

НОВЫЕ НАПРЯЖЕННЫЕ АЛИЦИКЛИЧЕСКИЕ УГЛЕВОДОРОДЫ НА ОСНОВЕ 5-МЕТИЛЕН-2-НОРБОРНЕНА

© 2021 г. Д. П. Зарезин¹, М. А. Рудакова¹, В. О. Самойлов¹, М. У. Султанова¹,
А. Л. Максимов¹, М. В. Бермешев^{1,*}

¹Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, Москва, 119991 Россия

*E-mail: bmv@ips.ac.ru

Поступила в редакцию 14 мая 2021 г.

После доработки 7 июня 2021 г.

Принята к публикации 21 июля 2021 г.

Синтезированы новые напряженные углеводороды на основе диена норборненового ряда – 5-метилен-2-норборнена с помощью реакции каталитического циклопропанирования диазометаном. Показана возможность проведения селективного циклопропанирования исключительно по эндоциклической двойной связи. Для полученных углеводородов были систематически изучены физико-химические свойства. Показано, что данные углеводороды обладают привлекательной комбинацией высокой плотности, низкой температурой замерзания и высокой объемной теплотой сгорания. С точки зрения полученных результатов, синтезированные соединения представляют интерес в качестве компонента энергоемкого топлива для современных реактивных двигателей.

Ключевые слова: энергоемкое топливо, напряженные углеводороды, каталитическое циклопропанирование, 5-метилен-2-норборнен

DOI: 10.31857/S0028242121050099

С тех пор как человечество осуществило первый управляемый полет (полет братьев Райт), летательные аппараты сильно изменились. Современные аэрокосмические транспортные средства имеют ограниченный объем топливного бака, преодолевают длинные дистанции без дополнительной заправки, а также эксплуатируются на больших высотах в условиях крайне низких температур. Вместе с летательными аппаратами изменились и требования к используемому в них топливу, ведь именно от его свойств зависят летные характеристики аэрокосмических аппаратов [1–7]. Важные характеристики топлива – теплота сгорания, плотность, низкая температура замерзания и вязкость. На данный момент наиболее широко используемым авиационным топливом по-прежнему является керосин различных марок. Однако постепенно он вытесняется синтетическими видами топлива, превосходящими его по эксплуатационным характеристикам: у них, как правило, более высокая плотность, теплота сгорания и при этом более низкая темпера-

тура застывания. Данные отличия связаны с тем, что синтетические топлива состоят из алициклических углеводородов, полициклическая структура которых способствует более высокой плотности, а энергия напряжения малых циклов благоприятно сказывается на теплоте сгорания. Таким образом, развитие эффективных подходов к получению как уже известных, так и ранее неописанных энергоемких углеводородов является одной из актуальных задач в данной отрасли [8–12].

Производные циклопропана на протяжении многих лет вызывают интерес исследователей благодаря своей уникальной реакционной способности. Они широко используются в различных областях органического синтеза, медицинской химии, находят применение в качестве так называемых универсальных «строительных блоков» для синтеза крупных молекул, а также представляют значительный интерес в качестве основы энергоемких топлив или как их компоненты. Известно, что введение циклопропанового фрагмента в моле-

кулу позволяет заметно увеличить ее плотность и объемную теплоту сгорания, что, в свою очередь, оказывает значительное влияние на мощность двигателя аэрокосмических транспортных средств. Ранее на основе дициклопентадиена (ДЦПД) и норборнена были получены соответствующие циклопропановые производные с привлекательными свойствами: плотностью, температурами застывания и теплотой сгорания [13]. При этом было продемонстрировано, что данные соединения по своим энергетическим характеристикам превосходят применяемое в настоящее время энергоемкое горючее JP-10, представляющий собой экзо-тетрагидродициклопентадиен $C_{10}H_{16}$. Поэтому развитие данного направления представляется актуальным.

Недавно нами был описан синтез ряда родственных норборнансодержащих углеводородов, полученных из 5-винил-2-норборнена, и исследованы их свойства [14]. Характеристики некоторых синтезированных углеводородов были существенно лучше, чем у JP-10. Учитывая эти многообещающие результаты, мы решили развивать данное научное направление. В представленной работе предложен способ синтеза новых напряженных алициклических углеводородов норборнанового типа на основе 5-метилен-2-норборнена (МНБ) с помощью реакции каталитического циклопропанирования.

МНБ – перспективное сырье для производства синтетического топлива с улучшенными эксплуатационными характеристиками. Он содержит две двойные связи с разной активностью, которые можно легко модифицировать. В то же время наличие в составе МНБ напряженного норборнанового фрагмента, несомненно, должно положительно сказаться на теплоте сгорания, получаемых на его основе соединений. Более того, МНБ представляет собой доступное соединение, получаемое реакцией Дильса–Альдера между аллилбромидом и циклопентадиеном с последующим элиминированием в основных условиях. Обычно МНБ используют в качестве мономера и сомономера при синтезе различных полимеров, и исследования его превращений в основном посвящены изучению полимеризации [15].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Все используемые в работе растворители были закуплены в компании «Компонент-Реактив» и ис-

пользованы без предварительной очистки. Дициклопентадиен и аллилбромид были закуплены в «Acros Organics» и использованы также без дополнительной очистки.

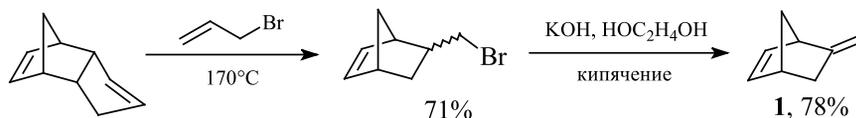
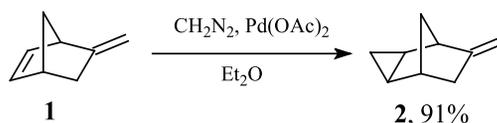
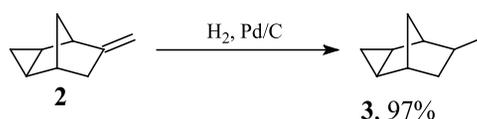
ЯМР-спектры регистрировали на ЯМР-спектрометре Bruker «Ascend™ 400». Сигналы в спектрах 1H относили по остаточным протонам $CDCl_3$.

Анализ методом ГХ/МС проводили с помощью хромато-масс-спектрометра Thermo Scientific ISQ 7000 (капиллярная колонка Thermo TG-SQC, длина 15 м, внутренний диаметр 0.25 мм, толщина слоя неподвижной фазы 0.25 мкм, газ-носитель – гелий). Режим работы: температура инжектора $300^\circ C$, начальная температура термостата хроматографа $50^\circ C$, затем изотерма в течение 5 мин, нагрев со скоростью 10 град/мин до $250^\circ C$. Режим работы масс-спектрометра: энергия ионизации электронами 70 эВ, температура источника ионов $200^\circ C$, сканирование в диапазоне 10–700 Да.

Высшую удельную теплоту сгорания циклопропановых производных 5-метилен-2-норборнена измеряли при помощи калориметра ИКА С200 по стандартной методике в соответствии с ГОСТ 21261-91. Низшую теплоту сгорания рассчитывали, исходя из массовой доли водорода в чистом веществе в соответствии с ГОСТ 21261-91. Плотность полученных соединений измеряли на вибрационном плотнометре ВИП-2МР по стандартной методике в соответствии с ГОСТ Р 57037-2016.

Синтез производных норборнена

Смесь дициклопентадиена (16 г, 0.12 моль), аллилбромид (35 г, 0.29 моль) и гидрохинона (81 мг, 0.74 ммоль) помещали в стальной автоклав объемом 100 мл, нагревали до $170^\circ C$ и выдерживали при этой температуре в течение 9 ч. 5-Бромметилнорборнен был выделен из реакционной смеси вакуумной перегонкой ($89-96^\circ C$, 20 Торр) с выходом 71%. Полученный 5-бромметилнорборнен (32 г, 0.17 моль) и гидроксид калия (28 г, 0.5 моль) растворяли при нагревании в 50 мл этиленгликоля. Реакционную массу кипятили с обратным холодильником до полного исчезновения исходного продукта (ГХ-контроль). Целевой 5-метилен-2-норборнен был выделен из реакционной смеси вакуумной перегонкой с выходом 78% ($56-58^\circ C$, 40 Торр). Спектры 5-метилен-2-норборнена соответствовали литературным данным [15] (схема 1).

Схема 1. Синтез 5-метилден-2-норборнена.

Схема 2. Синтез моноциклопропанированного 5-метилден-2-норборнена.

Схема 3. Гидрирование моноциклопропанированного 2-метилденнорборнена.


5-Метилден-2-норборнен (**1**) (5.3 г, 0.05 моль) растворяли в диэтиловом эфире (15 мл). Затем к раствору добавляли ацетат палладия(II) (56 мг, 0.25 ммоль, 0.005 экв.) и охлаждали до -15°C . К реакционной смеси по каплям добавляли эфирный раствор диазометана (200 мл, полученный из 18.0 г N-нитрозо-N-метилмочевины согласно описанной методике [16]). Раствор перемешивали в течение 2 ч при этой температуре, затем перемешивали при комнатной температуре (контроль ГХ) в течение 24 ч. После завершения реакции полученную смесь фильтровали через Celite и удаляли избыток растворителя в вакууме (схема 2).

Характеристики полученного моноциклопропанированного 2-метилденнорборнена (6-метилтрицикло[3.2.1.0^{2,4}]октана) (2**).**

Выход 91%, 5.46 г, бесцветная жидкость; ^1H ЯМР (400 МГц, CDCl_3 , м.д.): δ 0.08–0.15 (м, 1H), 0.50–0.54 (м, 1H), 0.77–0.86 (м, 3H), 1.04–1.06 (м, 1H), 1.99–2.01 (м, 3H), 2.10–2.14 (м, 1H), 2.34–2.37 (м, 1H), 2.67–2.70 (м, 1H), 4.61–4.65 (м, 1H), 4.86–4.89 (м, 1H). ^{13}C ЯМР (100 МГц, CDCl_3 , м.д.): δ 2.8, 14.3, 15.2, 26.9, 36.1, 38.1, 44.5, 101.9, 155.4. МС (EI; m/z , (интенсивность, %): 120, M^+ (4 %); 79, C_6H_7^+ (100%).

Гидрирование моноциклопропанированного 2-метилденнорборнена

Раствор моноциклопропанированного 2-метилденнорборнена (**2**) (5.4 г, 0.045 моль) в 15 мл пентана гидрировали в присутствии 80 мг Pd/C (1.5 мас. %) при комнатной температуре и давлении водорода 1 атм. После завершения реакции реакционную смесь и отфильтровывали через слой диоксида кремния, а избыток пентана удаляли на ротонном испарителе. Выход полученного 6-метилтрицикло[3.2.1.0^{2,4}]октана 5.3 г (**3**) (97%) (схема 3).

6-Метилтрицикло[3.2.1.0^{2,4}]октан (**3**) – бесцветная жидкость, состоящая из смеси двух изомеров. На спектрах ЯМР сигналы второго изомера представлены в скобках. ^1H ЯМР (400 МГц, CDCl_3 , м.д.): δ –0.09 до –0.05 (–0.02–0.00 (м)) (м, 1H), 0.39–0.42 (м, 1H), 0.68–0.72 (0.75–0.81 (м)) (м, 3H), 0.92–0.99 (м, 2H), 1.05 (0.91 (д, $J_{\text{HH}} = 6.9$ Гц)) (д, $J_{\text{HH}} = 7.0$ Гц, 3H), 1.70–1.74 (1.55–1.58 (м)) (м, 1H), 1.91–1.95 (1.62–1.65 (м)) (м, 1H), 2.06 (1.89 (с)) (с, 1H), 2.19 (с, 1H); ^{13}C ЯМР (100 МГц, CDCl_3 , м.д.): δ 0.8 (2.5), 9.1 (14.86), 14.88 (15.7), 16.8 (21.2), 28.6 (23.3), 36.2 (36.5), 37.1 (36.7), 38.0 (40.0), 40.3 (42.3). МС (EI, m/z (интенсивность, %): 122, M^+ (2 %); 79, C_6H_7^+ (100%).

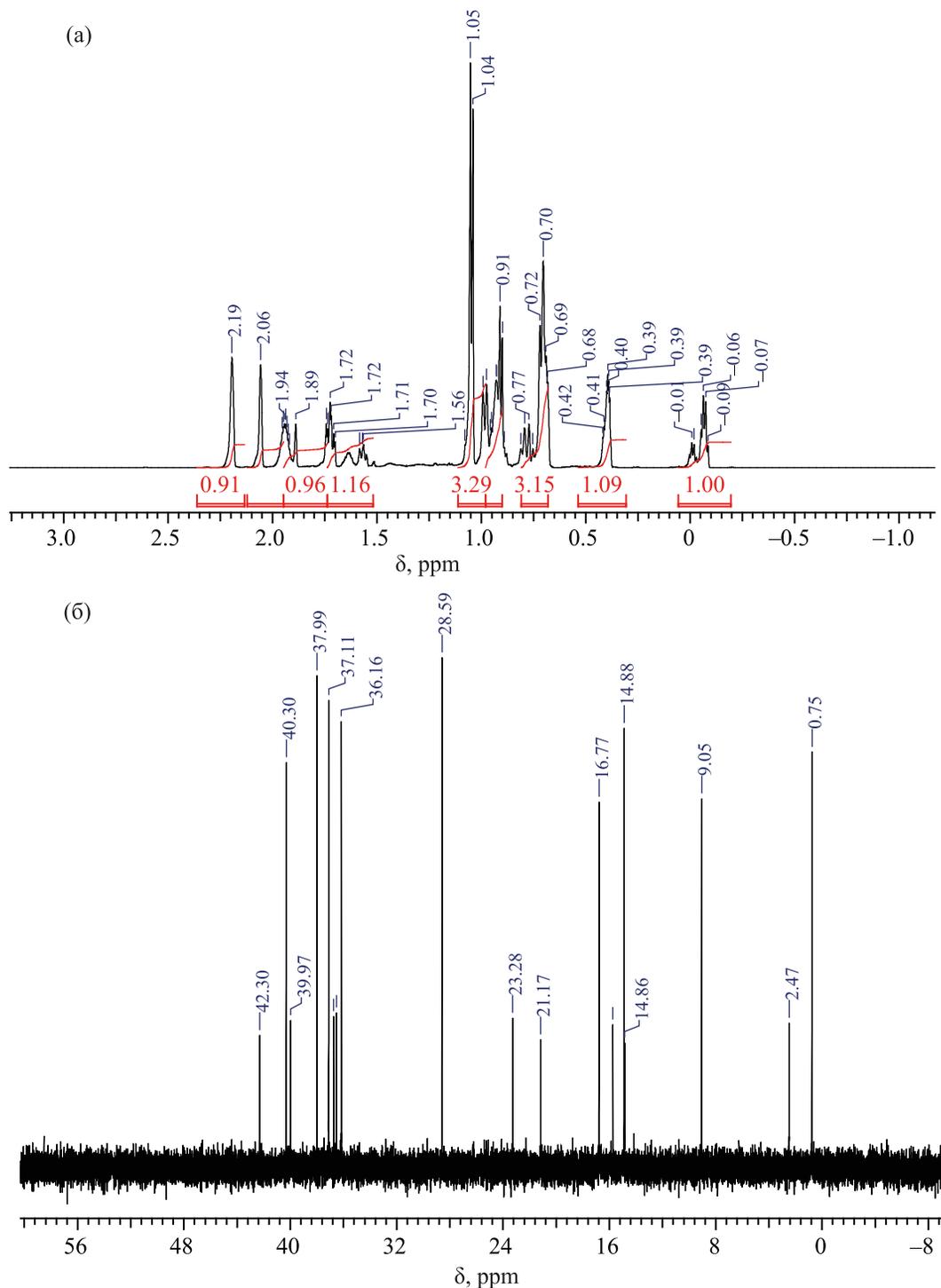


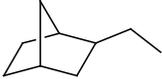
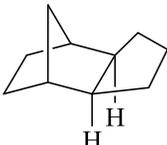
Рис. 1. ^1H (а) и ^{13}C (б) ЯМР-спектры соединения 6-метилтрицикло[3.2.1.0^{2,4}]октана (3) (CDCl_3).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

5-Метилен-2-норборнен (1) был синтезирован согласно литературной двухстадийной методике, включающей в себя реакцию Дильса–Альдера между

аллилбромидом и циклопентадиеном с последующим элиминированием в основных условиях. В результате исходный 5-метилен-2-норборнен (1) был получен с хорошим выходом (55% за две стадии).

Таблица 1. Свойства исследуемых производных 5-метилен-2-норборнена в сравнении со свойствами родственных соединений – 2-этилнорборнена и JP-10

Соединение	Плотность, г/см ³ (20°C)	Температура замерзания, °C	Ссылки
	0.8572	< -60	[14]
 2	0.9338	< -60	Данная работа
 3	0.9139	< -60	Данная работа
 (JP-10)	0.9316	<-60	[2]

Поскольку одним из способов увеличения плотности и объемной теплоты сгорания углеводородов является введение в их структуру малых напряженных циклов, мы решили исследовать реакцию каталитического циклопропанирования 5-метилен-2-норборнена (**1**) диазометаном. Было обнаружено, что данная реакция в присутствии ацетата палладия(II) позволяет селективно получать моноциклопропанированный 2-метиленнорборнан (**2**) с выходом близким к количественному. Реакция протекала без образования побочных продуктов, при этом в реакцию вступала только норборненовая двойная связь, тогда как экзоциклическая двойная связь осталась нетронутой. Мы предполагаем, что образование моноциклопропанированного продукта связано с тем, что электронодонорные олефины являются не очень хорошими субстратами для реакции каталитического циклопропанирования [17].

Ввиду того, что полученное соединение **2** содержало одну двойную связь, его необходимо было прогидрировать, так как кратные связи склонны вступать в различные реакции, что сказывается на стабильности таких соединений. Оказалось, что циклопропанированный 2-метиленнорборнан

(**2**) может быть селективно прогидрирован в присутствии Pd/C как катализатора при комнатной температуре и давлении водорода 1 атм, при этом циклопропановый фрагмент не вступает в реакцию в данных условиях. После гидрирования целевой продукт (**3**) был выделен в виде смеси двух изомеров: *эндо*- и *экзо*-изомеров. Строение новых соединений было подтверждено с помощью ¹H и ¹³C ЯМР спектроскопии (рис. 1).

Синтезированные целевые соединения были изучены на предмет соответствия требованиям, предъявляемым к современным авиационным топливам. Полученные целевые углеводороды представляли собой прозрачные и бесцветные жидкости при комнатной температуре с высокой температурой кипения (выше 150°C при атмосферном давлении) и низкой температурой замерзания (ниже -60°C). Значения температур застывания и плотностей для полученных соединений **2** и **3** в сравнении со свойствами родственных углеводородов представлены в табл. 1.

Плотность для соединения **3** была измерена в температурном диапазоне от +10 до +60°C; при этом наблюдалась линейная зависимость плотно-

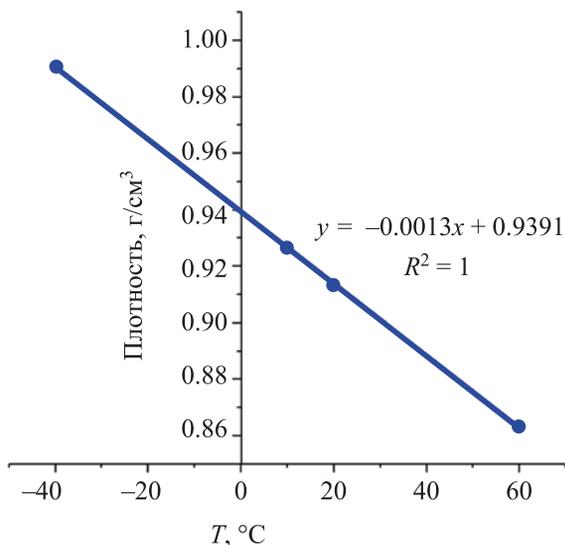


Рис. 2. Зависимость плотности соединения моноциклопропанированного 2-метиленнорборнана (3) от температуры.

сти от температуры в данном температурном диапазоне. В связи с техническими возможностями плотномера указанная плотность при -40°C является расчетной (рис. 2). Для исследуемых углево-

родов была обнаружена высокая плотность, сопоставимая с плотностью JP-10 при аналогичных условиях. При этом плотность непредельного соединения **2** оказалась выше, чем у насыщенного углеводорода **3**.

Теплота сгорания также является одним из ключевых параметров, определяющих возможность использования исследуемых углеводородов в качестве реактивного топлива. Теплоты сгорания синтезированных соединений измеряли с помощью калориметрической бомбы. Соответствующие значения нижней массовой удельной теплоты сгорания (кДж/кг , Q_m^L), нижней объемной теплоты сгорания (кДж/л , Q_v^L) для исследуемых углеводородов представлены в табл. 2 в сравнении со свойствами родственных углеводородов. Наибольшее значение массовой удельной теплоты сгорания было получено для насыщенного углеводорода **3**, с более высоким соотношением Н/С. Более того, массовая удельная теплота сгорания соединения **3** была существенно выше, чем у JP-10, но из-за более низкой плотности (0.914 для **3** против 0.931 для JP-10) данное производное 5-метилен-2-норборнена обладало более низким значением объемной те-

Таблица 2. Энергетические характеристики исследуемых углеводородов на основе 5-метилен-2-норборнена в сравнении со свойствами родственных соединений – 2-этилнорборнана и JP-10

Соединение	Эмпирическая формула	Соотношение Н/С	$\Delta H_{\text{обр}}^0$, кДж/моль	Q_m^L , кДж/кг	Q_v^L , кДж/л	Ссылка
	C_9H_{16}	1.78	-239.3 ± 0.2	42470 ± 28	36340 ± 28	[14]
	C_9H_{12}	1.33	52.4 ± 0.6	42210 ± 21	39415 ± 22	Данная работа
	C_9H_{14}	1.56	-18.2 ± 2.7	42950 ± 14	39250 ± 35	Данная работа
	$\text{C}_{10}\text{H}_{16}$	1.60	-171.0	42100	39400	[2]

плоты сгорания. В то же время, у обоих синтезированных углеводородов значения объемной теплоты сгорания были существенно выше по сравнению с 2-этилнорборнаном. Полученный результат подтверждает гипотезу о том, что наличие циклопропанового фрагмента в молекуле углеводорода благоприятно сказывается на его энергетических характеристиках.

Таким образом, в рамках данного исследования нам удалось получить два новых перспективных жидких углеводорода, обладающих высокой плотностью энергии и низкими температурами замерзания. Соответствующие углеводороды были синтезированы с хорошими выходами из коммерчески доступного дициклопентадиена с использованием простых органических реакций, таких как реакция Дильса–Альдера и каталитическое циклопропанирование диазометаном. Систематически изучены основные физико-химические свойства, в том числе плотности, температуры замерзания, и теплоты сгорания полученных углеводородов. Полученные напряженные алициклические углеводороды обладали низкими температурами замерзания наряду с высокой плотностью (до 0.9338 г/см³) и повышенной объемной теплотой сгорания. Принимая во внимание доступность исходных материалов и простоту применяемых синтетических подходов, синтезированные углеводороды можно рассматривать как новые перспективные кандидаты для использования в качестве жидкого топлива в двигателях современных аэрокосмических транспортных средств.

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Зарезин Данил Петрович, науч. сотрудник, ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-8627-7323>

Рудакова Марина Андреевна, инженер, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-9114-6165>

Самойлов Вадим Олегович, научный сотрудник, ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-2455-8765>

Султанова Мадина Утимуратовна, и.о. младшего научного сотрудника, ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-1588-3486>

Максимов Антон Львович, директор ин-та, профессор, чл.-кор. РАН, ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-9297-4950>

Бермешев Максим Владимирович, зав. лабораторией, к.х.н. ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-3333-4384>

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (проект РНФ № 20-73-00355).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Максимов А.Л. является главным редактором журнала «Нефтехимия». Остальные авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в этой статье.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. 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. V. 180. P. 95–125. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2017.11.044>
2. 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. V. 13. № 3. P. 641–649. <https://doi.org/10.1021/ef980195k>
3. Грингольц М.Л., Дементьев К.И., Кадиев Х.М., Максимов А.Л., Финкельштейн Е.Ш. Химическая переработка отходов полимеров в моторные топлива и нефтехимическое сырье (обзор) // Нефтехимия. 2020. Т. 60. № 4. С. 464–475. <https://10.31857/S002824212004005X> [Gringolts M.L., Dement'ev K.I., Kadiev Kh.M., Maksimov A.L., Finkel'shtein E.Sh. Chemical conversion of polymer wastes into motor fuels and petrochemical raw materials (a review). // Petrol. Chemistry. 2020. V. 60. № 7. P. 751–761]
4. Azkaar M., Vajglová Z., Mäki-Arvela P., Aho A., Kumar N., Palonen H., Eränen K., Peurla M., Kulikov L.A., Maximov A.L., Mondelli C., Pérez-Ramírez J., Murzin D. Yu. Hydrocracking of hexadecane to jet fuel components over hierarchical Ru-modified faujasite zeolite // Fuel. 2020. V. 278. № 15. P. 118193. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2020.118193>
5. Langlois A., Lebel O. To Cyclopropanate or Not To Cyclopropanate? A look at the effect of cyclopropanation on the performance of biofuels // Energy & Fuels. 2010. V. 24. P. 5257–5263. <https://doi.org/10.1021/ef100884b>
6. Шорунов С.В., Пискунова Е.С., Петров В.А., Быков В.И., Бермешев М.В. Селективное гидрирование 5-винил-2-норборнена до 2-винилнорборнана // Нефтехимия. 2018. Т. 58. № 6. С. 712–719. <https://doi.org/10.1134/S0028242118060126> [Shorunov S.V., Piskunova E.S., Petrov V.A., Bykov V.I., Bermeshev M.V. Selective hydrogenation of 5-vinyl-2-norbornene to 2-vinylnorbornane // Petrol. Chemistry. 2018. V. 58.

- № 12. P. 1056–1063. <https://doi.org/10.1134/S0965544118120125>]
- Петрухина Н.Н., Максимов А.Л. Физико-химические и эксплуатационные свойства нафто-ароматических реактивных и дизельных топлив, получаемых гидрогенизационной переработкой высокоароматических фракций (обзор) // Нефтехимия. 2018. Т. 58. № 3. С. 241–270. <https://doi.org/10.7868/S0028242118030012> [Petrukhnina N.N., Maksimov A.L. Physicochemical Properties and Performance Characteristics of Naphthoaromatic Jet and Diesel Fuels Obtained by Hydrotreating of Highly Aromatic Fractions // Petrol. Chemistry. 2018. V. 58. № 5. P. 347–374. <https://doi.org/10.1134/S0965544118050146>]
 - Zarezin D.P., Rudakova M.A., Bykov V.I., Bermeshev M.V. Metal chlorides supported on silica as efficient catalysts for selective isomerization of endo-tetrahydrodicyclopentadiene to exo-tetrahydrodicyclopentadiene for JP-10 producing // Fuel. 2021. V. 288. P. 119579. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2020.119579>
 - Huang M.-Y., Wu J.-C., Shieu F.-S., Lin J.-J. Preparation of high energy fuel JP-10 by acidity-adjustable chloroaluminate ionic liquid catalyst // Fuel. 2011. V. 90 № 3. P. 1012–1017. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2010.11.041>
 - Huang M.-Y., Wu J.-C., Shieu F.-S., Lin J.-J. Isomerization of endo-tetrahydrodicyclopentadiene over clay-supported chloroaluminate ionic liquid catalysts // J. Mol. Catal. A: Chem. 2010. V. 315. № 1. P. 69–75. <https://doi.org/10.1016/j.molcata.2009.09.002>
 - Khan A., Ali S.S., Chodimella V.P., Farooqui S.A., Anand M., Sinha A.K. Catalytic conversion of dicyclopentadiene into high energy density fuel: a brief review. // Ind. Eng. Chem. Res. 2021. V. 60. № 5. P. 1977–1988. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.0c06168>
 - Li G., Hou B., Wang A., Xin X., Cong Y., Wang X., Li N., Zhang T. Making JP-10 superfuel affordable with a lignocellulosic platform compound // Angew. Chem. Int. Ed. 2019. V. 58. P. 12154–12158. <https://doi.org/10.1002/anie.201906744>
 - Oh C.H., Park D.I., Ryu J.H., Cho J.H., Han J. Syntheses and characterization of cyclopropane-fused hydrocarbons as new high energetic materials // Bull. Korean Chem. Soc. 2007. V. 28. P. 322–324. <https://doi.org/10.5012/bkcs.2007.28.2.322>
 - Shorunov S.V., Zarezin D.P., Samoilo V.O., Rudakova M.A., Borisov R.S., Maximov A.L., Bermeshev M.V. Synthesis and properties of high-energy-density hydrocarbons based on 5-vinyl-2-norbornene // Fuel. 2021. V. 283. P. 118935. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2020.118935>
 - Bermesheva E.V., Wozniak A.I., Andreyanov F.A., Karpov G.O., Nechaev M.S., Asachenko A.F., Topchiy M.A., Melnikova E.K., Nelyubina Y.V., Gribov P.S., Bermeshev M.V. Polymerization of 5-alkylidene-2-norbornenes with highly active Pd–N-heterocyclic carbene complex catalysts: catalyst structure–activity relationships // ACS Catal. 2020. V. 10. № 3. P. 1663–1678. <https://doi.org/10.1021/acscatal.9b04686>
 - Arndt F. Diazomethane // Organic Syntheses. 1935. V. 15. P. 3. <https://doi.org/10.15227/orgsyn.015.0003>
 - Denmark S. E., Stavenger R.A., Faucher A.-M., Edwards J. P. Cyclopropanation with diazomethane and bis(oxazoline)palladium(II) Complexes // J. Org. Chem. 1997. V. 62. P. 3375–3389.