuclear Carbopalladated Intermediates. *Organometallics*. 2017;36(2):372–383. <https://doi.org/10.1021/acs.organomet.6b00795>
60. Егизарян К.Т., Шамсиев Р.С., Флид В.Р. Квантово-химическое исследование реакции окислительного присоединения аллилкарбоксилатов к комплексам Ni(0) и Pd(0). *Тонкие Химические Технологии*. 2019;14(6):56–65.
- [Egizaryan K.T., Shamsiev R.S., Flid V.R. Quantum chemical investigation of the oxidative addition reaction of allyl carboxylates to Ni(0) and Pd(0) complexes. *Fine Chem. Technol.* 2019;14(6):56–65. <https://doi.org/10.32362/2410-6593-2019-14-6-56-65>]
61. Шамсиев Р.С., Флид В.Р. Квантово-химическое исследование механизма каталитического [2+2+2]-циклоприсоединения сложных эфиров акриловой кислоты к норборнадиену в присутствии комплексов никеля(0). *Известия Академии наук. Серия химическая*. 2013;62(11):2301–2305.
- [Shamsiev R.S., Flid V.R. Quantum chemical study of the mechanism of catalytic [2+2+2] cycloaddition of acrylic acid esters to norbornadiene in the presence of nickel(0) complexes. *Russ. Chem. Bull.* 2013;62(11):2301–2305. <https://doi.org/10.1007/s11172-013-0333-5>]
62. Шамсиев Р.С., Дробышев А.В., Флид В.Р. Квантово-химическое исследование механизма каталитической димеризации норборнадиена в присутствии гидридного комплекса Ni(I). *Журнал органической химии*. 2013;49(3):358–362.
- [Shamsiev R.S., Drobyshev A.V., Flid V.R. Quantum-chemical study on the mechanism of catalytic dimerization of norbornadiene in the presence of hydride nickel(I) complex. *Russ. J. Organ. Chem.* 2013;49(3):345–349. <https://doi.org/10.1134/S1070428013030056>]
63. Siadati S.A., Nami N., Zardoost M.R. A DFT Study of Solvent Effects on the Cycloaddition of Norbornadiene and 3,4-Dihydroisoquinoline-N-Oxide. *Progress in Reaction Kinetics and Mechanism*. 2011;36(3):252–258. <https://doi.org/10.3184/146867811X13095326582455>
64. Kuisma M.J., Lundin A.M., Moth-Poulsen K., Hyldgaard P., Erhart P. Comparative Ab-Initio Study of Substituted Norbornadiene-Quadracyclane Compounds for Solar Thermal Storage. *J. Phys. Chem. C*. 2016;120(7):3635–3645. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.5b11489>
65. Atta-Kumi J., Pipim G.B., Tia R., Adei E. Investigating the site-, regio-, and stereo-selectivities of the reactions between organic azide and 7-heteronorbornadiene: a DFT mechanistic study. *J. Mol. Model.* 2021;27(9):248. <https://doi.org/10.1007/s00894-021-04857-3>
66. Friend C.M., Xu B. Heterogeneous Catalysis: A Central Science for a Sustainable Future. *Acc. Chem. Res.* 2017;50(3):517–521. <https://doi.org/10.1021/acs.accounts.6b00510>
67. Hübner S., de Vries J.G., Farina V. Why Does Industry Not Use Immobilized Transition Metal Complexes as Catalysts? *Adv. Synth. Catal.* 2016;358(1):3–25. <https://doi.org/10.1002/adsc.201500846>
68. Hu X., Yip A.C.K. Heterogeneous Catalysis: Enabling a Sustainable Future. *Front. Catal.* 2021;1:667675. <https://doi.org/10.3389/fctls.2021.667675>
69. Vogt C., Weckhuysen B.M. The concept of active site in heterogeneous catalysis. *Nat. Rev. Chem.* 2022;6(2):89–111. <https://doi.org/10.1038/s41570-021-00340-y>
70. Джемилев У.М., Поподько Н.Р., Козлова Е.В. *Металлокомплексный катализ в органическом синтезе. Ациклические соединения*. М.: Химия; 1999. 647 с.
- [Dzhemilev U.M., Popod'ko N.R., Kozlova E.V. *Metallokompleksnyi kataliz v organicheskom sinteze. Aitsiklicheskie soedineniya (Metal complex catalysis in organic synthesis. Alicyclic compounds)*. Moscow: Khimiya; 1999. 647 p. (in Russ.)]
71. Фельдблюм В.Ш. *Синтез и применение непредельных циклических углеводородов*. М.: Химия; 1982. 208 с.
- [Fel'dblyum V.Sh. *Sintez i primeneniye nepredel'nykh tsiklicheskiykh uglevodorodov (Synthesis and application of unsaturated cyclic hydrocarbons)*. Moscow: Khimiya; 1982. 208 p. (in Russ.)]
72. Schrauzer G.N. On Transition Metal-Catalyzed Reactions of Norbornadiene and the Concept of  $\pi$  Complex Multicenter Processes. In: Eley D.D., Pines H., Weisz P.B. (Eds.). *Advances in Catalysis*. 1968. V. 18. P. 373–396. [https://doi.org/10.1016/S0360-0564\(08\)60431-9](https://doi.org/10.1016/S0360-0564(08)60431-9)
73. Khan R., Chen J., Fan B. Versatile Catalytic Reactions of Norbornadiene Derivatives with Alkynes. *Adv. Synth. Catal.* 2020;362(8):1564–1601. <https://doi.org/10.1002/adsc.201901494>
74. Джемилев У.М., Хуснутдинов Р.И., Толстиков Г.А. Норборнадиены в синтезе полициклических напряженных углеводородов с участием металлокомплексных катализаторов. *Успехи химии*. 1987;56(1):65–94.
- [Dzhemilev U.M., Khusnutdinov R.I., Tolstikov G.A. Norbornadienes in the Synthesis of Polycyclic Strained Hydrocarbons with Participation of Metal Complex Catalysts. *Russ. Chem. Rev.* 1987;56(1):65–94. <https://doi.org/10.1070/RC1987v056n01ABEH003255>]
75. Аникин О.В., Корнилов Д.А., Никитина Т.В., Киселев В.Д. Переменная активность реагентов со связями C=C и N=N в реакциях циклоприсоединения. *Химическая физика*. 2018;37(8):3–6.
- [Anikin O.V., Kornilov D.A., Nikitina T.V., Kiselev V.D. Variable Activity of Reagents with C=C and N=N Bonds in Cycloaddition Reactions. *Russ. J. Phys. Chem. B*. 2018;12(4):595–598. <https://doi.org/10.1134/S1990793118040176>]
76. Chen Y., Kiattansakul R., Ma B., Snyder J.K. Transition Metal-Catalyzed [4+2+2] Cycloadditions of Bicyclo[2.2.1]hepta-2,5-dienes (Norbornadienes) and Bicyclo[2.2.2]octa-2,5-dienes. *J. Org. Chem.* 2001;66(21):6932–6942. <https://doi.org/10.1021/jo010268o>
77. Bermeshev M.V., Chapala P.P. Addition polymerization of functionalized norbornenes as a powerful tool for assembling molecular moieties of new polymers with versatile properties. *Prog. Polym. Sci.* 2018;84:1–46. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2018.06.003>
78. Petrov V.A., Vasil'ev N.V. Synthetic Chemistry of Quadracyclane. *Curr. Org. Synthesis*. 2006;3(2):215–259. <http://doi.org/10.2174/157017906776819204>
79. Orrego-Hernández J., Dreos A., Moth-Poulsen K. Engineering of Norbornadiene/Quadracyclane Photoswitches for Molecular Solar Energy Storage Applications. *Acc. Chem. Res.* 2020;53(8):1478–1487. <https://doi.org/10.1021/acs.accounts.0c00235>

80. Akioka T., Inoue Y., Yanagawa A., Hiyamizu M., Takagi Y., Sugimori A. A comparative study on photocatalytic hydrogen transfer and catalytic hydrogenation of norbornadiene and quadricyclane catalyzed by  $[Rh_6(CO)_{16}]$ . *J. Mol. Catal. A: Chem.* 2003;202(1):31–39. [https://doi.org/10.1016/S1381-1169\(03\)00201-2](https://doi.org/10.1016/S1381-1169(03)00201-2)
81. Cuppoletti A., Dinnocenzo J.P., Goodman J.L., Gould I.R. Bond-Coupled Electron Transfer Reactions: Photoisomerization of Norbornadiene to Quadricyclane. *J. Phys. Chem. A.* 1999;103(51):11253–11256. <https://doi.org/10.1021/jp992884i>
82. Lahiry S., Haldar C. Use of semiconductor materials as sensitizers in a photochemical energy storage reaction, norbornadiene to quadricyclane. *Solar Energy.* 1986;37(1):71–73. [https://doi.org/10.1016/0038-092X\(86\)90109-X](https://doi.org/10.1016/0038-092X(86)90109-X)
83. Ghandi M., Rahimi A., Mashayekhi G. Triplet photosensitization of myrcene and some dienes within zeolite Y through heavy atom effect. *J. Photochem. Photobiol. A.* 2006;181(1):56–59. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2005.10.033>
84. Gu L., Liu F. Photocatalytic isomerization of norbornadiene over Y zeolites. *React. Kinet. Catal. Lett.* 2008;95(1):143–151. <https://doi.org/10.1007/s11144-008-5326-2>
85. Zou J.-J., Zhang M.-Y., Zhu B., Wang L., Zhang X., Mi Z. Isomerization of Norbornadiene to Quadricyclane Using Ti-Containing MCM-41 as Photocatalysts. *Catal. Lett.* 2008;124(1–2):139–145. <https://doi.org/10.1007/s10562-008-9441-5>
86. Zou J.-J., Liu Y., Pan L., Wang L., Zhang X. Photocatalytic isomerization of norbornadiene to quadricyclane over metal (V, Fe and Cr)-incorporated Ti-MCM-41. *Appl. Catal. B.* 2010;95(3):439–445. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2010.01.024>
87. Pan L., Zou J.-J., Zhang X., Wang L. Photoisomerization of Norbornadiene to Quadricyclane Using Transition Metal Doped  $TiO_2$ . *Ind. Eng. Chem. Res.* 2010;49(18):8526–8531. <https://doi.org/10.1021/ie100841w>
88. Zou J.-J., Pan L., Wang L., Zhang X. Photoisomerization of Norbornadiene to Quadricyclane Using Ti-Containing Photocatalysts. In: Saha S. (Ed.). *Molecular Photochemistry – Various Aspects*. 2012. P. 41–62. <https://doi.org/10.5772/26597>
89. Hirao K., Yamashita A., Yonemitsu O. Cycloreversion of acylquadricyclane to acylnorbornadiene promoted by metal oxides. *Tetrahedron Lett.* 1988;29(33):4109–4112. [https://doi.org/10.1016/S0040-4039\(00\)80429-3](https://doi.org/10.1016/S0040-4039(00)80429-3)
90. Koser G.F., Faircloth J.N. Silver(I)-promoted reactions of strained hydrocarbons. Oxidation vs. rearrangement. *J. Org. Chem.* 1976;41(3):583–585. <https://doi.org/10.1021/jo00865a048>
91. Ford J.F., Mann C.K., Vickers T.J. Monitoring the Heterogeneously Catalyzed Conversion of Quadricyclane to Norbornadiene by Raman Spectroscopy. *Appl. Spectrosc.* 1994;48(5):592–595. <https://doi.org/10.1366/0003702944924907>
92. Manassen J. Catalysis of a symmetry restricted reaction by transition metal complexes. The importance of the ligand. *J. Catal.* 1970;18(1):38–45. [https://doi.org/10.1016/0021-9517\(70\)90309-X](https://doi.org/10.1016/0021-9517(70)90309-X)
93. Miki S., Ohno T., Iwasaki H., Yoshida Z. Cobalt(II) tetraphenylporphyrin-catalyzed isomerization of electronegative substituted quadricyclanes. *Tetrahedron Lett.* 1985;26(29):3487–3490. [https://doi.org/10.1016/S0040-4039\(00\)98671-4](https://doi.org/10.1016/S0040-4039(00)98671-4)
94. Miki S., Maruyama T., Ohno T., Tohma T., Toyama S., Yoshida Z. Alumina-anchored Cobalt(II) Schiff Base Catalyst for the Isomerization of Trimethyl-dicyanoquadricyclane to the Norbornadiene. *Chem. Lett.* 1988;17(5):861–864. <https://doi.org/10.1246/cl.1988.861>
95. Wang Z., Roffey A., Losantos R., Lennartson A., Jevric M., Petersen A.U., et al. Macroscopic heat release in a molecular solar thermal energy storage system. *Energy Environ. Sci.* 2019;12(1):187–193. <https://doi.org/10.1039/C8EE01011K>
96. Кузнецова Н.А., Калия О.Л., Леонтьева С.В., Манулик О.С., Негримовский В.М., Флид В.Р., Шамсие Р.С., Южакова О.А., Яштулов Н.А. Катализатор и способ валентной изомеризации квадрициклана в норборнадиен: пат. RU 2470030 C1 РФ. Заявка № 2011146910/04; заявл. 21.11.2011; опубл. 20.11.2012. [Kuznetsova N.A., Kaliya O.L., Leont'eva S.V., Manulik O.S., Negrimovskii V.M., Flid V.R., Shamsie R.S., Yuzhakova O.A., Yashtulov N.A. *Catalyst and method for valence isomerisation of quadricyclane in norbornadiene*: RF Pat. RU 2470030 C1. Publ. 20.11.1012. (in Russ.)]
97. Флид В.Р., Леонтьева С.В., Калия О.Л., Дураков С.А. Способ проведения процесса обратимой изомеризации норборнадиена в квадрициклан: пат. RU 2618527 C1 РФ. Заявка № 2015148230; заявл. 10.11.2015; опубл. 04.05.2017. [Flid V.R., Leont'eva S.V., Kaliya O.L., Durakov S.A. *Method for carrying out the process of reversible isomerization of norbornadiene in a quadricyclane*: RF Pat. RU 2618527 C1. Publ. 04.05.2017]. (in Russ.)]
98. Roduner E. Size matters: why nanomaterials are different. *Chem. Soc. Rev.* 2006;35(7):583–592. <https://doi.org/10.1039/B502142C>
99. Pujari S.P., Scheres L., Marcelis A.T.M., Zuilhof H. Covalent surface modification of oxide surfaces. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 2014;53(25):6322–6356. <https://doi.org/10.1002/anie.201306709>
100. Luchs T., Lorenz P., Hirsch A. Efficient Cyclization of the Norbornadiene-Quadricyclane Interconversion Mediated by a Magnetic  $[Fe_3O_4-CoSalphen]$  Nanoparticle Catalyst. *ChemPhotoChem.* 2020;4(1):52–58. <https://doi.org/10.1002/cptc.201900194>
101. Lorenz P., Luchs T., Hirsch A. Molecular Solar Thermal Batteries through Combination of Magnetic Nanoparticle Catalysts and Tailored Norbornadiene Photoswitches. *Chem. Eur. J.* 2021;27(15):4993–5002. <https://doi.org/10.1002/chem.202005427>
102. Suld G., Schneider A., Myers Jr H.K.M. *Catalytic dimerization of norbornadiene to Binor-S*: Pat. US-4031150-A. Publ. 21.06.1977.
103. Warrenner R.N., Butler D.N., Golic M. The synthesis of geometric variants of rigidly-linked uracil-{spacer}-uracil and uracil-{spacer}-effector molecules using block assembly methods. *Nucleosides Nucleotides.* 1999;18(11–12):2631–2660. <https://doi.org/10.1080/07328319908044631>
104. Алентьев Д.А., Джaparидзе Д.М., Бермешев М.В., Стараникова Л.Э., Филатова М.П., Ямпольский Ю.П., Финкельштейн Е.Ш. Аддитивная сополимеризация кремнийсодержащего трициклононена с димером норборнадиена-2,5. *Высокомолекулярные соединения. Серия Б.* 2019;61(6):475–480. [Alentiev D.A., Dzhaparidze D.M., Bermeshev M.V., Starannikova L.E., Filatova M.P., Yampolskii Y.P., et al. Addition Copolymerization of Silicon-Containing Tricyclonone with 2,5-Norbornadiene Dimer. *Polym. Sci. Ser. B.* 2019;61(6):812–816. <https://doi.org/10.1134/S1560090419060022>]



105. Rosenkoetter K.E., Garrison M.D., Quintana R.L., Harvey B.G. Synthesis and Characterization of a High-Temperature Thermoset Network Derived from a Multicyclic Cage Compound Functionalized with Exocyclic Allylidene Groups. *ACS Appl. Polym. Mater.* 2019;1(10):2627–2637. <https://doi.org/10.1021/acsapm.9b00542>
106. Соломатин Д.В., Кузнецова О.П., Зверева У.Г., Рочев В.Я., Бекешев В.Г., Прут Э.В. Механизм образования тонкодисперсных резиновых порошков на основе тройных этилен-пропилен-диеновых вулканизатов. *Химическая физика.* 2016;35(7):60–70.
- [Solomatin D.V., Kuznetsova O.P., Zvereva U.G., Rochev V.Ya., Bekeshev V.G., Prut E.V. Mechanism of formation of fine rubber powder from ternary ethylene-propylene-diene vulcanizates. *Russ. J. Phys. Chem. B.* 2016;10(4):662–671. <https://doi.org/10.1134/S1990793116040102>]
107. Kettles T., Tam W. Bicyclo[2.2.1]hepta-2,5-diene (Norbornadiene). In: *e-EROS Encyclopedia of Reagents for Organic Synthesis.* 2012. <https://doi.org/10.1002/047084289X.rn01411>
108. Mrowca J.J., Katz T.J. Catalysis of a Cycloaddition Reaction by Rhodium on Carbon. *J. Am. Chem. Soc.* 1966;88(17):4012–4015. <https://doi.org/10.1021/ja00969a021>
109. Chung H.S., Chen C.S.H., Kremer R.A., Boulton J.R., Burdette G.W. Recent Developments in High-Energy Density Liquid Hydrocarbon Fuels. *Energy Fuels.* 1999;13(3):641–649. <https://doi.org/10.1021/ef980195k>
110. Гольдшлегер Н.Ф., Азбель Б.И., Исаков Я.И., Шпиро Е.С., Миначев Х.М. Циклодимеризация бицикло[2.2.1]гепта-2,5-диена в присутствии родий-цеолитных катализаторов. *Известия Академии наук. Серия химическая.* 1994;43(11):1913–1919.
- [Gol'dshleger N.F., Azbel' B.I., Isakov Ya.I., Shpiro E.S., Minachev Kh.M. Cyclodimerization of bicyclo[2.2.1]hepta-2,5-diene in the presence of rhodium-containing zeolite catalysts. *Russ. Chem. Bull.* 1994;43(11):1802–1808. <https://doi.org/10.1007/BF00696305>]
111. Azbel' B.I., Gol'Dshleger N.F., Khidekel' M.L., Sokol V.I., Porai-Koshits M.A. Cyclodimerization of bicyclo [2.2.1]hepta-2,5-diene by rhodium carboxylates. *J. Molecul. Catal.* 1987;40(1):57–63. [https://doi.org/10.1016/0304-5102\(87\)80006-8](https://doi.org/10.1016/0304-5102(87)80006-8)
112. Юффа А.Я., Лисичкин Г.В. Гетерогенные металлокомплексные катализаторы. *Успехи химии.* 1978;47(8):1414–1443.
- [Yuffa A.Y., Lisichkin G.V. Heterogeneous Metal Complex Catalysts. *Russ. Chem. Rev.* 1978;47(8): 751–766. <https://doi.org/10.1070/RC1978v047n08ABEN002258>]
113. Флид В.Р., Иванов А.В., Манулик О.С., Белов А.П. Гетерогенно-каталитическая димеризация бицикло[2.2.1]-гептадиена. *Кинетика и катализ.* 1994;35(5):774–775.
- [Flid V.R., Ivanov A.V., Manulik O.S., Belov A.P. Heterogeneous catalytic dimerization of bicyclo[2.2.1]heptadiene. *Kinetika i kataliz = Kinetics and Catalysis.* 1994;35(5):774–775 (in Russ.).]
114. Леонтьева С.В., Дмитриев Д.В., Кацман Е.А., Флид В.Р. Каталитические синтезы полициклических соединений на основе норборнадиена в присутствии комплексов никеля. V. Содимеризация норборнадиена и метилвинилкетона на гетерогенизированных никелевых катализаторах. *Кинетика и катализ.* 2006;47(4):597–601.
- [Leont'eva S.V., Dmitriev D.V., Katsman E.A., Flid V.R. Catalytic syntheses of polycyclic compounds based on norbornadiene in the presence of nickel complexes: V. Codimerization of norbornadiene and methyl vinyl ketone on heterogenized nickel catalysts. *Kinet. Catal.* 2006;47(4):580–584. <https://doi.org/10.1134/S0023158406040148>]
115. Li C., Zhang C., Liu R., Wang L., Zhang X., Li G. Heterogeneously supported active Pd(0) complex on silica mediated by PEG as efficient dimerization catalyst for the production of high energy density fuel. *Mol. Catal.* 2022;520:112170. <https://doi.org/10.1016/j.mcat.2022.112170>
116. Jeong B.H., Han J.S., Jeon J.K., Park E.S., Jeong K.H. *Method for Producing Norbornadiene Dimer Using Heterogeneous Catalyst.* Pat. KR101616071B1. Publ. 27.04.2016.
117. Jeong K., Kim J., Han J., Jeong B., Jeon J.K. Dimerization of Bicyclo[2.2.1]hepta-2,5-diene Over Various Zeolite Catalysts. *Top. Catal.* 2017;60(9–11):743–749. <https://doi.org/10.1007/s11244-017-0780-6>
118. Kim J., Shim B., Lee G., Han J., Jeon J.-K. Synthesis of High-energy-density Fuel through Dimerization of Bicyclo[2.2.1]hepta-2,5-diene over Co/HY Catalyst. *Appl. Chem. Eng.* 2018;29(2):185–190. <https://doi.org/10.14478/ACE.2017.1116>
119. Kim J., Shim B., Lee G., Han J., Kim J.M., Jeon J.-K. Synthesis of high-energy-density fuel over mesoporous aluminosilicate catalysts. *Catalysis Today.* 2018;303:71–76. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2017.08.024>
120. Jeong K., Kim J., Han J., Jeon J.-K. Synthesis of High-Energy-Density Fuel Through the Dimerization of Bicyclo[2.2.1]Hepta-2,5-Diene Over a Nanoporous Catalyst. *J. Nanosci. Nanotechnol.* 2017;17(11):8255–8259. <https://doi.org/10.1166/jnn.2017.15097>
121. Khan N., Abhyankar A.C., Nandi T. Cyclodimerization of norbornadiene (NBD) into high energy-density fuel pentacyclotetradecane (PCTD) over mesoporous silica supported Co–Ni nanocatalyst. *J. Chem. Sci.* 2021;133(1):29. <https://doi.org/10.1007/s12039-021-01890-w>
122. Wu M.M., Xiong Y. *Process for the catalytic cyclodimerization of cyclic olefins.* Pat. US5545790A. Publ. 13.08.1996.
123. Audeh C.A., Boulton J.R., Kremer R.A., Xiong Y. *Heterogeneous catalytic oligomerization of norbornene.* Pat. US5461181A. Publ. 24.10.1995.
124. Джемилев У.М., Кутепов Б.И., Григорьева Н.Г., Бубённых С.В., Целютина М.И., Гизетдинова А.Ф. Способ селективного получения димеров норборнена: пат. RU2505514C1 РФ. Заявка № RU2012136669/04А; заявл. 27.08.2012; опубл. 27.01.2014.
- [Dzhemilev U.M., Kutepov B.I., Grigor'eva N.G., Bubenov S.V., Tselyutina M.I., Gizetdinova A.F. *Method of selective obtaining norbornene dimers.* RF Pat. RU2505514C1. Publ. 27.01. 2014. (in Russ.).]
125. Grigor'eva N.G., Bubenov S.V., Khalilov L.M., Kutepov B.I. Dimerization of norbornene on zeolite catalysts. *Chinese J. Catal.* 2015;36(3):268–273. [https://doi.org/10.1016/S1872-2067\(14\)60251-5](https://doi.org/10.1016/S1872-2067(14)60251-5)
126. Bubenov S.V., Grigor'eva N.G., Serebrennikov D.V., Agliullin M.R., Kutepov B.I. Oligomerization of Unsaturated Compounds in the Presence of Amorphous Mesoporous Aluminosilicates. *Pet. Chem.* 2019;59(7):682–690. <https://doi.org/10.1134/S096554411907003X>

127. Chen Y., Shi C., Jia T., Cai Q., Pan L., Xie J., *et al.* Catalytic synthesis of high-energy-density jet-fuel-range polycyclic fuel by dimerization reaction. *Fuel*. 2022;308:122077. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2021.122077>

128. Ananikov V.P., Beletskaya I.P. Toward the Ideal Catalyst: From Atomic Centers to a “Cocktail” of Catalysts. *Organometallics*. 2012;31(5):1595–1604. <https://doi.org/10.1021/om201120n>

129. Eremin D.B., Ananikov V.P. Understanding active species in catalytic transformations: From molecular catalysis to nanoparticles, leaching, “Cocktails” of catalysts and dynamic systems. *Coord. Chem. Rev.* 2017;346:2–19. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2016.12.021>

130. Prima D.O., Kulikovskaya N.S., Galushko A.S., Mironenko R.M., Ananikov V.P. Transition metal ‘cocktail’-type catalysis. *Curr. Opin. Green Sustain. Chem.* 2021;31:100502. <https://doi.org/10.1016/j.cogsc.2021.100502>

131. Cantillo D., Kappe C.O. Immobilized Transition Metals as Catalysts for Cross-Couplings in Continuous Flow—A Critical Assessment of the Reaction Mechanism and Metal Leaching. *ChemCatChem*. 2014;6(12):3286–3305. <https://doi.org/10.1002/cctc.201402483>

#### Об авторах:

**Дураков Сергей Алексеевич**, к.х.н., доцент кафедры физической химии им. Я.К. Сыркина Института тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова, ФГБОУ ВО «МИРЭА – Российский технологический университет» (119571, Россия, Москва, пр-т Вернадского, д. 86). E-mail: s.a.durakov@mail.ru. Scopus Author ID 57194217518, ResearcherID AAS-6578-2020, SPIN-код РИНЦ 9420-3916, <https://orcid.org/0000-0003-4842-3283>

**Колобов Алексей Андреевич**, студент кафедры физической химии им. Я.К. Сыркина Института тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова, ФГБОУ ВО «МИРЭА – Российский технологический университет» (119571, Россия, Москва, пр-т Вернадского, д. 86). E-mail: a.a.kolobov@bk.ru. <https://orcid.org/0000-0003-2194-4935>

**Виталий Рафаилович Флид**, д.х.н., профессор, заведующий кафедрой физической химии им. Я.К. Сыркина Института тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова, ФГБОУ ВО «МИРЭА – Российский технологический университет» (119571, Россия, Москва, пр-т Вернадского, д. 86). E-mail: vitaly-flid@yandex.ru. Scopus Author ID 6602997346, ResearcherID H-1781-2017, SPIN-код РИНЦ 8790-3380, <https://orcid.org/0000-0001-6559-5648>

#### About the authors:

**Sergey A. Durakov**, Cand. Sci. (Chem.), Associate Professor, Department of Physical Chemistry, M.V. Lomonosov Institute of Fine Chemical Technologies, MIREA – Russian Technological University (86, Vernadskogo pr., Moscow, 119571, Russia). E-mail: s.a.durakov@mail.ru. Scopus Author ID 57194217518, ResearcherID AAS-6578-2020, RSCI SPIN-code 9420-3916, <https://orcid.org/0000-0003-4842-3283>

**Alexey A. Kolobov**, Student, Department of Physical Chemistry, M.V. Lomonosov Institute of Fine Chemical Technologies, MIREA – Russian Technological University (86, Vernadskogo pr., Moscow, 119571, Russia). E-mail: a.a.kolobov@bk.ru. <https://orcid.org/0000-0003-2194-4935>

**Vitaly R. Flid**, Dr. Sci. (Chem.), Professor, Head of the Department of Physical Chemistry, M.V. Lomonosov Institute of Fine Chemical Technologies, MIREA – Russian Technological University (86, Vernadskogo pr., Moscow, 119571, Russia). E-mail: vitaly-flid@yandex.ru. Scopus Author ID 6602997346, ResearcherID H-1781-2017, RSCI SPIN-code 8790-3380, <https://orcid.org/0000-0001-6559-5648>

Поступила: 11.05.2022; получена после доработки: 23.05.2022; принята к опубликованию: 29.07.2022.  
The article was submitted: May 11, 2022; approved after reviewing: May 23, 2022; accepted for publication: July 29, 2022.