

СЕЛЕКТИВНОЕ ГИДРИРОВАНИЕ ДИЦИКЛОПЕНТАДИЕНА (обзор)

© **Н. В. Ушаков**

Институт нефтехимического синтеза им. А. В. Топчиева РАН,
119991, г. Москва, Ленинский пр., д. 29
E-mail: ushakov@ips.ac.ru

Поступила в Редакцию 1 марта 2019 г.
После доработки 31 мая 2019 г.
Принята к публикации 26 июня 2019 г.

Проведено всестороннее рассмотрение разработанных ранее методов синтеза дигидродициклопентадиена (ДГДЦПД) и тетрагидродициклопентадиена (ТГДЦПД). Проведена сравнительная оценка эффективности традиционных катализаторов гидрирования дициклопентадиена (ДЦПД) (Ni-Реня, Pd/C) с катализаторами на основе наночастиц Ni или Pd на полимерной матрице. Рассмотрены металлосодержащие каталитические системы, наиболее эффективные для селективного (с образованием ДГДЦПД) и полного (с образованием ТГДЦПД) гидрирования ДЦПД. На основании анализа опубликованных в химической литературе работ и патентных данных в качестве наиболее перспективных для промышленной реализации рекомендованы каталитические методы селективного гидрирования дициклопентадиена с использованием катализаторов на основе палладия (а, возможно, и никеля), разработанных в последние 10 лет.

Ключевые слова: дициклопентадиен (ДЦПД); селективное гидрирование ДЦПД; катализаторы
DOI: 10.31857/S0044461820020012

Введение

Трицикло[5.2.1.0^{2,6}]дека-3,8-диен (дициклопентадиен, ДЦПД), называемый так в соответствии с номенклатурой IUPAC, представляет собой димер циклопентадиена, образующийся по схеме реакции Дильса–Альдера (одна молекула циклопентадиена выступает в качестве диена, а другая — в качестве диенофила) и являющийся продуктом многотоннажного производства и сырьем для продуктов нефтехимического синтеза.

В структуре молекулы ДЦПД содержатся две эндоциклические двойные связи — одна в бициклическом норборненовом фрагменте, а другая в конденсированном с ним циклопентеновом кольце, причем обе значительно отличаются друг от друга по реак-

ционной способности. Последняя менее напряжена и менее стерически доступна, благодаря чему менее реакционноспособна в реакциях присоединения, а следовательно, и гидрирования.

Процесс гидрирования дициклопентадиена заинтересовал химиков и технологов в связи с возможностью использования образующихся при этом продуктов для получения различных веществ, требующихся при производстве фармацевтических, парфюмерных, термостабильных материалов, для сополимеров, различных композиций и энергоемких топлив. Например, дигидродициклопентадиен (ДГДЦПД) входит в качестве сомономера в состав бутилкаучука при производстве последнего для изготовления шин и радиотехнических изделий [1], а также для создания изоляционных композиций,

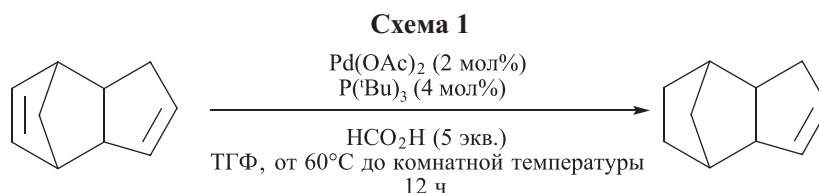
имеющих пористую структуру и используемых в полупроводниковых устройствах [2]. В свою очередь тетрагидродициклопентадиен (ТГДЦПД, продукт полного гидрирования дициклопентадиена) в присутствии AlCl_3 претерпевает скелетную изомеризацию с образованием адамантана [3]. Разработке технологии получения адамантана из ТГДЦПД посвящена работа [4], в которой показана возможность использования в качестве сырья смеси *эндо-экзо*-изомеров ТГДЦПД, что существенно снижает стоимость адамантана — основы фармацевтических препаратов.

Указанные особенности реакционной способности двойных связей в ДЦПД, наличие сырьевой базы вместе с возросшими требованиями технического прогресса обусловили в последнее десятилетие повышение интереса к всесторонним исследованиям ДЦПД. Поисковые исследования были направлены прежде всего на создание новых, более активных и стабильных катализаторов, с помощью которых можно селективно гидрировать только одну двойную связь в диенах и циклодиенах, т. е. решить задачу, вынесенную в заголовок настоящего обзора.

Целью настоящего обзора являлось рассмотрение существующих методов селективного гидрирования ДЦПД с позиций сравнительной оценки их эффективности и рекомендация наиболее перспективных из них для реализации в промышленном производстве.

Восстановление ДЦПД без использования газообразного водорода

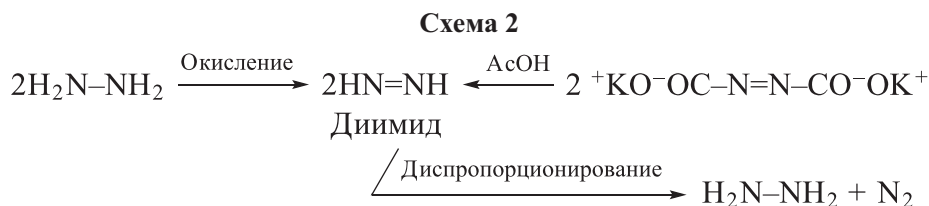
Способ восстановления органических соединений без использования газообразного водорода путем каталитического переноса водорода от другого подходящего органического соединения (например, от изопропанола к кетону с образованием из последнего соответствующего ему спирта) крайне редко применялся для гидрирования циклодиенов [5]. Тринадцать лет назад французский химик Жан Брюнель в числе большого количества непредельных соединений селективно гидрировал этим способом дициклопентадиен [6]. В качестве катализатора был использован комплекс палладия с трис-*трет*-бутилфосфином и в качестве генератора водорода — муравьиная кислота (схема 1).



В результате за 12 ч удалось получить продукт моногидрирования ДЦПД с выходом 81%.

В другом способе восстановления непредельных соединений без газообразного водорода в качестве генератора водорода использовался гидразин-гидрат в присутствии кислорода. В работе [7] предполагалось,

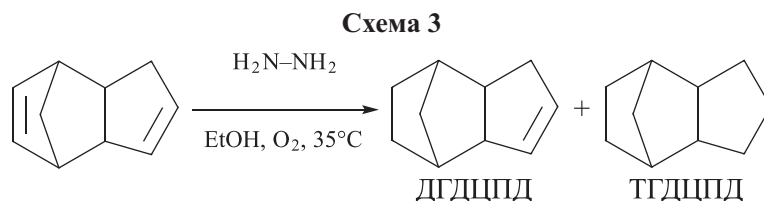
что под действием кислорода гидразин, окисляясь, генерирует диимид, являющийся короткоживущим интермедиатом. Последний может быть генерирован также из азодикарбоксилата калия действием уксусной кислоты в метаноле (схема 2).



Диимид восстанавливает алкены *син*-присоединением водорода. На основании этого механизм гидрирования гидразином представляют как согласованный перенос водорода из *цис*-диимида к субстрату. Было установлено, что диимид атакует *транс*-двойную связь и напряженные двойные связи легче, чем двойные связи *цис*-конфигурации и ненапряженные двойные связи. Диимид может также

восстанавливать C—C-двойные связи в присутствии в системе слабых связей кислород—кислород. Изучение восстановления дициклопентадиена с помощью гидразина подтвердило преимущественное гидрирование двойной связи в напряженном бициклическом фрагменте.

Для количественной характеристики этой оценки было изучено восстановление дициклопентадиена



гидразином в аэробных условиях в зависимости от времени [7] (схема 3).

Выход ДГДЦПД, продукта моногидрирования, за 24 ч достигал 94%, и при этом образовывалось не более 1% ТГДЦПД. Дальнейшее увеличение времени реакции приводило к уменьшению выхода ДГДЦПД (с одновременным накоплением ТГДЦПД), а через 137 ч в реакционной смеси уже содержалось 87% продукта полного гидрирования, и это соотношение ди- и тетрагидродициклопентадиенов (13/87) не изменялось даже через 144 ч. При этом авторы отмечали, что во всех опытах (при любом времени реакции) изомер с двойной связью в бициклическом фрагменте трицикла не обнаружен.

Продолжая их традиционную тематику изучения каталитического восстановления непредельных соединений, химики из ВолГУ исследовали для селективного восстановления дициклопентадиена каталитическую систему гидразин-гидрат-никель Ренея [8], ставя задачу поиска условий, обеспечивающих количественный выход ДГДЦПД. По результатам исследований оказалось, что выход ДГДЦПД в значительной степени зависит от избытка гидразин-гидрата и никеля Ренея. Так, было показано, что при мольных отношениях гидразин-гидрат/ДЦПД = 2.64 и Ni-Ренея/ДЦПД = 0.112 выход ДГДЦПД составил 46%, а при отношениях гидразин-гидрат/ДЦПД = 7.66 и Ni-Ренея/ДЦПД = 0.224 за 9 ч выход ДГДЦПД составил 90%. Отмечалось также, что содержание ТГДЦПД по данным ГЖХ не превышало 0.8–1.3%, что свидетельствует о высокой селективности процесса.

Каталитическое гидрирование ДЦПД газообразным водородом

Гидрирование дициклопентадиена было осуществлено в начале 1960-х годов [3] для укрупненного синтеза адамантана на PtO_2 при ~ 3.5 атм с 1 или 2 эквивалентами водорода, причем хорошие результаты были получены только для продукта полного гидрирования ДЦПД — *эндо*-тетрагидродициклопентадиена (выход 96.5–98.4%).

Применение металлического никеля в активированном состоянии для получения ДГДЦПД было

описано в работе [9]. Для достижения 90%-ного выхода 5,6-дигидро-*эндо*-дициклопентадиена активный никель получали в реакционном сосуде нагреванием этанольного раствора ацетата никеля в атмосфере водорода с восстановителем (NaBH_4), после чего вводили ДЦПД. При перемешивании реакцию вели до поглощения требуемого количества водорода. Для отделения от катализатора использовали активированный уголь и фильтрование нагретой реакционной смеси.

Необходимость производства чистого *эндо*-ТГДЦПД для синтеза адамантана инициировало исследования каталитического действия интерметаллидных гидридов и возможностей селективного гидрирования дициклопентадиена с их помощью. Латвийские химики применили интерметаллидный никель-хромовый катализатор для гидрирования ДЦПД водородом (10–20 атм, 140–170°C) и получили 95%-ный выход ТГДЦПД [10]. Затем в ГрозНИИ были предложены модифицированные катализаторы (интерметаллидные гидриды никеля с цирконием, кобальтом и гафнием), при применении которых процесс гидрирования ДЦПД проходил быстро и исчерпывающе (100–200°C, 15 атм H_2), поскольку они превышали по активности никель Ренея, а среди них наибольшей активностью обладал ZrNiH [11]. Тем самым были улучшены технологические показатели получения ТГДЦПД из ДЦПД.

Изучение возможностей реализации селективного гидрирования ДЦПД в дигидродициклопентадиен находится также в сфере интересов группы химиков из ЯГТУ г. Ярославля. При изучении жидкофазного гидрирования ДЦПД в дициклопентен (изопропанол, 40°C) были испытаны палладиевые и платиновые катализаторы различных типов: тонкодисперсные (1% Pd/C), ГИПХ-108 (2% Pd/C) и АП-64 (0.6%) [12]. Наибольшую активность показали палладиевые катализаторы — процесс гидрирования с их использованием проходил в мягких условиях (атмосферное давление водорода, 40–80°C). Тонкодисперсные палладиевые катализаторы оказались более активными, чем гранулированные, и скорости гидрирования на них ДЦПД антибатны размерам частиц катализатора (чем меньше размер частиц, тем выше скорость гидрирования). Существенным фактором

технологичности гидрирования является также возможность повторного использования 1%-ного Pd/C, что позволяет осуществлять рецикл катализатора с сохранением его селективности [13]. При изучении влияния растворителей на характеристики процесса гидрирования ДЦПД на примере этого катализатора показано, что толуол снижает скорость гидрирования по сравнению с циклооктаном или изопропанолом. Однако его использование дает возможность четко разграничить процессы гидрирования более реакционной эндоциклической двойной связи бицикла и двойной связи пятичленного цикла, благодаря чему достигается селективность 92%.

Особенности и закономерности реакции гидрирования ДЦПД при атмосферном давлении на тонкодисперсных катализаторах, состоящих из металлов платиновой группы и суспендированных в жидкой фазе, были изучены в работах [14, 15]. В частности, было установлено, что при гидрировании ДЦПД в ДГДЦПД в присутствии такого катализатора, как 1%-ный Pd/C, водород присоединяется в основном по двойной связи норборненовой составляющей дициклопентадиена. Установлено также, что двойная связь в продукте гидрирования (дигидродициклопентадиене) менее реакционноспособна, чем в циклоалкенах C₈–C₁₀. Кинетические исследования процесса гидрирования ДЦПД позволили определить, что лимитирующей стадией является активация водорода на поверхности катализатора [15]. При этом было найдено, что природа растворителя решающим образом влияет на соотношение скоростей последовательного гидрирования двойных связей дициклопентадиена. Оказалось, что при использовании ароматических растворителей (толуол, ксилолы) снижается общая скорость гидрирования, но это сопровождается резким увеличением разницы в скоростях гидрирования двух кратных связей. Скорость гидрирования двойной связи в бициклическом фрагменте ДЦПД в 79 раз выше, чем скорость гидрирования двойной связи в пятичленном цикле, и этим подтверждены данные, полученные в ранее цитированной работе [7]. Также было дано возможное объяснение этого факта, основанное на относительной близости адсорбционных способностей ароматического растворителя и субстрата.

Изучение сравнительной активности приготовленного в работе [15] тонкодисперсного катализатора (1% Pd/C) с промышленным гранулированным катализатором, состоящим также из палладия и угля (ГИПХ-108), показало большую активность первого, что обуславливает возможность его использования без предварительной активации. Главным результа-

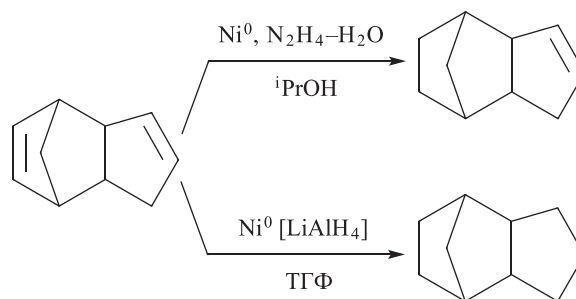
том этой исследовательской работы является определение оптимальных условий (40–60°C, барботаж H₂ через раствор ДЦПД в толуоле), позволяющих селективно гидрировать ДЦПД исключительно по одной двойной связи в ДГДЦПД с выходом 98–99% и практически 100%-ной конверсией исходного соединения.

Гидрирование ДЦПД в присутствии катализаторов на основе наночастиц металлов

В текущем столетии бурное развитие химии катализа наночастицами или коллоидными растворами наноразмерных частиц металлов послужило причиной совершенствования известных методов гидрирования непредельных углеводородов различных типов и, в частности, гидрирования дициклопентадиена. Для селективного гидрирования ДЦПД активно разрабатывали катализаторы на основе наночастиц металлов VIII группы. В обзоре [16] обобщены наиболее интересные результаты, полученные при изучении каталитического гидрирования непредельных углеводородов и их производных в присутствии нанокатализаторов. Из собранных в [16] материалов следует, что преимущества наноразмерных частиц металлов как катализаторов гидрирования перед обычными типами металлических катализаторов ярко проявляются как при гидрировании газообразным водородом, так и без него. Поэтому оба вида гидрирования с использованием металлических наночастиц представлены в одном подразделе настоящего обзора.

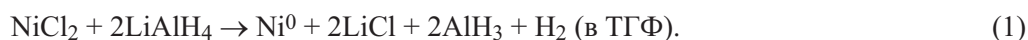
В работе [17] была продемонстрирована способность растворов наночастиц никеля эффективно катализировать гидрирование непредельных соединений с помощью гидразин-гидрата и гидрида алюминия. Наночастицы получали из хлорида никеля и восстановителя в присутствии субстрата. Образование наночастиц происходило *in situ* прямо в реакционной смеси, что способствовало эффективному гидрированию двойных связей непредельных соединений.

Схема 4



Результатом этой работы явилось нахождение условий гидрирования ДЦПД как селективно (только по одной двойной связи), так и по обоим двойным связям циклодиена (схема 4).

При разработке каталитической системы для исчерпывающего гидрирования ДЦПД авторы исходили из предположения о том, что литийалюминийгидрид,



Получаемые таким способом *in situ* нуль-валентный никель и гидрид алюминия очень активны и позволяют легко осуществить гидрирование обеих двойных связей. Способ получения коллоидных растворов никеля с помощью гидразин-гидрата, при котором размер частиц никеля колеблется в диапазоне 4–16 нм, оказался пригоден для формирования селективного катализатора гидрирования ДЦПД только по одной, более активной двойной связи в норборненовом бицикле. По результатам этого исследования был разработан способ гидрирования дициклопентадиена с помощью наночастиц никеля действием гидразин-гидрата и литийалюминийгидрида без газообразного водорода [18].

Следующим этапом проводимых в Волгоградском техническом университете (ВолгТУ) исследований каталитических свойств коллоидных металлов явилось изучение возможности их использования как катализаторов для гидрирования газообразным водородом.

В работах химиков ВолгТУ [19, 20] были исследованы варианты каталитической системы, состоящей из наночастиц никеля, полученных восстановлением хлорида никеля(II) боргидридом натрия в среде изопропанола, а в работах [21, 22] восстановителем являлся литийалюминийгидрид в среде ТГФ. Авторы патента [23] показали, что процесс гидрирования ДЦПД газообразным водородом происходит в относительно мягких условиях при атмосферном давлении (25–50°C, 6–8 ч, выход ТГДЦПД 95%). Параллельно была разработана методика жидкофазного гидрирования непредельных соединений, где в качестве катализаторов использовались наночастицы никеля, кобальта, железа, марганца, хрома. Активность некоторых из этих каталитических систем на основе коллоидных растворов металлов в ТГФ оказалась столь высокой, что гидрирование обеих двойных связей ДЦПД легко начиналось при комнатной температуре и протекало с экзотермическим эффектом [24]. При изучении возможности рециклизации катализатора на примере наночастиц никеля там же было установлено, что даже малый контакт с воздухом или водой приводит

являясь активным восстановителем, способен в присутствии хлорида никеля образовать оба необходимых для гидрирования компонента — гидрирующий агент (AlH_3) и катализатор (коллоидный никель). Действительно, оказалось, что взаимодействие хлорида никеля с литийалюминийгидридом проходит в соответствии со следующим уравнением реакции:

к снижению активности катализатора этого типа. Однако такой никелевый катализатор после регенерации, благодаря пониженной активности, оказался способным селективно гидрировать только двойную связь норборненового фрагмента. В работе было показано, что также легко, при температурах 25–50°C, протекает исчерпывающее гидрирование ДЦПД при катализе наночастицами кобальта или железа. Однако применение коллоидного раствора марганца привело к селективному гидрированию ДЦПД с выходом 5,6-ДГДЦПД ~80% [24]. Значительно меньшую активность при гидрировании ДЦПД газообразным водородом проявили коллоидные растворы хрома (выход ДГДЦПД 28%) и меди (выход ДГДЦПД 16%). При этом в реакционной смеси отсутствовали даже следы тетрагидродициклопентадиена.

Используемые для промышленного гидрирования различных ненасыщенных соединений гетерогенные катализаторы на основе никеля довольно дешевы, но по ряду причин (прежде всего из-за необходимости использовать нагрев и повышенное давление водорода) малоприспособны для селективного гидрирования дициклопентадиена. Вместе с тем, как было показано выше, металлический никель в виде наночастиц становится высокоактивным катализатором и в мягких условиях способен катализировать гидрирование ненасыщенных углеводородов и их функциональных производных. Это делает наночастицы никеля многообещающей основой каталитических систем селективного гидрирования. Однако коллоидные растворы наночастиц никеля, как показала практика, довольно быстро теряют свою активность из-за коагуляции. Кроме того, процессы гидрирования на коллоидных каталитических системах можно назвать полунепрерывными, что тоже является недостатком. В связи с этим в качестве альтернативы коллоидным каталитическим системам был разработан непрерывный способ гидрирования непредельных углеводородов газообразным водородом в проточном реакторе [25] с использованием стационарного слоя Ni-содержащего катализатора. Предполагалось также оценить возможность использования этого процесса для селек-

тивного гидрирования. В результате изучения ряда таких носителей, как цеолит А, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, силикагель, активированный уголь и катионообменная смола, было установлено, что последняя наиболее пригодна для получения каталитической системы путем нанесения наночастиц и для ее дальнейшей эксплуатации в непрерывном промышленном процессе. Стабилизация наночастиц на катионообменной смоле как на носителе происходит благодаря его высокой пористости и наличию заряда на функциональных группах. Это обеспечивает при атмосферном давлении водорода стойкость таких систем к воздействию температуры (до 130°C), механических нагрузок и химических веществ. В таких условиях происходит быстрое образование тетрагидродициклопентадиена (98%), и замедления скорости гидрирования настолько, чтобы процесс стал селективным, не происходит даже при снижении температуры до 30°C . Тем не менее разработанный процесс непрерывного гидрирования дициклопентадиена выгоднее существующих, так как дает возможность проводить гидрирование при атмосферном давлении водорода [25]. Примерно такого же уровня результаты позволяет получить при гидрировании ДЦПД наноразмерный никелевый катализатор, нанесенный на цеолит [26, 27].

Высокоселективным Pd-содержащим нанокатализатором гидрирования ДЦПД в ДГДЦПД оказался раствор наночастиц палладия в пропиленкарбонате [28]. Процесс происходил в автоклаве, целевой продукт ДГДЦПД образовывался с селективностью до 95%. В работе были определены наилучшие условия протекания реакции: 50°C , 5 атм H_2 , 2 ч, выход продукта 77% при конверсии ДЦПД 88%. Также была показана возможность получения продукта гидрирования ДЦПД по обоим двойным связям путем увеличения давления водорода в автоклаве до 10 атм (выход ТГДЦПД 76%, конверсия исходного 86%). В этой же работе была предложена принципиальная схема рецикла раствора катализатора, который легко отделяется от кристаллического продукта фильтро-

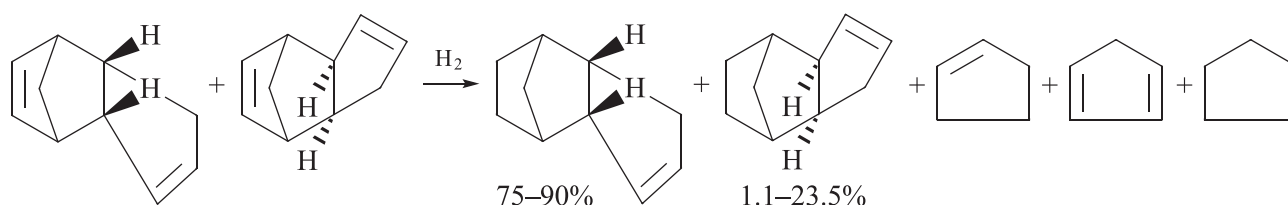
ванием реакционной массы, что важно с технологической точки зрения.

Традиционно применяемые гетерогенные катализаторы Pd/C, Pd/ Al_2O_3 или аморфный никель при 80°C и 10 атм H_2 , кроме норборненовой, обычно позволяют гидрировать и вторую, менее реакционноспособную двойную связь ДЦПД с образованием тетрагидродициклопентадиена [29, 30]. Этим обусловлены поиски возможностей создания таких гетерогенных катализаторов, которые при высокой активности позволяли бы проводить селективное гидрирование. Одной из возможностей увеличения активности гетерогенных катализаторов является размещение на их внутренней поверхности частиц, размеры которых находятся в диапазоне 1–100 нм.

Один из методов достижения эффекта активации реализован работами сотрудников кафедры химии нефти и органического катализа химического факультета МГУ имени М. В. Ломоносова. Наночастицы металлов инкапсулируют в дендримеры, например полипропилениминные, сшитые подходящим агентом [31, 32]. Инкапсулированные в дендримеры такого типа наночастицы палладия были применены для селективного гидрирования ДЦПД [33, 34] и обеспечили селективность образования *эндо*-дигидродициклопентадиена до 98%. Однако использование таких катализаторов при низких отношениях субстрат/палладий (менее 3500) снижает селективность гидрирования ДЦПД до 80 и даже 50%.

Дендримеры другого класса — полиамидаминные (ПАА) были синтезированы и изучены в работах [35, 36] и использованы для нанесения на них палладия и родия. Полученные на основе дендример-инкапсулированных наночастиц палладия катализаторы оказались эффективны для гидрирования ДЦПД. Реакционная смесь состояла из *эндо*- и *экзо*-изомеров целевого продукта моногидрирования и минорных продуктов — цикlopентадиена, цикlopентана и цикlopентена (схема 5).

Схема 5



Стабилизированные дендримерами наночастицы палладия для гидрирования ДЦПД использованы также в недавней работе [37]. Из результатов этой

работы следует, что активность (частота оборотов реакции) катализаторов с нанесенными на дендримеры наночастицами палладия в зависимости от

структуры дендримера изменяется в диапазоне от 1052 до 32873 ч⁻¹, а соотношение *эндо*- и *экзо*-изомеров — от 4/1 до 61/1. Было также изучено гидрирование ДЦПД под действием палладийсодержащих катализаторов, стабилизированных дендримерами двух типов — полиамидоаминными и диаминополипропиленимиными (ДАПИ). Оба типа катализаторов в одинаковых условиях (температура 80°C, давление водорода 10 атм, 15 мин) обладают при близких значениях мольных отношений субстрата к палладию (для ПАА субстрат/Pd = 9850, для ДАПИ — 10 745) высокой удельной активностью 29 155 и 22 350 ч⁻¹ соответственно. При этом выход целевого продукта гидрирования в обоих случаях не менее 97%.

Заключение

Представленные в настоящем обзоре данные о селективном каталитическом гидрировании дициклопентадиена демонстрируют весьма значительные успехи в изучении этого процесса, в особенности полученные в течение последнего десятилетия. К наиболее интересным для практики способам селективного гидрирования ДЦПД следует отнести методы с использованием катализаторов на основе палладия (а возможно, и никеля). Однако оценка рассмотренной информации с позиций возможного промышленного процесса селективного гидрирования ДЦПД вызывает некоторые затруднения. Причиной этого является отсутствие данных, отражающих изменения количественных характеристик на всех технологических стадиях при переходе к работе в металлической аппаратуре. Это, конечно, потребует соответствующих разработок, но есть основания полагать, что процесс промышленного селективного каталитического гидрирования ДЦПД в том или ином формате вполне может быть реализован на практике.

Финансирование работы

Работа выполнена в Институте нефтехимического синтеза им. А. В.Топчиева РАН (тема № 3) в рамках госзадания ИНХС РАН.

Конфликт интересов

Автор заявляет об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данном обзоре.

Информация об авторах

Ушаков Николай Викторович, к.х.н., ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-7825-7266>

Список литературы

- [1] Пат. РФ 504497 (опубл. 1976). Способ получения бутилкаучука.
- [2] Пат. РФ 21950050 (опубл. 2002). Способ получения пористой изоляционной композиции (варианты), композиция, используемая для получения пористого изоляционного материала (варианты), и полупроводниковое устройство.
- [3] Schleger P. R., Donaldson M., Nicholas R. D., Cupas C. Adamantane // *Organic Synthesis*. 1962. Coll. V. 42. P. 8–10. <https://doi.org/10.15227/orgsyn.042.0008>
- [4] Пат. РФ 2494084 (опубл. 2013). Способ получения адамантана.
- [5] Коломников И. С., Нахишнова И. Л., Прухник Ф., Беликова Н. А., Вольпин М. Е. Восстановление ненасыщенных соединений переносом водорода из спирта в присутствии солей переходных металлов // *Изв. АН СССР. Сер. хим.* 1972. Т. 21. № 5. С. 1180–1181 [Kolomnykov I. S., Nakhshunova I. L., Pruchnik F. Belikova N. A., Volpin M. E. Reduction of unsaturated compounds with hydrogen transfer from alcohol in the presence of transition metal salts // *Bull. Akad. Sci. USSR. Division of Chem. Sci.* 1972. V. 21. N 5. P. 1130–1131. <https://doi.org/10.1007/BF00853786>].
- [6] Brunel J. N. Pd/P(t-Bu)₃: A mild catalyst for selective reduction of alkenes under transfer-hydrogenation conditions // *SYNLETT*. 2007. N 2. P. 330–332. <https://doi.org/10.1055/S-2007-968005>
- [7] Menges N., Balci M. Catalyst-free hydrogenation of alkenes and alkynes with hydrazine in the presence of oxygen // *SYNLETT*. 2014. N 25. P. 671–676. <https://doi.org/10.1055/S-0033-1340554>
- [8] Кузнечиков О. А., Савельев Е. Н., Мохов И. М. Селективное восстановление дициклопентадиена на никеле Ренея в присутствии гидразингидрата // *Интернет-вестн. ВолГТУ. Политематическая серия*. 2008. № 1 (5). С. 1–4.
- [9] Brown C. A., Ahija V. R. Catalytic hydrogenation. VI. The reaction of sodium borohydride with nickel salts in ethanol solution. P-2 Nickel, a highly convenient, new, selective hydrogenation catalyst with great sensitivity to substrate structure // *J. Org. Chem.* 1973. V. 38. N 12. P. 2226–2230. <https://doi.org/10.1021/jo00952a024>
- [10] Пат. РФ 679574 (опубл. 1979). Способ получения тетрагидродициклопентадиена.
- [11] Пат. РФ 1567561 (опубл. 1990). Способ получения тетрагидродициклопентадиена.
- [12] Антонова Т. Н., Абрамов И. А., Фельдблюм В. Ш., Абрамов И. Г., Данилова А. С. Каталитическое гидрирование дициклопентадиена в дициклопентен в жидкой фазе // *Нефтехимия*. 2009. Т. 49. № 5. С. 386–388 [Antonova T. N., Abramov I. A.,

- Feldblyums V. Sh., Abramov I. G., Danilova A. S.* Catalytic hydrogenation of dicyclopentadiene to dicyclopentene in the liquid phase // *Petrol. Chem.* 2009. V. 49. N 5. P. 366–368. <https://doi.org/10.1134/S0965544109050041>.
- [13] Пат. РФ 2459793 (опубл. 2012). Способ получения дициклопентена (трицикло-[5.2.1.0^{2,6}]децена-3).
- [14] *Верецагина Н. В., Захарова Г. Б., Антонова Т. Н., Абрамов И. Г.* Жидкофазное гидрирование циклоолефинов // *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2013. Т. 56. № 12. С. 79–82.
- [15] *Верецагина Н. В., Антонова Т. Н., Ильин А. А., Чиркова Ж. В.* Закономерности образования дициклопентена в процессе гидрирования дициклопентадиена // *Нефтехимия.* 2016. Т. 56. № 1. С. 46–51. <https://doi.org/10.7868/S0028242115060192> [*Vereshchagina N. V., Antonova T. N., Il'in A. A., Chirkova Zh. V.* Features of dicyclopentene formation during hydrogenation of dicyclopentadiene // *Petrol. Chem.* 2016. V. 56. N 1. P. 38–43. <https://doi.org/10.1134/S0965544115080198>].
- [16] *Попов Ю. В., Мохов В. М., Небыков Д. Н., Будко И. И.* Наноразмерные частицы в катализе: получение и использование в реакциях гидрирования и восстановления (обзор) // *Изв. ВолгГТУ. Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов.* 2014. № 7. С. 5–44.
- [17] *Попов Ю. В., Мохов В. М., Небыков Д. Н.* Коллоидные и наноразмерные катализаторы в органическом синтезе. I. Изучение селективности гидрирования непредельных соединений гидразингидратом и гидридом алюминия // *ЖОХ.* 2014. Т. 84. № 3. С. 385–390 [*Popov Yu. V., Mokhov V. M., Nebykov D. N.* Colloid and nanodimensional catalysts in organic synthesis: I. Investigation of hydrogenation selectivity of unsaturated compounds with hydrazine hydrate and aluminium hydride // *Russ. J. Gen. Chem.* 2014. V. 84. N 3. P. 444–448. <https://doi.org/10.1134/S1070363214030062>].
- [18] Пат. РФ 2456262 (опубл. 2012). Способ получения производных норборнана.
- [19] *Мохов В. М., Попов Ю. В., Небыков Д. Н., Чан Б. Ф.* Изучение гидрирования алкенов на наночастицах никеля в изопропанолe при атмосферном давлении водорода // *Изв. ВолгГТУ. Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов.* 2013. Т. 107. № 4. С. 84–91.
- [20] Пат. РФ 2504532 (опубл. 2014) Способ получения производных норборнана.
- [21] *Мохов В. М., Попов Ю. В., Небыков Д. Н.* Гидрирование непредельных соединений водородом при катализе ультрадисперсными частицами металлов // *Изв. ВолгГТУ. Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов.* 2012. Т. 92. № 5. С. 38–43.
- [22] *Мохов В. М., Попов Ю. В., Небыков Д. Н.* Гидрирование алкенов на наночастицах никеля при атмосферном давлении водорода // *ЖОрХ.* 2016. Т. 52. № 3. С. 339–343 [*Mokhov V. M., Popov Yu. V., Nebykov D. N.* Hydrogenation of alkenes over nickel nanoparticles under atmospheric pressure of hydrogen // *Russ. J. Org. Chem.* 2016. V. 52. N 3. P. 319–323. <https://doi.org/10.1134/S1070428016030040>].
- [23] Пат. РФ 2487857 (опубл. 2013). Способ получения производных норборнана.
- [24] *Мохов В. М., Попов Ю. В., Небыков Д. Н.* Коллоидные и наноразмерные катализаторы в органическом синтезе. II. Гидрирование алкенов водородом при атмосферном давлении // *ЖОХ.* 2014. Т. 84. № 4. С. 541–547 [*Mokhov V. M., Popov Yu. V., Nebykov D. N.* Colloid and nanodimensional catalysts in organic synthesis. The hydrogenation of alkenes with hydrogen at atmospheric pressure. // *Russ. J. Gen. Chem.* 2014. V. 84. N 4. P. 622–628. <https://doi.org/10.1134/S1070363214040033>].
- [25] Пат. РФ 2619936 (опубл. 2017). Способ восстановления непредельных бициклических соединений.
- [26] Пат. РФ 2622297 (опубл. 2017). Способ восстановления непредельных циклических и бициклических соединений.
- [27] Пат. РФ 266455 (опубл. 2017). Способ частичного восстановления циклодиенов и циклотриенов.
- [28] *Behr A., Manz V., Lux A.* Highly selective monohydration of dicyclopentadiene with Pd-nanoparticles // *Catal. Lett.* 2013. V. 143. P. 241–245. <https://doi.org/10.1007/s10562-013-0960-3>
- [29] *Hao M., Yang B., Wang H., Liu G., Qi S.* Kinetics of liquid phase catalytic hydrogenation of dicyclopentadiene over Pd/C catalyst // *J. Phys. Chem. A.* 2010. V. 114. N 11. P. 3811–3817. <https://doi.org/10.1021/jp9060363>
- [30] *Zou J.-J., Zhang X., Kong J., Wang L.* Hydrogenation of dicyclopentadiene over amorphous nickel alloy catalyst SRNA-4 // *Fuel.* 2008. V. 87. N 17–18. P. 3655–3659. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2008.07.006>
- [31] *Karakhanov E. A., Maximov A. L., Skorkin V. A., Zolotukhina A. V., Smerdov A. S., Tereshchenko A. Y.* Nanocatalysts based on dendrimers // *Pure and Appl. Chem.* 2009. V. 81. N 11. P. 2013–2023. <https://doi.org/10.1351/PAC-CON-08-10-15>
- [32] *Караханов Э. А., Максимов А. Л., Золотухина А. В., Кардашев С. В.* Создание наноструктурированных каталитических систем на основе дендримеров и их каталитическая активность в гидрировании: синтез наночастиц рутения, иммобилизованных в дендримерные сетки // *Нефтехимия.* 2010. Т. 50. № 4. С. 290–297 [*Karakhanov E. A., Maksimov A. L., Zolotukhina A. V., Kardashev S. V.* Design of

- dendrimer-based nanostructured catalyst systems and their catalytic activity in hydrogenation: Synthesis of ruthenium nanoparticles immobilized in dendrimer networks // *Petrol. Chem.* V. 50. N 4. P. 290–297. <https://doi.org/10.1134/S0965544110040067>].
- [33] *Караханов Э. А., Максимов А. Л., Золотухина А. В., Кардашева Ю. С.* Катализаторы гидрирования на основе наночастиц металлов, стабилизированных органическими лигандами // *Изв. АН. Сер. хим.* 2013. № 7. С. 1465–1492 [*Karakhanov E. A., Maksimov A. L., Zolotukhina A. V., Kardasheva Y. S.* Hydrogenation catalysts based on metal nanoparticles stabilized by organic ligands // *Russ. Chem. Bull.* 2013. N 7. P. 1465–1492. <https://doi.org/10.1007/S11172-013-0212-0>].
- [34] *Караханов Э. А., Максимов А. Л., Золотухина А. В., Кардашев С. В.* Наночастицы палладия на дендримерсодержащих носителях как катализаторы гидрирования непредельных углеводородов // *Нефтехимия.* 2012. Т. 52. № 5. С. 323–332 [*Karakhanov E. A., Maksimov A. L., Zolotukhina A. V., Kardashev S. V.* Palladium nanoparticles on dendrimer-containing supports as catalysts for hydrogenation of unsaturated hydrocarbons // *Petrol. Chem.* 2012. V. 52. N 5. P. 289–298. <https://doi.org/10.1134/S09665544112050052>].
- [35] *Захарян Е. М., Ма Г., Максимов А. Л., Караханов Э. А., Воронина З. Д.* Катализаторы гидрирования фенола и дигидроксibenзолов на основе полиамидоаминных (ПАМАМ) дендримеров и наночастиц родия // *Нефтехимия.* 2014. Т. 54. № 6. С. 422–429. <https://doi.org/10.7868/S0028242114060112> [*Zakharyan E. M., Ma G., Maksimov A. L., Karakhanov E. A., Voronina Z. D.* Phenol and dihydroxybenzene hydrogenation catalysts based on polyamide dendrimers and rhodium species // *Petrol. Chem.* 2014. V. 54. N 6. P. 412–419. <https://doi.org/10.1134/S0965544114060115>].
- [36] *Karakhanov E. A., Maximov A. L., Zakharian E. M., Kardasheva Y. S., Savilov S. V., Truhmanova N. I., Ivanov A. O., Vinokurov V. A.* Palladium nanoparticles encapsulated in a dendrimer networks as catalysts for the hydrogenation on unsaturated hydrocarbons // *J. Mol. Catal. A: Chemical.* 2015. V. 397. P. 1–18. <http://dx.doi.org/10.1016/j.molcata.2014.10.018>
- [37] *Karakhanov E. A., Maximov A. L., Zakharian E. M., Zolotukhina A. V., Ivanov A. O.* Palladium nanoparticles on dendrimer-containing supports as catalysts for hydrogenation of unsaturated hydrocarbons // *Mol. Catal.* 2017. V. 440. P. 107–119. <http://dx.doi.org/10.1016/j.mcat.2017.07.011>